



**277395**

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS ORGANICOS DE FOSFORO QUE CONTIENEN HALÓGENO", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

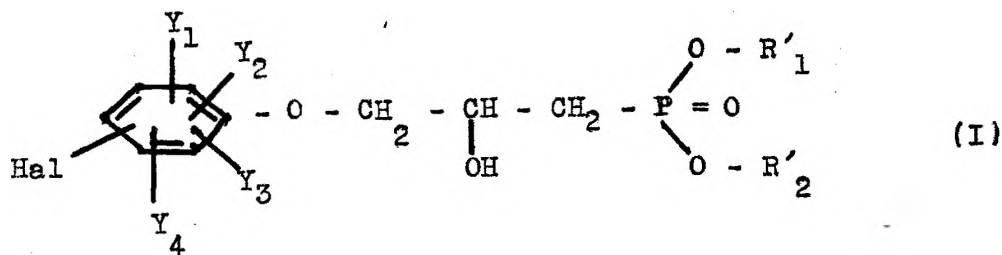
MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención son nuevos compuestos orgánicos de fósforo que contienen halógeno, apropiados como agentes de modificación para resinas epóxicas, así como para la composición de resinas poliéster ignífugas, de la fórmula general

5.



277395



en la que

10.

Hal significa un átomo de halógeno, en particular cloro o bromo,

$\text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{Y}_3,$  e  $\text{Y}_4$  significan cada una un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, en particular cloro o bromo, o un radical alquilo inferior, con 1-4 átomos de carbono.

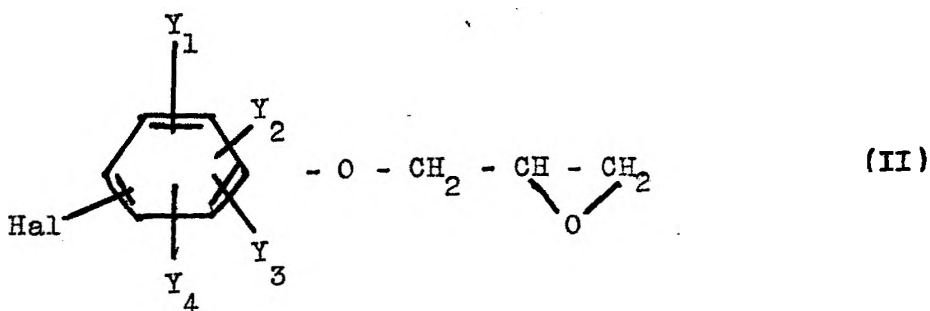
15.

$\text{R}'_1$  y  $\text{R}'_2$  significan cada uno un radical alquilo, alquilenos o halógenoalquílicos con 1-4 átomos de carbono.

20.

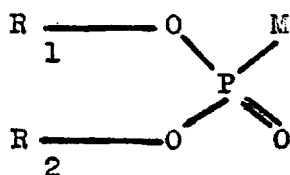
Los compuestos de fósforo de la fórmula (I) pueden prepararse, mediante reacción bajo calentamiento de un éter glicidílico de la fórmula general

25.



30.

con un diéster del ácido fosforoso o bien su sal alcalina de la fórmula



277395

(III)

5.

en las que

Hal significa un átomo de halógeno, en particular cloro o bromo,

10.

$Y_1, Y_2, Y_3$  e  $Y_4$  significa cada una un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, en particular cloro o bromo o un radical alquilo inferior con 1-4 átomos de carbono.

15.

$R_1$  y  $R_2$  significan cada una un radical alquílico inferior, alquileo o halógeno alquílico con 1-4 átomos de carbono, y

M significa un átomo de hidrógeno o un catión alcalinometálico.

20.

Como diester del ácido forforoso o bien sus sales alcalinas, que pueden servir como materias de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención, merecen mencionarse por ejemplo: fosfito dimetílico, fosfito dietílico, fosfito dipropílico, fosfito dibutílico, fosfito dialílico, fosfito di-(2-cloroetílico), así como sus sales sódicas.

25.

Los éteres glicídílicos que se emplean como materias de partida en el procedimiento de acuerdo con la invención, se derivan de monofenoles halogenados, como o, m, p-clorofenol, o, m, p-bromofenol, monoclorocresoles, monobromocresoles, monocloroxilenoles, monobromoxilenoles y sobre todo de fenoles muy halogenados, como 2,4-diclorofenoles, 2,4-dibromo-

30.



277395

fenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,4,6-tribromofenol, tetraclorofenol, tetrabromofenol o pentaclorofenol. Como representantes típicos merecen mencionarse: éter 2,4-dibromofenilglicídico, éter 2,4,6-tribromofenilglicídico, éter 2,4,6-triclorofenilglicídico, y éter pentaclorofenilglicídico.

5.

Para la preparación de los nuevos compuestos orgánicos de fósforo, se calientan los componentes de reacción a una temperatura más elevada, por ejemplo de 50 a 200° y preferentemente de unos 90° a 150°. También pueden utilizarse conjuntamente agentes de solución inertes como benceno, toluol, xilol, clorobenceno o bencina y trabajar eventualmente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno.

10.

Los nuevos compuestos orgánicos de fósforo representan agentes valiosos de modificación para resinas epóxicas.

15.

Las resinas epóxicas endurecidas con los agentes de endurecimiento habituales, como anhídridos de ácido policarboxílico o poliaminas, empleando también los compuestos de fósforo de acuerdo con la invención tienen la ventaja de resistencia contra las llamas, o bien de la reducción de la inflamabilidad, así como resistencias mecánicas de forma más elevada al calor según Martens (DIN).

20.

El objeto de la presente invención son, por esta razón también, mezclas endurecibles que contienen: (a) compuestos epóxidos con una equivalencia epóxida mayor que 1, (b) agentes de endurecimiento para compuestos poliepóxidos y (c) compuestos orgánicos de fósforo de la fórmula (1).

25.

Los compuestos epóxidos que contienen las mezclas endurecibles en conformidad con la invención, poseen una equivalencia epóxida mayor que 1, es decir que contienen, calculado sobre el peso molecular de promedio, n grupos epóxidos,

30.

277395



a cuyo efecto  $n$  es un número entero o fraccionado, mayor que 1.

Con los métodos habituales para la preparación de compuestos poliepóxidos, se obtienen en general, como es sabido, mezclas técnicas de compuestos con pesos moleculares que difieren entre sí, con lo cual las mezclas contienen además una

5. parte de compuestos, cuyos grupos epóxidos terminales han sido hidrolizados parcialmente. Por esta razón el valor analítico determinado para la equivalencia epóxida de tales mezclas técnicas no precisa ser un número entero de valor 2 por lo menos, pero debe ser en todo caso más elevado que 1,0.

10.

Como compuestos epóxidos de la clase definida más arriba entran en consideración por ejemplo:

Poliepoxidos alicíclicos, como

dióxido de vinilciclohexano,

15.

dióxido de limoneno,

dióxido de dicitlopentadieno,

éter etilenoglicol-bis(3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-il),

éter (3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-il)-glicidílico,

20.

polibutadienos epoxidados o copolimerizados del butadieno

con compuestos etilénicos insaturados, como

estireno o acetato de vinilo;

Compuesto con dos radicales epoxiciclohexílicos, como dietilenoglicol-bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato),

25.

bis-3,4-epoxiciclohexilmetilsuccinato,

3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexancarboxilato, y

3,4-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol.

Además entran en consideración ésteres poliglicidílicos, que son accesibles mediante reacción de un ácido di-

30.

277395



carboxílico con epíclorhidrina o diclorhidrina en presencia de alcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido succínico o ácido adipínico y en particular de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico o ácido tereftálico. Merecen mencionarse por ejemplo: adipinato diglicidílico y ftalato diglicidílico.

5.

Además entran en cuestión compuestos poliepóxidos básicos, que se obtienen mediante reacción de diaminas primarias o secundarias, alifáticas o aromáticas, como anilina, toluidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-di-(mono-metil-amino)-difenilmetano ó 4,4'-diaminodifenilsulfona con epíclorhidrina en presencia de alcali.

10.

Preferentemente, se emplean éteres poliglicidílicos que son accesibles mediante eterificación de un alcohol bivalente o bien polivalente o de un difenol o bien polifenol con epíclorhidrina o diclorhidrina en presencia de alcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentadiol, 1,6-hexandiol, 2,4,6-hexantriol, glicerina y especialmente de difenoles o bien polifenoles, como resorcina, pirocatequina, hidroquinona, 1,4-dihidroxinaftaleno, productos de condensación de fenol-formaldehído del tipo de los resoles o novolacas,

15.

20.

25.

bis [p-hidroxifenil]metano,  
bis [p-hidroxifenil] metilfenilmetano,  
bis [p-hidroxifenil] tolimetano,  
4,4'-dihidroxifenilo,  
bis [p-hidroxifenil] sulfona, y especialmente

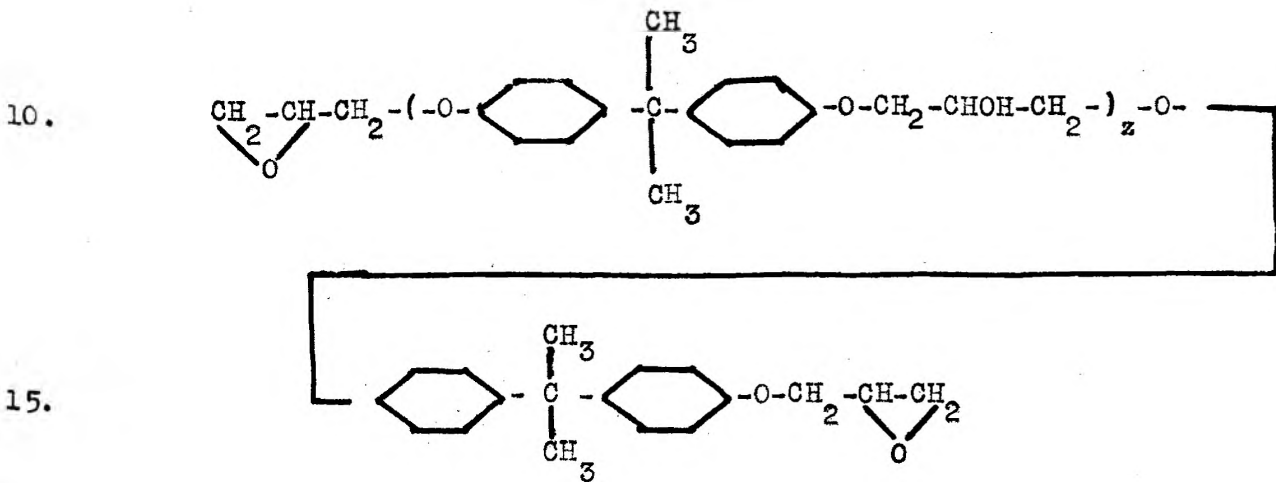
30.

bis [p-hidroxifenil] dimetilmetano.

277395



5. A temperatura ambiente, son especialmente apropiadas resinas epóxicas líquidas, por ejemplo las de bis-(p-hidro xifenil)-dimetilmetano (bisfenol A), que poseen un contenido epóxido de un 3,8 a 5,8 de equivalentes epóxidos por kg. Tales resinas epóxicas corresponden por ejemplo a la fórmula media



en la que

20. z significa un número entero o fraccionado pequeño con un valor de 0 a 2.

Además pueden utilizarse mezclas de dos o más de las resinas epóxicas arriba mencionadas.

25. Como endurecedores para los compuestos epóxicos arriba definidos entran en cuestión compuestos básicos o ácidos. Merecen mencionarse aminas o amidas, como aminas alifáticas o aromáticas, primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo:

mono-, di-, y tributilaminas,

30. p-fenilenodiamina,

bis-(p-aminofenil)-metano,



277395

- bis-(p-aminofenil)-sulfona,  
etilenodiamina,  
oxietiletilenodiamina,  
N, N-dietiletilenodiamina,  
5. tetra(oxietil)-dietilenotriamina,  
dietilenotriamina,  
trietilenotetramina,  
tetraetilenopentamina,  
N, N-dimetilpropilenodiamina,  
10. trimetilamina,  
dietilamina,  
trietanolamina,  
bases Mannich, como  
tris(dimetilaminometil)-fenol;  
15. piperidina,  
piperazina,  
guanidina, y  
derivados de guanidina, como  
fenildiguanidina,  
20. difenilguanidina;  
diciandiamida,  
resinas de urea-formaldehido,  
resinas de melamina-formaldehido,  
resinas de anilina-formaldehido,  
25. polímeros de aminoestiroles,  
poliamidas, por ejemplo las de poliaminas alifáticas y ácidos grasos insaturados di ó trimerizados, ("Versamid"),  
polisulfuros polímeros ("Thiokol"),  
isocianatos,  
isotiocianatos,  
30. ácido fosfórico;

277395



ácidos carboxílicos muy básicos y sus anhídridos, por ejemplo:

anhídrido ftálico,

anhídrido tetrahidroftálico,

5. anhídrido hexahidroftálico,

anhídrido metilendometiltetrahidroftálico,

anhídrido dodecenilsuccínico,

anhídrido hexacloroendometilente tetrahidroftálico,

anhídrido endometilente tetrahidroftálico,

10. anhídrido maleico,

anhídrido succínico,

anhídrido piromelítico, o sus mezclas,

fenoles polivalentes, por ejemplo:

resorcina,

15. hidroquinona,

quinona,

resinas de fenolaldehído,

resinas de fenolaldehído oleomodificadas;

productos de reacción de Al-alcoholados, o bien fenolados,

20. con compuestos de reacción tautómera del tipo del éster

acetoacético; catalizadores Friedel-Crafts, (por ejemplo,

$\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$  y sus complejos con

compuestos orgánicos, fluoboratos metálicos, como fluoboro-

rato de cinc; boroxinas, como trimetoxiboroxina.

25.

Eventualmente pueden emplearse acelerantes, como aminas terciarias, compuestos de amonio cuaternarios, quelatos metálicos o bases Lewis fuertes, por ejemplo alcoholatos alcalícos, además compuestos polihidroxílicos, como hexantriol, glicerina.

30.

La expresión "endurecer", como se emplea aquí,

277395



significa la transformación del compuesto epóxido en una resina no-soluble y no fusible.

5. Las mezclas endurecibles, de acuerdo con la invención, pueden contener además plastificantes adecuados, como ftalato dibutílico, ftalato dioctílico o fosfato tricresílico, agentes de dilución inertes o agentes de dilución llamados activos, en particular mono-epóxidos, por ejemplo anhídrido butilglicérico o anhídrido cresilglicérico.

10. Además pueden hacerse reaccionar las mezclas endurecibles, en conformidad con la invención, antes del endurecimiento en cualquier fase, con las otras adiciones habituales, como agentes de relleno, colorantes, pigmentos, materias que evitan las llamas, agentes de separación de forma etc. Como agentes de dilatación y carga, pueden emplearse por ejemplo: asfalto, betún, fibras de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolin, dolomita molida, anhídrido silícico coloidal con una superficie muy grande específica (AEROSIL) o polvo de metal como polvo de aluminio.

15. Las mezclas endurecibles de los compuestos poliepóxidos de los nuevos compuestos orgánicos de fósforo en un estado no relleno o relleno, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones pueden servir como resinas de laminación, pinturas, lacas, resinas de inmersión, resinas de colada, masas prensadas, masas para espatular y espesantes, 20. masas para cubrir suelos, masas para aislamiento, y masas aislantes para la industria eléctrica, colas y similares, 25. así como para la preparación de tales productos.

30. Los nuevos compuestos orgánicos de fósforo son muy adecuados como agentes de modificación o bien para la composición de nuevos poliésteres insaturados, que suministran en



277395

comparación con las conocidas resinas poliésteres insaturadas a la polimerización con monómeros, como estireol, cuerpos moldeados resistentes al fuego con una buena resistencia a las corrientes parásitas y poco color característico.

5.

Los nuevos poliésteres insaturados y que contienen fosforo, se obtienen, condensando ácidos di- o policarboxílicos insaturados (1), o bien sus derivados funcionales y/o sus mezclas con ácidos di ó policarboxílicos saturados (2), di ó polioles y (3) compuestos orgánicos de fósforo de la fórmula (1) en diferentes secciones bajo calentamiento.

10.

Como ácidos di- o policarboxílicos insaturados, de los cuales se derivan los nuevos poliésteres que contienen fósforo, merecen mencionarse:

15.

ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido tetrahidrofáltico, ácido acónítico, ácido hexaclorocendometilentetrahidrofáltico. Como derivados funcionales de estos ácidos entran en consideración los correspondientes haluros de ácido, ésteres de ácido y en particular anhídridos de ácido.

20.

Como ácidos di- o policarboxílicos saturados, o bien sus derivados, que también pueden emplearse eventualmente, merecen mencionarse por ejemplo:

25.

ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido pimélico, ácido suberínico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido hexahidrofáltico, ácido tri-carbalílico; además ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetraclorofáltico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido difenil-O,O'-dicarboxílico, éter etilenglicol-bis-(p-carboxifenilo), ácido piromelítico, así como los correspondientes haluros ácidos, ésteres de ácido y anhídridos

30.



277395

de ácido.

Como dioles o polioles, de los cuales se derivan los poliésteres que contienen fósforo, merecen mencionarse:

- glicol etilénico,
- 5. glicol dietilénico,
- glicol trietilénico,
- propilenglicol-1,2
- propilenglicol-1,3
- butandiol-1,4
- 10. 2-metilpentadiol-2,4
- pentadiol-1,5
- hexandiol-1,6;
- éter bis-beta-oxietílico de Bisphenol A  $\sqrt{2,2'}$ -bis-(p-oxifenil)-
- propano  $\sqrt{}$ o tetracloro-bisphenol A;
- 15. glicerina,
- diglicerina,
- trimetilolefano,
- trimetilolpropano,
- 1,2,4-butanotriol,
- 20. hexanotriol,
- pentacritrita.

La preparación de los poliésteres de acuerdo con la invención, se realiza de un modo conocido mediante calentamiento de los componentes de partida, eventualmente en presencia de catalizadores de esterificación, como ácido p-toluolsulfónico, con lo cual se elimina conveniente y constantemente el agua de reacción, que se forma durante la condensación, con ayuda de un disolvente que forma un azeotropo con el agua, como benceno, toluol, clorobenceno, etc.

- 30. La preparación puede realizarse también en dos fa-

277395



ses o varias fases, preparando en primer lugar un pre-condensado de poliéster conocido en una o varias fases mediante caldeo controlado de ácidos dicarboxílicos saturados y/o insaturados, o bien sus anhídridos con glicoles, y después se hace reaccionar el poliéster obtenido con los compuestos orgánicos de fósforo arriba mencionados.

5.

Los nuevos poliésteres insaturados pueden combinarse de un modo de por sí conocido con otros poliésteres insaturados y/o compuestos monómeros polimerizables, como por ejemplo ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, acrilnitrilo, ftalato dialílico o en particular estírol. Ventajosamente, puede adicionarse, por ejemplo 20%-40% de estírol, calculado sobre poliéster.

10.

Tales masas, que contienen, aparte de un catalizador de polimerización, preferentemente un peróxido orgánico, como por ejemplo peróxido de benzoilo, peróxido de di-ter-butilo, peróxido de laurilo, hidropéroxido de hidroxiciclohexilo, o especialmente peróxido de metiletilcetona, y eventualmente, como acelerantes, secantes metálicos como conaftenato; son especialmente apropiados como resinas de colada, resinas de laminación, masas prensadas, masas de espátular y materias de base de laca.

15.

20.

El endurecimiento de tales masas que contienen peróxido, puede efectuarse a temperatura ambiente, como también a temperatura más elevada. Naturalmente tales mezclas pueden contener también disolventes y/o adiciones que reaccionan modificando como plastificantes, sustancias resistentes a las llamas, agentes de separación, agentes de relleno orgánicos o inorgánicos o pigmentos.

25.

30.

Como se mencionó más arriba estos cuerpos de colada,



2773

revestimiento etc., preparados de este modo, tienen aparte de la característica de la resistencia contra las llamas, buena resistencia a corrientes parásitas.

5. Resultados similares se obtienen, partiendo de masas endurecibles, que contienen resinas poliésteres insaturadas habituales, y otros compuestos polimerizables, como estírol, catalizadores de polimerización, como peróxidos orgánicos, y además compuestos orgánicos de fósforo de la fórmula (1) como agentes de modificación.

10. En los siguientes ejemplos, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso; la relación de las partes en peso a las partes en volumen es la misma que entre el kilogramo y el litro; las temperaturas se indican en grados Celsius.

15.

EJEMPLO 1.

20. 323 partes de éter pentaclorofenilglicídico (contenido epóxido=2,75 de equivalente epóxido por kg.) y 115,5 partes de fosfito dimetílico se calientan bajo agitación y refrigeración por reflujo a 140-150°, durante 21 horas. La cocción de la mezcla de reacción se va extinguiendo en el curso de este tiempo en la masa, durante la adición de fosfito dimetílico. Una vez terminada la cocción totalmente, 25. desciende el contenido epóxido de la mezcla de reacción por debajo de 0,1 de equivalente epóxido por Kg. Se obtienen 432 partes de un producto de adición amarillo pálido casi sólido a temperatura ambiente, que consta de éster dimetílico, del ácido pentaclorofenoxi(1)-propanol(2)-fosfónico en 30. lo esencial.



277395

	<u>Análisis</u>	<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
	% Cl	40,99	41,03
5.	% P	7,16	7,14
	% H activo	0,23	0,21

E J E M P L O 2.

10. 162 partes de éster pentaclorofenilglicídico (contenido epóxido=2,75 de equivalente epóxido por kg), 81 partes de fosfito dialílico y 0,024 partes de hidroquinona se hacen reaccionar durante 33 horas a 150° como en el ejemplo 1 descrito. El contenido epóxido de la mezcla de reacción reaccionada asciende solo a 0,02 de equivalente epóxido por Kg. El producto altamente viscoso a 20°C, amarillo pálido obtenido en rendimiento practicamente cuantitativo consta en lo esencial de éster dialílico del ácido pentaclorofenoxi (1)-propanol-(2)-fosfónico.

20.

	<u>Análisis</u>	<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
	% Cl	36,58	37,53
	% P	6,39	6,45
25.	% H activo	0,207	0,22



EJEMPLO 3.

277395

5. 116 partes de éter tribromofenilglicidílico (contenido epóxido 2,36 de equivalente epóxido por Kg., punto de fusión 111°C.) y 48,6 partes de fosfito dialílico se hacen reaccionar durante 31 horas a 150°, como en el ejemplo 1 descrito; la mezcla de reacción reaccionada tiene un contenido epóxido de solo 0,05 de equivalente epóxido por kg. El producto de reacción obtenido en rendimiento prácticamente

10. cuantitativo presenta un líquido amarillo semi-viscoso, y consta en lo esencial de éster dimetilico del ácido tribromofenoxi (1)-propanol-(2)-fosfónico(3).

	<u>Análisis</u>	<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
15.	% Br	43,67	44,37
	% P	5,64	5,69
	H activo	0,182	0,20

20. EJEMPLO 4.

60 partes de eter 4-bromofenilglicidílico (punto de ebullición=0,6=152°C, contenido epóxido =4,4 de equivalente epóxido por kg), y 54,2 partes de fosfito di-(beta-cloroetilico) (punto de ebullición 0,3=111°C) se calientan 48 horas

25. a 140° y 16 horas a 160°. Después no queda epóxido prácticamente comprobable. Se obtiene el producto de adición en rendimiento prácticamente cuantitativo como aceite incoloro.

30.

277395



	<u>Análisis</u>	<u>Calculado para</u>	<u>Encontrado</u>
		$C_{13}H_{18}BrCl_2O_5P$ :	
5.	% C:	35,8	35,95
	% H;	4,16	4,22
	% H activo	0,23	0,21

E J E M P L O 5.

Una resina epóxida, fluida a temperatura ambiente, que se obtuvo según métodos conocidos mediante condensación alcalina de epiclorhidrina y bis(4-hidroxi)-fenil)dimetilmetano(bis fenol a), y que tiene un contenido epóxido de 5,2 de equivalente epóxido por Kg., se mezcla en cada caso con las dosis indicadas en la tabla I, de anhídrido ftálico, o trietilenotetramina como endurecedor, así como las dosis indicadas del producto de reacción (éster dimetílico del ácido pentaclorofenoxi-(1)propanol-(2)-fosfónico-(3)) obtenido en conformidad con el ejemplo 1. Las mezclas obtenidas se vierten en moldes de aluminio (20x44x130mm) y endurecen bajo las condiciones mencionadas en la tabla 1.



Tabla 1

277395

5.

10.

15.

Prue ba	Partes de peso				condiciones de endurecimiento	
	resina epóxida	anhidri- do ftálico	trieti- lenote- tramina	Producto de reac- ción se- gún el Ejemplo 1	Tempera- tura	Tiempo
1	144,0	112,0	-	-	140°	24h
2	144,0	112,0	-	44,0	140°	24 h
3	127,5	99,0	-	73,5	140°	24 h
4	107,0	83,0	-	110,0	140°	24 h
5	223,0	-	23,0	-	40°	24 h
6	223,0	-	23,0	44,0	40°	24 h



# 277395

Las propiedades de las fusiones obtenidas se representan en la siguiente tabla 2.

Prueba	Grado de combustibilidad (VDE)	Duración de la combustión (segundos)	Resistencia a la flexión (kg/mm <sup>2</sup> )	Resistencia a la flexión por choque (cmkg/cm <sup>2</sup> )	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) (°C)	% de absorción de agua (4 días 20°C).	Resistencia a corrientes parásitas (VDE 0303)	
5.								
10.	1	0	60	9,7	4,8	56	0,54	T 3
	2	1	2	12,4	5,5	93	0,20	T 5
	3	1	2	9,6	6,4	74	0,23	T 4
	4	1	0	10,0	5,7	61	0,33	T 2
	5	0	60	12,5	3,8	71	0,23	T 5
15.	6	1	3	6,7	4,6	89	0,33	T 5

E J E M P L O 6**277395**

5. 60 partes de una resina epóxida fluida a temperatura ambiente, que se preparó según métodos conocidos mediante condensación alcalina de epiliclorhidrina con bisfenol A, y que tiene un contenido epóxido de 5,2 de equivalente epóxido por kg., se mezcla con 40 partes de anhídrido ftálico y 20 partes de producto de reacción según el ejemplo 4. La mezcla obtenida se vierte en moldes de aluminio (20 x 44 x 130 mm) y endurece durante 24 horas a 140°. Se obtiene un
10. cuerpo de colada, duro, limpio, de color claro, con las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión	8,9 kg/mm <sup>2</sup>
Resistencia a la flexión por choque	6,2 omkg/cm <sup>2</sup>
Módulo E.	580 kg/mm <sup>2</sup>
15. Absorción de agua (1 hora/100°C).	0,52%
Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	66°C
Combustibilidad (VDE)	1 grado
Duración de la combustión	3 segundos

20. E J E M P L O 7

25. 74 partes de anhídrido ftálico, 98,0 partes de anhídrido maleico, 38,0 partes de propilenoglicol, 62,0 partes de etilenoglicol, 130,0 partes de producto de reacción de acuerdo con el ejemplo 1, 1,88 partes de ácido p-toluolsulfónico y 190,0 partes de toluol, se concentran azeotrópicamente durante 30 horas, y luego se filtra la solución en un vacío de 15 mm. Hg., y se asciende la temperatura interior a 150°. El poliéster insaturado así obtenido tiene un punto de reblandecimiento de 50° (método de medida: banco de

47739



calentado según Kofler) y un índice de acidez de 48 mg. KOH/g. Se diluye con 154 partes de estírol monómero y se estabiliza con 0,02 partes de hidroquinona. Se obtienen 514 partes de una solución de resina con una viscosidad de 6320 cP a 20° y un índice de color de 2 según Gardner y Holt. Pruebas de la solución de resina se mezclan con 0,4% de peróxido de metiletil cetona y 0,05% de una solución de naftenato de cobalto al 6% en acetato de butilo y se endurecen a temperatura ambiente. Se obtienen cuerpos de colada duros de color claro con las siguientes propiedades:

5.

10.

Combustibilidad (VDE)	Grado	1
Duración de la combustión		0 segundos
Estabilidad de forma caliente según Martens		51°C

15.

Resistencia a la flexión	6,1 kg/mm <sup>2</sup>
Resistencia a la flexión por choque	1,1 cmhg/cm <sup>2</sup>
Módulo E	535 kg/mm <sup>2</sup>
Resistencia a corrientes parásitas (VDE)	T 5

E J E M P L O 8

20.

141 partes de éster bis-propilenglicolisoftálico, 28,6 partes de anhídrido tetracloroftálico, 118 partes de anhídrido maleico, 61 partes de propilenglicol, 156 partes del producto de reacción según el ejemplo 1, 2,4 partes de ácido p-toluolsulfónico y 240 partes de toluol, se esterifican azeotrópicamente, como en el ejemplo 7 descrito. Se obtienen 466 partes de poliéster con el índice de acidez de 38 mg KOH/g.

25.

Esto se diluye con 200 partes de estírol y se estabiliza con 0,065 partes de hidroquinona. Se endurecen prue-

277395



bas de la solución de resina obtenida en forma análoga como en el ejemplo 7 descrito. Se obtienen cuerpos de colada con las siguientes propiedades:

	Combustibilidad (VDE)	Grados	1
5.	Duración de combustión		9 segundos
	Estabilidad de forma en caliente según Martens		61°C
	Resistencia a la flexión		6,3 kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a la flexión por choque		2,8 omkg/cm <sup>2</sup>
10.	Módulo E,		484 kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a las corrientes parasitas (VDE)		T 5

E J E M P L O 9

15. 196 partes de anhídrido maleico, 371 partes de anhídrido del ácido hexacloroendometilene tetrahidroftálico, 186 partes de glicol etilénico, 130 partes de producto de reacción según los ejemplos 1, 4, 15 partes de ácido p-toluidisulfónico, 415 partes de toluol se esterifican azeotrópicamente como en el ejemplo 7 descrito. Se obtienen 908 partes de poliéster (índice de acidez: 30 mg/KOH/g., punto de reblandecimiento: 58°). Esto se diluye con 388 partes de estírol y se estabiliza con 0,127 partes de hidroquinona. Se endurecen pruebas de la solución de resina en forma análoga como se describe en el ejemplo 7. Se obtienen cuerpos de colada con las siguientes propiedades:

25.	Combustibilidad (VDE)	Grados	1
	Duración de la combustión		0 segundos
	Estabilidad de forma en caliente según Martens		64°C



277395

	Resistencia a la flexión	7,2 kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a la flexión por choque	2,7 omkg/cm <sup>2</sup>
	Modulo E.	540 kg/mm <sup>2</sup>
5.	Resistencia a las corrientes parásitas (VDE)	T 1

E J E M P L O 10

10. Se prepara en forma conocida, mediante condensación de fusión entre 200 y 220°C, un poliéster de 6 moles de anhídrido maleico, 5 moles de ácido isoftálico, 1 mol de anhídrido ftálico y 13,2 moles de propilenoglicol. Este tiene un índice de acidez de 25 mg KOH/g., y un punto de reblandecimiento de 65°. 192 partes de este poliéster, 76 partes del producto de reacción según el ejemplo 2 (éster dialílico del ácido pentacloro-fenoxi(1)-propanol-(2)-fosfónico(3), 32 partes de estírol, 1,2 partes de peróxido de metiletilcetona, y 0,3 partes de una solución de naftenato de cobalto al 6% en acetato de butilo se mezclan, y vierten en moldes, se dejan gelatinar a temperatura ambiente, y se endurecen después 15 horas a 120°C.

20. Se obtienen cuerpos de colada con las siguientes propiedades:

	Combustibilidad (VDE)	Grados 1
	Duración de la combustión	10 segundos
25.	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens	49°C
	Resistencia a la flexión	8,3 kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a la flexión por choque	3,0 omkg/cm <sup>2</sup>
	Módulo E.	553 kg/mm <sup>2</sup>
30.	Resistencia a las corrientes parásitas (VDE)	T 4



# 277395

Para comparación se diluye el poliéster descrito anteriormente con tanto estirel, que resulta una solución al 70%. Si se endurece con pruebas de esta solución de resina en forma análoga al ejemplo 7, se obtienen cuerpos de colada, que son absolutamente inflamables.

5.

## E J E M P L O 11

231,5 partes del poliéster descrito en el ejemplo 10, 48,5 partes del producto de reacción según el ejemplo 3, (éster dimetílico de ácido tribromofenoxi(1)-propanol(2)-fosfónico), 20,0 partes de estirel, 1,2 partes de peróxido de metiletilcetona y 0,3 partes de una solución al 6% de nifanato de cobalto en acetato de butilo se mezclan y vierten en moldes, se deja gelatinar a temperatura ambiente y a continuación endurece 15 horas a 120°C.

15.

Se obtiene una colada con las siguientes propiedades:

Combustibilidad (VDE)	Grados 1
Duración de la combustión	3 segundos
20. Estabilidad de forma en caliente según Martens	45°C
Resistencia a la flexión	8,7 kg/mm <sup>2</sup>
Resistencia a la flexión por choque	3,3 emkg/cm <sup>2</sup>
Módulo E.	468 kg/mm <sup>2</sup>
25. Resistencia a corrientes parásitas (VDE)	T 5



REIVINDICACIONES

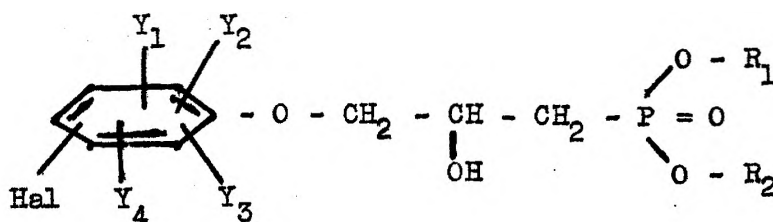
277395

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms.: 5779/61 del 17 de Mayo de 1961 y 4361/62 del 10 de Abril de 1962, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos orgánicos de fósforo que contienen halógeno, apropiados como agentes de modificación para resinas epóxicas y resinas de poliésteres, de la fórmula

10.



en la que

15.

Hal, significa un átomo de halógeno, especialmente cloro o bromo,

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> e Y<sub>4</sub> significan cada una, un átomo de hidrógeno un átomo de halógeno, especialmente cloro o bromo, o un radical alquilo inferior con 1-4 átomos de carbono,

20.

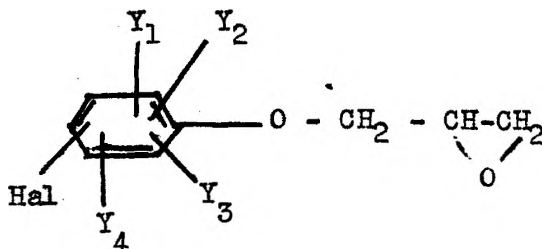
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan cada una radicales alquilo, alenilo o halogenoalquilo inferiores con 1 a 4 átomos de carbono,



277395

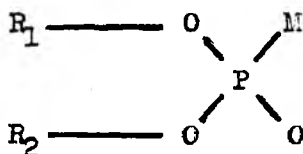
caracterizado, porque se hace reaccionar bajo calentamiento, un éter glicídico de la fórmula general

5.



con un diéster de ácido fosforoso o bien de sus sales alcalinas de la fórmula

10.



en las que

15.

Hal, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, tienen la misma significación anterior, y

M, significa un átomo de hidrógeno o un catión alcalino-metálico.

20.

2. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar éter glicídico de pentaclorofenilo con fosfito dimetílico.

25.

3. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar éter glicídico de pentaclorofenilo con fosfito dialílico.

277395



4. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos orgánicos de fósforo que contienen halógeno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 16 de Mayo de 1962

CIBA, S.A.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P.R.

