

308773

P.- 28.535

12 MAY. 1965

A790 63
U.S. 343.230 IJ(AMS)



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 30 de Enero de 1.965, con el número 308.773

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERA RETARDADORA DE LA INFLAMACION"

La presente invención se refiere a materiales orgánicos mejorados y, más en particular, trata de substancias altamente poliméricas, tales como las que se emplean en la fabricación de plásticos, como composiciones para moldeo, incluidos los polvos de moldeo, para colada y para extrusión, películas, hojas, fibras, esponjas (de flexibilidad y rigidez diversas), textiles, papeles, composiciones para revestimiento o recubrimiento, agentes de impregnación, cauchos, composiciones resinosas plastificadas, incluidas las composiciones plastificadas de poli

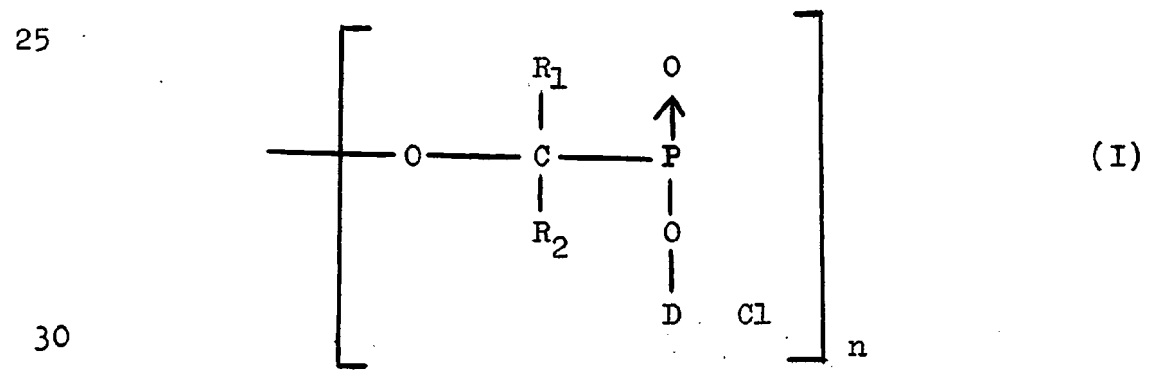
5

10

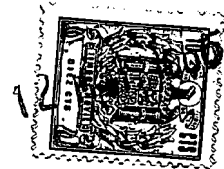


(cloruro de vinilo), etc. La invención proporciona composiciones poliméricas que tienen propiedades mejoradas, en particular un alto grado de resistencia a la combustión y propiedades auto-extintoras. El creciente uso y aplicación de los materiales plásticos y resinosos, y el descubrimiento continuo de nuevos de estos materiales, exige que estos materiales posean una resistencia a la combustión mejorada. De acuerdo con la invención, se proporciona una gran diversidad de materiales poliméricos, en particular plásticos que tienen propiedades retardadoras de la combustión. De acuerdo con esta invención, cualesquiera composiciones poliméricas pueden recibir propiedades mejoradas retardadoras de la combustión mediante el uso en combinación con los polímeros de fosfonato empleados. Así, la invención proporciona una composición orgánica, tal como un plástico, que tiene propiedades retardadoras de la combustión mejoradas en comparación con una composición similar sin el polímero de fosfonato utilizado aquí.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para preparar una composición polimérica retardadora de la combustión, caracterizado porque se incorpora a un material polimérico, o se mezcla con él, o se aplica sobre él como revestimiento, un polímero de fosfonato de la fórmula



302773

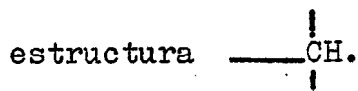


en la que

n es un entero de 2 a 10.000 aproximadamente,

D es un alcoholeno que tiene 2 ó 3 átomos de carbono, o un alcoholeno substituído por alcoholo en el que el alcoholeno contiene 2 ó 3 átomos de carbono y la substitución por alcoholo totaliza hasta 8 átomos de carbono, R₁ y R₂, tomados individualmente, contienen, cada uno de ellos, hasta 12 átomos de carbono y consisten en alcoholo, fenilo, fenilalcoholo, alcoholifenilo, alquenilo o alcocicarbonilo, y

R₁ y R₂, tomados colectivamente con el átomo de carbono al cual están unidos, forman un miembro que consiste en un anillo alifático saturado o monoinsaturado de 5 a 7 átomos de carbono, y uno de los R₁ y R₂ tiene la



Se prefiere que el número total de átomos de carbono de R₁ más R₂, no sea superior a 17. Se prefiere, también, que, por lo menos uno de los R₁ y R₂ representen alcoholo.

El alcoholifenilo que representan R₁ y R₂, puede consistir en uno o más sustituyentes alcoholo sobre el anillo fenílico, según se desee, en tanto se observe el contenido total de carbono. Además, cuando se emplea un anillo de fenilo en R₁ o R₂, éste puede contener substituyentes inertes, tales como cloro y similares. Esto está dentro del alcance de esta invención.

D representa un grupo alcoholeno de 2 a 3 átomos de carbono, o el grupo alcoholeno substituído por alcoholo en el que la porción alcoholeno contiene de 2 a 3 átomos

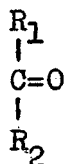


de carbono y los substituyentes alcohólicos totalizan hasta 8 átomos de carbono.

El símbolo n es un entero de 2 a 10.000 por lo menos, y, preferiblemente, de un valor tal que el peso molecular del polímero sea por lo menos 800 y, en particular, 800 hasta aproximadamente 100.000. El producto es utilizable como agente retardador de la combustión y de incombustibilización para diversos sistemas de polímeros. Generalmente, los polímeros de esta invención que tienen pesos moleculares de por lo menos aproximadamente 5.000 y hasta 65.000 y superiores, son utilizables, además, como productos retardadores de la combustión e incombustibles por sí mismos.

Los polímeros de fosfonato se preparan haciendo reaccionar, en un margen de aproximadamente -70°C hasta 100°C, preferiblemente -20°C hasta 60°C, dos componentes, una cetona enolizable con un clorofosfito cíclico. El reactivo constituido por la cetona enolizable, puede estar representado por la fórmula

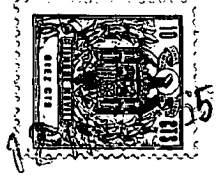
20



en la que R₂ tiene la estructura $\begin{array}{c} | \\ \text{---CH} \\ | \end{array}$ y R₁ y R₂ tienen el significado indicado en lo que antecede, aunque, realmente, cualquier cetona que se enolice se comportará satisfactoriamente en el procedimiento de la presente invención.

A los polímeros de adición se hace referencia en armonía con la definición dada en "Principles of Polymer

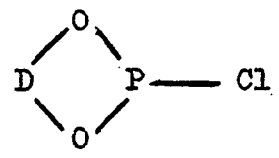
30



Chemistry", de Paul J. Flory, pág. 37 y siguientes, 1.953.

Las cetonas reaccionantes incluyen, típicamente, acetona, butanona, hexanona, heptanona, octanona, dodecanona, octadecanona, ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona, acetofenona, acetoclorofenona, fenilpropanona, clorofenilpentanona, fenilpentanona, difenilhexanona, feniloctanona, fenildodecanona, pentenona, hexenona, dodecenona, ciclopentenona, ciclohexenona, propenilpropanona, butenilpropanona, hexenilhexanona, octenilbutanona, metoxicarbonilpropanona, etoxicarbonilpropanona, metoxicarbonilbutanona, butoxicarbonilbutanona, hexoxicarbonilpentanona, octoxicarbonil octanona, metoxicarbonil pentenanona, pentoxicarbonil octenona y octoxicarbonil heptenona. Estas cetonas pueden ser utilizadas en cualquiera de sus formas isoméricas en tanto concuerden con la estructura enolizable presentada en lo que antecede. Generalmente, solamente se utilizará una cetona en cualquier reacción, pero es posible emplear mezclas de cetonas, si se desea. Tales mezclas están dentro de la gama de esta invención.

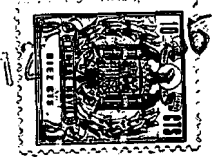
El clorofosfito reaccionante puede estar representado por la fórmula:



25

en la que D tiene el significado previamente indicado. Realizaciones típicas del halofosfito reaccionante incluyen clorofosfito de etileno, clorofosfito de propileno, clorofosfito de trimetileno, clorofosfito de dimetiletile

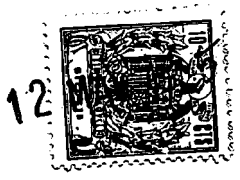
30



no, clorofosfito de propiletileno, clorofosfito de dibuti
letileno, clorofosfito de dimetilpropileno, clorofosfito
de butilpropileno, clorofosfito de butiltrimetileno y clo
rofosfito de dietiltrimetileno.

5 Los polímeros de fosfonato utilizados aquí son
descritos, además, en una solicitud de patente N^o. 308.763
presentada en la misma fecha que ésta por los mismos soli
citantes.

De los numerosos polímeros a los que se pueden
10 comunicar propiedades de resistencia a la combustión de
acuerdo con esta invención, mediante el uso de los políme
ros de fosfonato arriba descritos, se pueden mencionar
los siguientes: caucho natural, polímeros que tienen insa
turación etilénica, polímeros de compuestos de vinilo y
15 de vinilidenos, tales como los alquenos poliméricos, (por
ejemplo, polietileno, polipropileno y otros), compuestos
de acrililo y alcoholacrililo polimerizados (tales como
ácidos acrílico, cloroacrílico y metacrílico), esterés,
nitrilos y amidas y similares, los halogenuros olefínicos,
20 los halogenuros de vinilo y vinilideno (tales como cloru
ro de vinilo y fluoruro de vinilo), los carboxilatos de
vinilo (tales como acetato de vinilo), las N-vinil-imidas
(tales como N-vinil-ftalmidas), las N-vinil lactamas (ta
les como N-vinilcaprolactamas), los compuestos de hidrocar
25 buros aromáticos vinílicos (tales como estireno), los éte
res vinílicos (tales como el éter etil vinílico), los com
puestos heterocíclicos substituídos por vinilo (tales co
mo vinilpiridina), y las cetonas vinílicas o vinilidénica
30 ilustrativos incluyen los polímeros de compuestos que tie



nen el grupo etilénico $>C=C<$, los homopolímeros, los copolímeros y terpolímeros de los ácidos alfa, beta-olefínico-dicarboxílicos y los derivados de los mismos (tales como los anhídridos, ester^os, amid^{as}, nitrilos e imid^{as}).

5 También son utilizables los polímeros y copolímeros de ester^os cíclicos no saturados del ácido carbóni^{co} (por ejemplo, el carbonato de vinileno homopolim^{érico} o los copolímeros de carbonato de vinileno con compuest^{os} etilénicos tales como etileno o cloruro de vinilo), e los ester^os del ácido metacrílico o acrílico. Otros polímer^{os} incluyen los de compuestos polimerizables que tienen una pluralidad de dobles enlaces, por ejemplo, un polimeriz^{ado} de dieno conjugado, cauchoide, tal como el 1,3-butadi^{eno} no homopolimerizado, 2-clorobutadieno o isopreno y los co polímeros o terpolímeros lineales (tales como copolímero de butadieno-acrilonitrilo, copolímero de isobutireno-butadieno (caucho butilo)), el copolímero de butadieno-est^{ire}no, los ester^os de alcoholes olefínicos con ácidos dicarboxílicos o con ácidos monocarboxílicos olefínicos (tales como adipato de dialilo, succinato de divinilo), así como los materiales poliméricos reticulados, tales como el copolímero de metacrilato de metilo y metacrilato de dialilo o el terpolímero de butadieno, estireno y divinilbence^{no}.

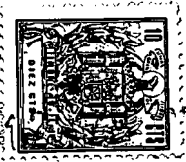
25 Otros polímeros que se pueden hacer retardadores de la combustión de acuerdo con esta invención, son las resinas del tipo de poliéster. Las resinas de poliéster con las que son utilizables los compuestos de fósforo presentes, son tanto los poliesteres lineales que se obtienen por reacción de uno o más alcoholes polivalentes

30

308773



con uno o más compuestos de ácidos policarboxílicos alfa, beta-insaturados, o las resinas de poliéster reticuladas que se obtienen por reacción de un poliéster lineal con un compuesto que contiene un grupo $\text{>CH}_2=\text{C}<$. Cualquiera poliéster puede hacerse retardador de la combustión de acuerdo con esta invención. Son típicos los de alcoholes polivalentes y ácidos policarboxílicos o sus equivalentes correspondientes. Los alcoholes típicos son el etilén glicol, el dietilén glicol, el propilén glicol, el trimetilén glicol, el trimetilolpropano, el trimetiloletano, el 1,4-butanodiol, el 4,4'-isopropilidenodifenol, el 4,4'-isopropilidenodidiciclohexanol, la hidroquinona, el 1,2-dihidro xinaftaleno, el 4,4'-dihidroxibifenilo, el 4,4'-(2-butilideno)-di-m-cresol, la glicerina, la pentaeritrita, la mannita, el hexametilén glicol, el estirén glicol, el 2-etilhexanodiol-1,3, el 2-metilpentanodiol-2,4 y similares. Los componentes ácidos típicos del poliéster son los ácidos alfa, beta-insaturados o los anhídridos o halogenuros de acilo de los mismos, tales como el ácido maléico, anhídrido maléico, cloruro de maleílo, ácido fumárico, ácido itacónico, cloruro de itaconoílo, ácido mesacónico, ácido citracónico, etc.; los ácidos alcanodicarboxílicos, los anhídridos o halogenuros de acilo de los mismos, tales como el ácido oxálico o malónico o sus anhídridos o halogenuros de acilo, el ácido succínico o su anhídrido o halogenuro; el ácido adípico o su halogenuro de acilo o anhídrido, y los ácidos cicloparafindicarboxílicos, tales como el ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico o su anhídrido o su halogenuro de acilo. Asimismo, pueden ser utilizados los polioxialcoholenglicoles o politicoalcoholenglicoles.



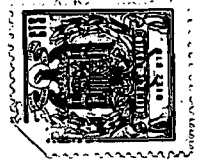
Los componentes de reticulación de la presente resina de poliéster modificada pueden ser cualquier compuesto que contenga el grupo $CH_2=C<$. Ente los numerosos compuestos que se emplean para esta finalidad pueden ser mencionados el estireno, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, isopropenilmetil cetonas, isobutileno, éter vinil isobutílico, N-vinilpirrol, acroleína, acetato de 3-butenilo, etc.

10 Una clase de plásticos muy interesantes y útiles que pueden hacerse retardadores de la combustión de acuerdo con esta invención, son los polímeros de condensación que incluyen las poliamidas, tales como las de los hidroxiacidos tales como los ácidos aminocarboxílicos, poliésteres, policarbamatos, poli(ftalatos de bisfenol), poli (piromelitimidas), poliformaldehidos, elastómeros, poliureas, poliuretanos, poliéteres, politioesteres, polisulfeno, poli(tetrasulfuro de etileno), polisiloxano y polianhidridos.

20 Entre éstos están los materiales plásticos de poliuretano. Estos pueden ser plásticos preparados en forma no celular o celular. Los poliisocianatos son productos de condensación de un diisocianato y un compuesto que tiene un peso molecular de por lo menos 500 y por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos, es decir átomos de hidrógeno determinables por el método de Zerewitinoff.

25 Los compuestos utilizables que contienen hidrógeno activo pueden ser poliesteres preparados a partir de ácidos policarboxílicos y alcoholes polivalentes, los esterres polialcohilénicos polivalentes que tengan por lo menos dos gru-

30



pos hidroxilo, los politioéter-glicoles, poliesteramidas, etc.

5 Los poliuretanos esponjosos de la presente invención, pueden tener cualquier grado de rigidez o flexibilidad, pudiendo ser rígidos, semirrígidos o flexibles. Se obtienen esponjas rígidas utilizando una gran proporción de poliéteres de cadena enteramente ramificada, preferiblemente de peso molecular medio bastante bajo, y polioles (alcoholes polivalentes). Las esponjas semirrígidas se obtienen utilizando una proporción de poliéter-glicoles y dioles lineales en la mezcla de reacción, mientras que las esponjas flexibles se obtienen utilizando una proporción aún mayor de reaccionantes lineales. Las esponjas semirrígidas y flexibles pueden ser obtenidas, también, utilizando poliéter polioles ramificados de peso molecular medio elevado. Además, se pueden emplear para la fabricación de las esponjas, diisocianatos, triisocianatos e isocianatos que tengan más de tres grupos isocianato.

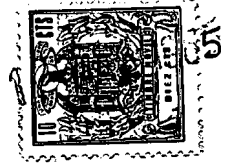
10

15

20 Los polímeros de fosfonato de la invención son muy adecuados para comunicar propiedades retardadoras de la combustión a hojas coladas de esteres acrilato y metacrilato. Por ejemplo, el polímero de fosfonato se añade a metacrilato de metilo monomérico o a un metacrilato de metilo siruposo prepolimerizado o a una solución de poli(metacrilato de metilo) en metacrilato de metilo, y se convierte en hojas. Las hojas tienen buenas propiedades ópticas, estabilidad dimensional, propiedades de resistencia a los agentes atmosféricos, y excelentes características como material no combustible. Asimismo, los polímeros de

25

30



fosfonato son utilizables en los productos preparados a partir de polvos de moldeo. Por ejemplo, el polímero de fosfonato se mezcla con monómero o con un metacrilato de metilo siruposo prepolimerizado o con una solución de poli (metacrilato de metilo) en metacrilato de metilo, y la mezcla se convierte en un polvo de moldeo que, cuando se moldea, proporciona productos con buenas propiedades físicas, incluidas características de material no combustible. Asimismo, se puede añadir un polvo del polímero a un polvo de moldeo habitual, y la mezcla puede ser mezclada en seco y extruída o moldeada para obtener productos con buenas propiedades físicas, incluidas las características no combustibles. De interés especial son, además, las resinas de poli(cloruro de vinilo), por ejemplo películas que están plastificadas con los plastificantes habituales y que llevan incorporado en ellas el polímero de fosfonato. Un plastificante habitual (por ejemplo di(ftalato de 2-etilhexilo)) o un plastificante de epóxido, cuando se anasa con poli(cloruro de vinilo) y el polímero de fosfonato, proporciona una composición plastificada con características no combustibles mejoradas. Los polímeros de polifosfonato comunican propiedades mejoradas retardadoras de la combustión a los recubrimientos. Por ejemplo, la incorporación del polímero de adición de fosfonato a la resina en una emulsión de copolímero del tipo de acrilato y metacrilato, proporcionó una película con características no combustibles mejoradas. Un recubrimiento del polímero de fosfonato aplicado a la madera hizo a la madera no combustible. La aplicación de los polímeros de fosfonato a fibras y a tejidos, tales como los de base de algodón, nylon,



poliacrilonitrilo, etc., mejoró la resistencia a la combustión de las fibras y tejidos. La aplicación de los polímeros de fosfonato al papel mejora las características retardadoras de la combustión del papel. Los polímeros son utilizables para otros recubrimientos, incluidas las pinturas, barnices, recubrimientos acrílicos en solución, y otras variedades de emulsiones, por ejemplo, las de tipo de emulsión derivadas de poli(acetato de vinilo), butadieno-estireno, etc.

5

10 Para la preparación de los plásticos retardadores de la combustión de la invención, los polímeros de fósforo pueden ser añadidos al plástico o incorporados a éste, en una diversidad de maneras. El polímero de fosfonato puede ser añadido a los reaccionantes iniciales de los monómeros formadores de polímero, de tal manera que el polímero resultante se prepara en presencia del polímero de fosfonato con o sin reacción con él. Por ejemplo, los polímeros de fosfonato pueden ser incorporados en emulsiones de los reaccionantes de las resinas en composiciones en masa; o, en el caso de los poliésteres, el polímero de fosfonato puede estar presente con el ácido dibásico y/o el alcohol iniciales y, seguidamente, se puede preparar el poliéster de acuerdo con los procedimientos conocidos. En el caso de los poliéteres, el polímero de fosfonato puede estar también presente inicialmente con el poliol y/o con los éteres polialcohilénicos y, seguidamente, se puede preparar el poliéter en presencia del polímero de fosfonato. Tanto el poliéster como el poliéter pueden ser esponjosos o pueden ser del tipo no celular.

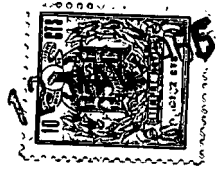
15

20

25

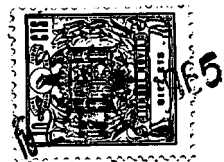
30 Otra manera de incorporar el polímero de fosfonato al tipo

308773



de plástico que ha de recibir las propiedades retardadoras de la combustión, es tener en solución el polímero de fosfonato e incorporar éste al poliéter o al poliéster. Seguidamente, puede éste ser curado o puede ser esponjado con un isocianato apropiado, para obtener materiales celulares retardadores de la combustión. Alternativamente, otra manera conveniente es tener una solución del polímero de fosfonato en un líquido que, después, es un reactivo para la fabricación del polímero. Así, por ejemplo, una solución del polímero de fosfonato en un alcohol apropiado puede ser añadida a un ácido dibásico para formar un poliéster. Todavía otra manera conveniente es tener el polímero de fosfonato como un sólido, por ejemplo, en forma de polvo, y añadir éste, disuelto o no disuelto, a un polímero líquido apropiado el cual puede hacerse rígido después, por ejemplo por curado, o en los casos apropiados se le puede dejar permanecer como tal. Otras maneras convenientes de incorporar el polímero de fosfonato al material polimérico que ha de recibir las propiedades retardadoras de la combustión, pueden ser ideadas fácilmente.

La cantidad de polímero de fosfonato que ha de ser incorporada o que ha de estar presente en el polímero, puede variar ampliamente. La cantidad mínima es la que disminuye la inflamabilidad del material plástico, de tal manera que el plástico resultante tiene propiedades retardadoras de la combustión en comparación con el plástico correspondiente sin el polímero de fosfonato. La cantidad de polímero de fosfonato que ha de ser incorporada depende, también, del grado de propiedades retardadoras de la combustión requerido. Las cantidades crecientes producen



unas propiedades crecientes retardadoras de la combustión, de tal manera que el plástico se vuelve extintor de llama (o autoextintor) y no combustible. En algunos casos, la cantidad requerida puede ser tan baja como de 0,1% ó de 1% en peso del polímero de fosfonato con relación al peso de polímero que ha de ser convertido en retardador de la combustión. Para fines prácticos, no es necesario, generalmente, tener más de un 30% en peso de polímero de fosfonato. Las cantidades prácticas están comprendidas en el margen de 10 a 20% de polímero de fosfonato con relación al polímero que ha de ser dotado de propiedades de resistencia a la combustión. Como la susceptibilidad a la combustión de los plásticos difiere de polímero a polímero, y como el grado de resistencia a la combustión que ha de ser comunicado al polímero, varía con la aplicación a que se destine el polímero, es evidente que la cantidad de polímero de fosfonato puede variar a lo largo de un amplio margen y que la cantidad óptima puede ser determinada con facilidad por un experto en la técnica.

20 Cuando se desean fabricar esponjas de la invención, tales como esponjas rígidas de poli(éter uretano), es corriente preparar un prepolímero o una mezcla de prepolímeros, que puede hacerse reaccionar, seguidamente, en presencia o ausencia del polímero de fosfonato, en presencia de un agente de hinchamiento con otros polímeros como agentes de reticulación. El prepolímero puede ser mezclado con diversos activadores tales como N,N,N,N-tetra-cis-(2-hidroxi-propil)etileno diamina, glicerina, emulsificantes y catalizadores, en presencia de una cantidad adecuada del agente espumante líquido. Se aplica calor y se de-



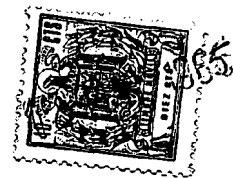
ja que la mezcla se esponjê hasta el grado deseado. Se con
tinúa el calentamiento cuando sea necesario hasta que se
completa el curado. El polímero curado puede ser también
envejecido después, si se desea. Este prepolímero puede
5 ser utilizado solo o puede ser mezclado con otros prepoli
meros, tales como un prepolímero de un triol y de un di
isocianato aromático.

Los productos esponjosos de la invención pueden
contener otros materiales que se utilizan en tales espon
10 jas, tales como agentes humectantes, emulsificantes, pig
mentos de color, colorantes, fungicidas, siliconas y simi
lares.

Los poliéteres celulares de la invención pueden
ser esponjados, utilizando agentes de hinchamiento líqui
15 dos productores de gas, insolubles, que se dispersan en
forma de finos glóbulos en el poliéter o en los otros
reaccionantes utilizados. Estos agentes de hinchamiento
estables e inertes son los alcanos y alquenos de bajo pe
so molecular, los alcanos de bajo peso molecular, substi
20 tuídos por halógeno, y otros materiales similares.

Las esponjas de la invención pueden ser prepa
radas, en otros aspectos, de acuerdo con métodos conoci
dos, tales como los descritos en las patentes de EE: UU.
números 3.072.582 y 3.073.788.

25 Las composiciones retardadoras de la combústión
de la invención, son utilizables en una gran diversidad
de aplicaciones, tales como en aplicaciones estructurales,
por ejemplo, como esponjas aislantes, en la fabricación
de fibras textiles, como bases de resina en la fabrica
30 ción de composiciones de revestimiento curables, y como



adhesivos de impregnación en la fabricación de estratificados de madera y de otros materiales fibrosos, para obtener estratificados con propiedades retardadoras de la combustión cuando se impregnan hojas de papel, tela o tejido de vidrio, con las resinas y se curan. Los tejidos textiles o los papeles a los que se aplican las mezclas líquidas de las resinas, mediante impregnación o pulverización, son dotados de propiedades retardadoras de la combustión.

10 Métodos de fabricación de esponjas flexibles.

La resina de poliéster se pesa en una lata de 235 cm³. Se añade a ésta la cantidad deseada de polímero de fosfonato. El catalizador, el emulsificante y el agua se añaden volumétricamente a la resina y se mezclan durante medio minuto, utilizando el mezclador automático. El isocianato se añade, seguidamente, y se mezcla durante 15 minutos adicionales. La mezcla se vierte rápidamente en un recipiente y se deja que esponje. La esponja se coloca en una estufa a 70°C, durante una hora, para que cure y, seguidamente, se retira del recipiente. Alternativamente, se pesan la cantidad deseada de resina de poliéster y de resina de polifosfato, el agente de hinchamiento y la mezcla catalítica, en una lata de 235 cm³. Seguidamente, se añade a la resina la cantidad deseada de mezcla de emulsificante e isocianato, se mezcla con un mezclador automático y se vierte en un recipiente apropiado, en el que se deja que esponje. La esponja se deja curar a la temperatura ambiente y, seguidamente, se ensaya.

308773



Procedimientos de ensayo

1. ASTM D-1692
2. Resistencia a la compresión - en kg/cm² para un 10%
ASTM D-1621-59 T modificado
Se usa una superficie de muestra de 6,5 cm²
3. Probetas para ensayos de tracción.

5

10

15

Se cortaron cinco probetas para ensayos de tracción, en forma de halterio o pesas de gimnasia, de planchas de esponja de aproximadamente 13 mm. Se midió el espesor de la probeta y se indicaron marcas de referencia de 25,4 mm. Las probetas en forma de halterio se sometieron a ensayos de tracción, utilizando una máquina Instron con una velocidad de la traviesa móvil de 1,27 mm por minuto. Se calculó la resistencia a la tracción y se tomó el alargamiento como el tanto por ciento de aumento de la longitud de la marca de referencia original de 25,4 mm en el momento de la rotura. Envejecimiento por calor: % $\delta V =$ Después de 24 horas a 110°C, 121°C, 129°C y 140°C.

20

25

Se midió la altura inicial y el diámetro medio inicial de dos tacos de esponja de forma cilíndrica, de un volumen de aproximadamente 16,5 cm³. Estos tacos de esponja fueron colocados, seguidamente, en una estufa con circulación de aire a cada una de las temperaturas siguientes, durante 24 horas: 110°C, 121°C, 129°C y 140°C. Los tacos de esponja se retiraron seguidamente de la estufa, y se dejaron permanecer a la temperatura ambiente (25°C) durante una hora, antes de determinar la altura final y el diámetro medio final.

30

El porcentaje de variación de volumen desde el



volumen inicial fue registrado como (+) para un aumento y (-) para una disminución de volumen. Envejecimiento por la humedad: % δV a 70°C y a una humedad relativa del 100% al cabo de 4, 7 y 14 días.

5 Dos tacos de esponja de forma cilíndrica, de un volumen aproximado de 16,5 cm³, fueron sometidos a mediciones para determinar su calor inicial y su diámetro medio inicial. Seguidamente, se colocaron estos tacos de esponja en un humidificador de vidrio (que había sido acondicionado previamente a 70°C y a una humedad relativa del 100%, durante 24 horas) y se dejaron permanecer a 70°C y a una humedad relativa del 100% durante 14 días. Los tacos de esponja fueron sacados del humidificador al cabo de 4, 7 y 14 días, y se dejaron permanecer a la temperatura ambiente (25°C) durante una hora antes de determinar el calor y el diámetro medio.

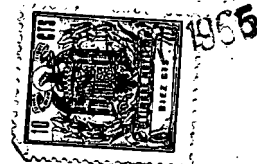
10 Inmediatamente después de completar la determinación del calor y el diámetro, se devolvieron las muestras de 4 y 7 días al humidificador a 70°C y a una humedad relativa del 100%.

20 Porcentaje de variación: El porcentaje de variación en volumen desde el volumen inicial, fue registrado como (+) para un aumento y (-) para una disminución de volumen.

25 Densidad: Cuatro tacos de esponja de 16,4 cm³ fueron pesados, calculándose el peso medio en gramos. La densidad en g/cm³ fue obtenida multiplicando por el factor 0,061.

Tratamiento con vapor de agua: ASTM D-1564 y tratamiento ácido y cáustico:

30 Una cápsula Pyrex de 152,5 x 254 mm se llena hasta un nivel de 25,4 mm bien sea con HCl al 10% o con

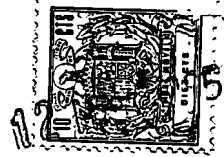


NaOH al 10%. Una muestra de esponja (de 51 x 152,5 x 12,7 mm) se exprime varias veces mientras se sumerge en la solución y, seguidamente, se deja estar en la solución durante 45 minutos y se saca, se lava en agua clara y se seca durante una hora a 90°C en una estufa con circulación de aire. Las muestras se dejan permanecer a la temperatura ambiente durante 22-1/2 horas antes del ensayo. Su evaluación se registra en la Tabla III.

Los siguientes ejemplos de esta invención no son limitativos. Todas las partes están en peso.

Ejemplo 1

Una solución de 1487 partes de clorofosfito de etileno en 2000 partes de dicloruro de metileno, se carga en un recipiente de 5 litros equipado con un agitador, termómetro, condensador de reflujo y medios para el mantenimiento de una atmósfera de nitrógeno en el recipiente. Durante un período de una hora se añaden gradualmente a esta solución un total de 852 partes de acetona, a las que han sido añadidas dos partes de agua. Se observa una reacción exotérmica moderada durante un período de tres horas después de completada la adición de la acetona. Esta se controla en el punto de reflujo o ligeramente por debajo de éste, mediante enfriamiento ocasional. Cuando no se observa ningún signo más de reacción exotérmica, se calienta la solución a reflujo y se agita. Se observa un espesamiento progresivo en la solución que permanece completamente transparente e incolora en todo momento. Se aísla una muestra del polímero final por evaporación de una parte de la solución hasta sequedad. El polímero sólido



do se pulveriza y se mantiene después bajo un vacío inferior a 1 mm durante 20 horas, para asegurar la eliminación de los materiales volátiles. Se encuentra que la muestra de producto así aislado tiene un peso molecular número medio de 12.000.

5

Se repite la reacción anterior a excepción de que las 19 horas de reacción iniciales se efectúan a 0° - 20°C en lugar de a reflujo. El producto tiene un peso molecular número medio de 18.000.

10

Ejemplo 2

Se preparó un polifosfonato con la unidad recurrente $\left[\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl})\text{-OC}(\text{CH}_3) \right]_n$ por reacción de clorofosfito de etileno con acetona, en solución en dicloruro de metileno, de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. Este tenía un índice de acidez de 3,1 y un peso molecular de 4100 y consistía en un 57 por ciento de sólidos de polímero en dicloruro de metileno. Una mezcla de 100 partes de un poliéter, un poliol de base de sacarosa de tipo comercial con un índice de hidroxilo de 443 y una viscosidad de 300.000 centipoises a 25°C, y 31,6 partes de la solución de polifosfonato anterior (que contiene 18,0 partes de sólidos de polifosfonato), se agitó y calentó a 95°C mientras se eliminaba el dicloruro de metileno por destilación primero bajo una presión ligeramente reducida y, después, a una presión inferior a 1 mm. El residuo se enfrió hasta 25°C y se añadieron 40,4 partes de monofluorotriclorometano y 1,3 partes de trietilenodiamina, y se mezclaron con agitación para obtener una solución homogénea. Se añadieron, agitando, un emulsificante

15

20

25

30



de silicona (2,6 partes) y 106,6 partes de isocianato de polimetileno polifenilo, vertiéndose la mezcla en un recipiente de 0,95 litros y dejándola esponjar. Las esponjas se dejaron permanecer sin perturbación durante 24 horas antes del ensayo.

Ejemplo 3

Se preparó una formulación similar a la del Ejemplo 2, que contenía 12 partes del polifosfonato en lugar de 18 partes.

Ejemplo 4

Se preparó una formulación similar a la del Ejemplo 2, que estaba exenta de polifosfonato. Esta composición sirve como control.

Ejemplo 5

Se preparó una formulación similar a la del Ejemplo 2, que contenía 27,2 partes de un poliol comercial que contenía fósforo, con un índice de hidroxilo de 212 y un 11,2% de fósforo en lugar del polifosfonato.

Ejemplo 6

Se preparó una formulación similar a la del Ejemplo 5, que contenía 18,4 partes del mismo poliol en lugar de 27,2 partes.

Ejemplo 7

Se preparó una formulación similar a la del Ejemplo 2, en la que se utilizó un polifosfonato de peso



molecular más elevado (peso molecular de 10.400), preparado a partir de clorofosfito de etileno y acetona.

SECRET

308773

T A B L A I

Datos de composición y evaluación de las esponjas

<u>Esponja procedente del Ejemplo N°</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
<u>Composición de la esponja</u>						
Poliéter	100	100	100	100	100	100
Policl fosforado	--	--	--	27,2	18,4	--
Polifosfonato	18	12	Ninguno	--	--	18
Monofluorotriclorometano	40,4	40,4	40,4	37,6	35,6	40,4
Trietilenodiamina	1,3	1,2	1,3	1,21	1,16	1,3
Isocianato de polifenilo	106,6	106,6	106,6	120,8	116,2	106,2
Emulsificante de silicona	2,6	2,6	2,6	2,4	2,4	2,6
<u>Propiedades de la esponja</u>						
Densidad, g/cm ³	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
Resistencia a la compresión, 10%, kg/cm ²	1,24	1,00	1,00	1,61	1,71	1,46
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,66	1,97	1,28	2,41	1,78	1,12
% de alargamiento	5,37	6,55	5,00	5,45	4,17	3,36
Inflamabilidad (ASTM D-1692)	no combustible	auto-extintora (13 seg.)(1/2)	combustible	auto-extinto- ra (7 seg. ml)	auto-extinto- tora (11 seg.)	no combustible
% de P (exclusivo de capacidad de hinchamiento)	1,34	0,91	0	1,2	0,85	1,34

308773





Estos datos muestran que las esponjas que contienen 18 partes de polifosfonato son autoextintoras o no combustibles, mientras que la esponja del Ejemplo 4 es consumida por el fuego. Asimismo, las esponjas de la invención son superiores en cuanto a propiedades no combustibles, a las que contienen 18,4 partes del poliol fosforado. La esponja que contiene plifosfonato se clasifica como no combustible, mientras que la esponja que contiene poliol fue clasificada como auto-extintora.

Ejemplo 8

Se preparó una formulación similar a la del Ejemplo 2, que contenía 100 partes de otro poliol de base de sacarosa con un índice de hidroxilo de 410 y una viscosidad de 80.000 centipoises a 25°C.

Ejemplo 9

Se preparó una formulación similar a la del Ejemplo 8, que contenía 37 partes de un poliol comercial que contenía fósforo, en lugar de las 18 partes del polifosfonato.

Ejemplo 10

Se preparó una formulación similar a la del Ejemplo 8, que estaba exenta de polifosfonato. Esta formulación sirvió como control.

Ejemplo 11

Se preparó una esponja a partir de un poliéster policlorado de ácido endometileno ftálico, un componente



resinoso comercial resistente a la combustión.

Los resultados de este ensayo sobre estas espon
jas se muestran en la Tabla II.

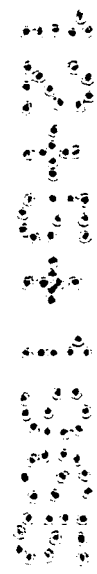
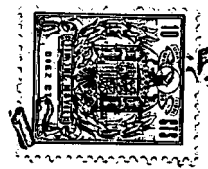


308773

TABLA II

Datos de composición y evaluación sobre ciertas esponjas

<u>Esponja procedente del Ejemplo N°</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
<u>Composición de la esponja</u>				
Poliéter	100	100	100	--
Polifosfonato	18	--	--	--
Poliol fosforado	--	37	--	--
Un poliéster policlorado	--	--	--	100
Monofluorotriclorometano	40,4	47,2	35,5	17,5
Trietilenodiamina	1,3	1,3	1,3	--
Isocianato de polifenilo	98,4	117,7	98,4	--
Diisocianato de tolueno	--	--	--	70,0
Emulsificante de silicona	2,6	2,6	2,6	0,35
<u>Propiedades de la esponja</u>				
Densidad, g/cm ³	0,02	0,03	0,03	0,04
Resistencia a la compresión, 10% kg/cm ²	1,00	1,20	1,48	2,45



308773

TABLA II (Continuación)

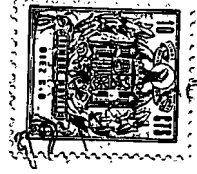
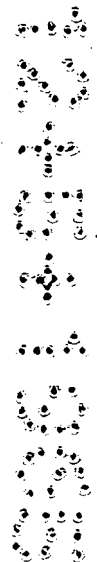
Esonja procedente del Ejemplo N°	8	8	10	11
<u>Envejecimiento por calor, %δV después de 24 horas a</u>				
110°C	+0,6	+7,8	+1,4	+3,0
121°C	+0,8	+16,6	+5,0	+13,0
129°C	-1,1	+4,0	+5,7	+21,5
140°C	-3,6	-7,5	+14,6	+32,3
<u>Envejecimiento por la humedad, %δV a 70°C</u>				
4 días	+5,9	+20,5	+11,0	+8,3
7 días	+5,9	+18,3	+12,5	+12,5
14 días	-0,6	+11,0	+9,5	+9,3

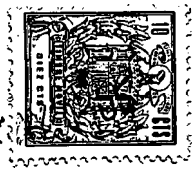
Propiedades de inflamabilidad

ASTM D-1692

no combustible no combustible combustible no combustible

308775





121

Estos datos muestran las características no combustibles de las esponjas de la invención. Muestran, también, que los polímeros esponjosos que contienen fosfonato, tienen una estabilidad dimensional mayor que las esponjas ordinarias, incluidas aquéllas que tienen aditivos habituales anti-combustibles. Con relación a la cantidad de fósforo por cada 100 partes de resina de poliéster (3,02 para el Ejemplo 8 y 4,1 para el Ejemplo 9), los fosfonatos de la invención tienen una mayor eficacia para comunicar propiedades de retardo de la combustión y de extinción de la combustión, así como propiedades no combustibles, que los materiales convencionales.

Ejemplo 12

Una esponja preparada de manera similar a la del Ejemplo 2, utilizando un producto de adición de óxido de propileno y pentaeritrita con un índice de hidroxilo de 450, no es combustible. Con 10 partes de polifosfonato la inflamabilidad del producto mejora en comparación con la del control.

Ejemplo 13

Se preparó un polifosfonato con la unidad recurrente $-\text{[P(O)-(OCH}_2\text{CH}_2\text{-Cl)OC(CH}_3\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)]-}$ por reacción de clorofosfito de etileno con metil etil cetona, de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. Una esponja preparada de manera similar a la del Ejemplo 2, utilizando este polifosfonato, no es combustible.

308773



Ejemplo 14

5 Se preparó un polifosfonato con la unidad recu-
rrente $-\left[\text{P}(\text{O})-(\text{OC}_3\text{H}_6\text{Cl})-\text{OC}(\text{CH}_3)_2 \right]$ por reacción de 2-clo-
rofosfito de propileno con acetona de acuerdo con el méto-
do descrito en el Ejemplo 1. Una esponja preparada de ma-
nera similar a la del Ejemplo 2, utilizando este polifos-
fonato, no es combustible. Con cantidades menores la es-
ponja es auto-extintora.

Ejemplo 15

10

15 Se preparó un polifosfonato con la unidad recu-
rrente $-\left[\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{Cl})\text{OC}(\text{CH}_3)_2 \right]$ por reacción de 1,3-clo-
rofosfito de butileno con acetona de acuerdo con el méto-
do descrito en el Ejemplo 1. Una esponja preparada de ma-
nera similar a la del Ejemplo 2, utilizando este polifos-
fonato, no es combustible. Con cantidades menores, la es-
ponja es autoextintora.

Ejemplo 16

20

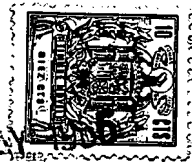
25 Se preparó un polifosfonato con la unidad recu-
rrente $-\left[\text{PO}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2)_5 \right]$ por reacción de clorofos-
fito de etileno con ciclohexanona de acuerdo con el méto-
do descrito en el Ejemplo 1. Una esponja preparada de ma-
nera similar a la del Ejemplo 2, utilizando este polifos-
fonato, no es combustible.

Ejemplo 17

30

Se preparó un polifosfonato con la unidad recu-
rrente $-\left[\text{P}(\text{O})-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{OC}(\text{CH}_3)_2 \right]$ por reacción de clo-
rofosfito de etileno con acetona de acuerdo con el método

308773



5 descrito en el Ejemplo 1. Tenía un índice de acidez de 10 y un peso molecular de 5.000 aproximadamente. Se preparó una solución de 11,2 partes de un poliéster adípico de dietilén glicol, con un índice de hidroxilo en el margen de 60 a 65, y se convirtió en esponja en una máquina de fabricación de esponjas, una combinación de este poliéster con 44,5 partes de diisocianato de tolueno, 1,4 partes de emulsificante (Emulphor EL-719), 1,8 partes de N-etilmorfolina y 3,6 partes de agua.

10 Las esponjas se dejaron permanecer sin perturbación durante 10 a 15 minutos, después de verterlas, y se colocaron, después, en una estufa con circulación de aire a 70°C, durante una hora, para completar el curado.

15 Ejemplo 18

Se preparó una formulación similar a la del Ejemplo 17, que estaba exenta de polifosfonato, para actuar como control. Los datos de evaluación de la esponja se encuentran en la Tabla III.

20 Ejemplo 19

25 Se preparó una formulación similar a la del Ejemplo 17, que contenía 9,6 partes de aditivo que contenía fósforo, en lugar del polifosfonato de esta invención. Los datos de evaluación sobre las esponjas se encuentran en la Tabla III.

308773

TABLA III

Datos de evaluación sobre esponjas flexibles

<u>Eponja procedente del Ejemplo N°</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>
Densidad, g/cm ³	0,03	0,03	0,04
Módulo de compresión, 25%, kg/cm ²	0,04	0,04	0,05
50%, kg/cm ²	0,08	0,08	0,08
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,72	1,92	1,55
Tanto por ciento de alargamiento	306	307	309
Resistencia al desgarre, kg/cm de anchura	0,70	0,63	0,71
Deformación por compresión, %	25	28	11
Recuento de las celdillas, promedio del número de celdillas/1 cm.	12,20	13,77	10,62

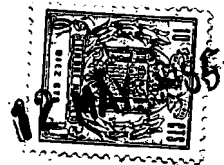
Propiedades de inflamabilidad

Clasificación (tiempo de combustión/seg.) cantidad quemada (1)

Normal	no combustible	combustible	auto-extintora
Después de tratamiento cáustico	auto-extintora (18) 1/2	combustible	auto-extintora (47) 2"
Después de tratamiento ácido	no combustible	auto-extintora	auto-extintora
Después de tratamiento con vapor de agua	no combustible	auto-extintora	auto-extintora



308773

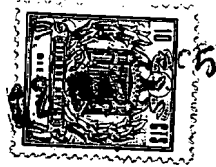


(1) Esponjas procedentes de los Ejemplos 17 y 19 contienen cantidades iguales (4 partes/cien partes/de elementos retardadores de la combustión de la resina activa).

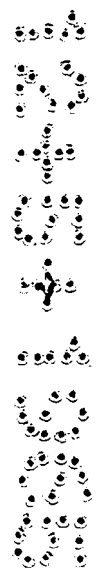
Las esponjas que contenían polifosfonato exhiben propiedades no combustibles mejoradas con respecto a las esponjas habituales. Estas son no combustibles, mientras que el material habitual es auto-extintor o combustible. Asimismo, las esponjas exhiben una variación de propiedades físicas mucho menor que las esponjas habituales y, además, la esponja que contiene polifosfonato tiene propiedades no combustibles superiores tanto antes como después del tratamiento con vapor de agua y con ácido o con cáustico.

Ejemplo 20

El polifosfonato descrito en el Ejemplo 9, fue comparado con una diversidad de aditivos comerciales reductores de la combustión, de la manera siguiente. La cantidad de aditivos indicada se mezcló con 100 partes de un poliéster adípico de dietilén glicol con un índice de hidroxilo en el margen de 60 a 65; seguidamente, se añadieron y mezclaron 1,8 partes de N-etil-morfolina y 1,4 partes de agua. Se añadió diisocianato de tolueno (44,5 partes) y la mezcla se agitó rápidamente y se vertió en un recipiente de 0,95 litros, y se dejó esponjar. Las esponjas se dejaron en reposo durante 10 minutos y, seguidamente, se colocaron en una estufa a 70°C, con circulación de aire, durante una hora, para completar el curado. Las esponjas se ensayaron para determinar su inflamabilidad por el método ASTM D-1692. El aditivo evaluado, la cantidad utili



zada por cada 100 partes de poliéster y la clasificación referente a la inflamabilidad, se relacionan en la Tabla IV.



308773

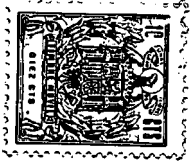
TABLA IV

Una comparación de las clasificaciones sobre inflamabilidad de las esponjas con diversos aditivos reductores de la combustión

<u>Aditivo</u>	<u>Partes de aditivo por 100 partes de poliéster</u>	<u>Clasificación según inflamabilidad</u>
Ninguno	---	Combustible
Polifosfonato	11,2	No combustible
Un polímero de fosfato policlorado de tipo comercial	12,0	Auto-extintora
Un polímero de fosfato policlorado de tipo comercial	18,0	Auto-extintora
Fosfato de tris-beta-cloroetilo	25,0	Auto-extintora
Fosfato de tris-2,3-dicloropropilo	21,0	Auto-extintora
Fosfato de tris-2,3-clorobromopropilo	18,0	Auto-extintora

308773





Estos datos muestran que el polifosfonato de esta invención es superior a los aditivos comerciales para comunicar características no combustibles a las esponjas.

5

Ejemplos 21 a 26

En las formulaciones y ensayos similares a los descritos en el Ejemplo 20, los siguientes fosfonatos utilizados en proporción de 25 partes/100 partes de poliéster, comunican características no combustibles a la esponja:

10

21. Un polifosfonato con la unidad recurrente $-\text{P}(\text{O})-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ preparado a partir de clorofosfito de etileno y metil etil cetona.

15

22. Un polifosfonato con la unidad recurrente $-\text{P}(\text{O})-(\text{OC}_3\text{H}_6\text{Cl})\text{OC}(\text{CH}_3)_2-$ preparado a partir de 1,3-clorofosfito de propileno y acetona.

20

23. Un polifosfonato con la unidad recurrente $-\text{P}(\text{O})-(\text{OC}_3\text{H}_6\text{Cl})\text{OC}(\text{CH}_3)_2-$ preparado a partir de 1,2-clorofosfito de butileno y acetona.

24. Un polifosfonato con la unidad recurrente $-\text{P}(\text{O})-(\text{OCH}-\text{ClCH}_3)_2-(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OC}(\text{CH}_3)_2-$.

25. Un polifosfonato con la unidad recurrente $-\text{P}(\text{O})-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{OC}(\text{CH}_2)_5-$.

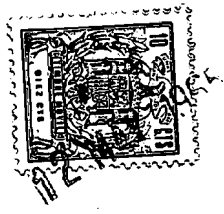
25

26. Un polifosfonato con la unidad recurrente $-\text{P}(\text{O})-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br})\text{OC}-(\text{CH}_2)_2-$.

Ejemplo 27

Una formulación similar a la del Ejemplo 19, que contiene 100 partes de un poliéster adípico de dieti-

30



lén glicol con un índice de hidroxilo en el margen de 50 a 55, proporciona una esponja con una clasificación según inflamabilidad ASTM D-1692 de no combustible.

Ejemplo 28

5

Una formulación similar a la del Ejemplo 19, que contiene 100 partes de polioxipropilén diol con un índice de hidroxilo de 56 y un peso molecular de 2.000, proporciona una espuma con características no combustibles.

10

Ejemplo 29

Una formulación similar a la del Ejemplo 19, que contiene 100 partes de un triol con un índice de hidroxilo de 56 y un peso molecular de 3.000, proporciona una esponja con características no combustibles.

15

Ejemplo 30

Se preparó un polifosfonato con la unidad recurrente $-\text{[P(O)-(OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl)OC(CH}_3\text{)}_2\text{]}-$ a partir de clorofosfito de etileno y acetona en solución en dicloruro de metileno. Este se evaporó bajo vacío para proporcionar un sólido que se trituró hasta un polvo fino. Este tenía un índice de acidez de 1,0 y un peso molecular de 10.000. El polvo, 11,2 partes, se disolvió con calentamiento y agitación, en 100 partes del poliéster del Ejemplo 18 y, seguidamente, se añadieron y mezclaron 1,7 partes de metiletil morfolina, 1,4 partes de emulsificante y 3,6 partes de agua. Se añadió diisocianato de tolueno (44,5 partes) y se agitó rápidamente la mezcla, vertiéndola en un reci-

20

25

30



piente de 0,95 litros, y se dejó esponjar. La esponja tenía características no combustibles.

Ejemplo 31

5 Una formulación similar a la del Ejemplo 2, a excepción de que contiene 100 partes de un poliéster isoftalo adípico con un índice de hidroxilo en el margen de 80 a 85, y 13,5 partes del polifosfonato, proporciona una esponja con una clasificación de inflamabilidad
10 ASTM D-1692 de no combustible.

Igualmente, otros poliésteres, esponjosos o no esponjosos, reciben propiedades retardadoras de la combustión por la incorporación del fosfonato.

Ejemplo 32

15 Se preparó una hoja colada de acrilato, con propiedades retardadoras de la combustión, de la manera siguiente:

Se mezclaron 159,5 partes de una solución al
20 62,5% de polímero de fosfonato en metacrilato de metilo, con dos partes de ácido metacrílico glacial y 238,5 partes de metacrilato de metilo. A esta solución se añadieron 0,3% de un agente de desprendimiento del molde y 0,02% de peróxido de acetilo. La solución se desgasificó bajo
25 vacío y se cargó en un molde de vidrio que tenía unas dimensiones de 203 x 305 x 3,2 mm. La composición se cura para obtener una hoja incolora y transparente, exenta de imperfecciones. Tenía las siguientes propiedades:

30 Temperatura de distorsión por calor
(2°C/minuto y 18,5 kg/cm²) 92°C



Grado de combustión ASTM D 757 - 49 (cm/minuto) 8,6
 Inflamabilidad ASTM D 635 - 56 T No combustible

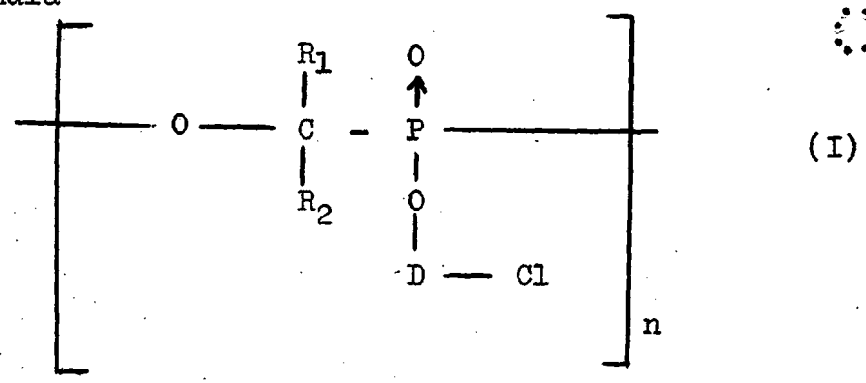
Una muestra de control, idéntica a excepción de la omisión del polifosfonato, se quemó al ser sometida al mismo ensayo.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 7 de Febrero de 1.964, bajo el número 343.230, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método para preparar una composición polimérica retardadora de la inflamación, caracterizado porque a un material polimero se incorpora, o se mezcla con él, o se le recubre con un polimero de fosfonato de la fórmula



308773



12

en la que n es un número entero de 2 a aproximadamente 10.000, D es un alcoholeno que tiene 2 ó 3 átomos de carbono, o un alcoholeno sustituido por alcoholo en el que el alcoholeno contiene 2 ó 3 átomos de carbono y la susti
 5 tución por alcoholo totaliza hasta 8 átomos de carbono; R₁ y R₂, tomados individualmente, contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y consisten en alcoholo, fenilo, fenilalcoholo, alcoholifenilo, alquenilo o alcoxi carbono, y R₁ y R₂, tomados colectivamente con el átomo de carbono
 10 al cual están unidos, forman un miembro que consiste en un anillo alifático saturado o monoinsaturado de 5 a 7 átomos de carbono, y uno de R₁ y R₂ tiene la estructura

$$\begin{array}{c} | \\ \text{---CH.} \\ | \end{array}$$

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un polímero de fosfonato de
 15 fórmula I en la que R₁ y R₂ representan cada uno un grupo alcoholo y D representa alcoholeno de 2 ó 3 átomos de carbono.

3.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un polímero de fosfonato de
 20 fórmula (I), en la que R₁ y R₂ representan cada uno un grupo metilo y D representa etileno.

4.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un polímero de fosfonato de
 25 fórmula (I) donde R₁ es fenilalcoholo, R₂ es alcoholo y D es alcoholeno de 2 ó 3 átomos de carbono.

5.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un polímero de fosfonato de
 30 fórmula (I) en la que D es alcoholeno de 2 a 3 átomos de carbono, R₁ es alquenilo y R₂ es alcoholo.

308775



6.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un polímero de fosfonato de fórmula (I) en la que D es etileno, y R₁ y R₂ colectivamente, con el átomo de carbono al cual están unidos, son ciclohexilo.

5

7.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que dicho material polímero consiste en una poliamida, un poliéster, policloruro de vinilo, un polímero de metacrilato de metilo, un plástico de poliuretano que es no celular o celular, o un polímero terminado por polihidroxilo, capaz de reaccionar con isocianato.

10

8.- Un método según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que dicho poliéster es un poliéster insaturado.

15

9.- Un método según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que dicho poliéster insaturado está en solución en un monómero copolimerizable $\text{CH}_2 = \text{C} <$.

10.- Un método según la reivindicación 9, caracterizado porque se cura la composición para formar un plástico duro reticulado.

20

11.- Un método según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que dicho policloruro de vinilo está plastificado.

25

12.- Un método según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que dicho polímero de metacrilato de metilo es un copolímero de metacrilato de metilo y un monómero polimerizable con él.

30

13.- Un método según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que dicho polímero de metacri



lato de metilo está en la forma de una hoja colada o en la forma de polvo de moldeo.

5 14.- Un método según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho plástico de poliuretano es un poli(eteruretano) o un poli(esteruretano).

15.- Un método según la reivindicación 14, caracterizado por el hecho de que dicho poli(eter-uretano) es derivado de un poliéter que consiste en polioxipropileno derivado de un poliol que tiene 3 a 8 grupos hidroxilo.

10 16.- Un método según la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que dicho polioxipropileno es derivado de sacarosa.

15 17.- Un método según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que dicho plástico de poliuretano es rígido o flexible.

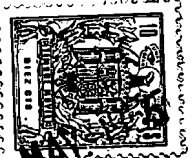
20 18.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que dicho material polímero es un polímero obtenido por copolimerización de al menos un metacrilato de alcoholilo (C_1-C_4) con un polímero de fosfonato de fórmula (I).

25 19.- Un método según la reivindicación 18, caracterizado por el hecho de que dicho material polímero es un polímero obtenido por copolimerización de un metacrilato de alcoholilo y un monómero copolimerizable con él en presencia de un polímero de fosfonato de fórmula (I).

20.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por recurrir un substrato que consiste en papel, madera o una fibra sintética con un polímero de fosfonato de la fórmula (I).

30 21.- Un método según la reivindicación 20, ca-

308773



12 MAY

racterizado por el hecho de que dicha fibra sintética es polihexametilenoadipamida.

22.- Un método para preparar una composición polimera retardadora de la inflamación.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

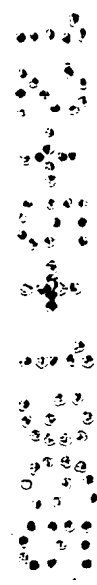
Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

12 MAY. 1965

Alfonso de Ezeaburo
Por Poder



308773

M. Ch