



429952

Int. Cl. C. 08 G

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

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residen
te en 6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE POLIESTERES LINEALES DIFICIL-
MENTE INFLAMABLES ASI COMO ESTRUCTURAS MOLDEADAS A PARTIR DE
LOS MISMOS".

Memoria descriptiva

La invención se refiere a un procedimiento de obten
ción de poliésteres lineales sintéticos difícilmente inflama
bles, modificados con ácidos carboxifosfínicos, así como a es
tructuras moldeadas de estos poliésteres modificados.

5

Se conocen estructuras moldeadas tales como hilos
y fibras de poliésteres lineales, que tienen compuestos fos-



fóricos en la molécula polímera. Como compuestos de modifi-
cación fosfóricos se utilizaron a este fin principalmente diver-
sos ácidos del fósforo y derivados de los mismos, entre estos
tambien ácidos fosfónicos y ácidos fosfínicos. Así en la DAS
1 243 819 se describen hilos y fibras de poliésteres modifi-
cados con ésteres del ácido fosfónico; los hilos y fibras se
tiñen bien con colorantes básicos y colorantes de dispersión
y además son poco pilosos.

Los ácidos fosfónicos y fosfínicos respectivamente
ésteres de los mismos son incorporados a los procedimientos
para la producción de poliésteres lineales fibrosos publica-
dos en la DOS 1 520 079 así como en la DOS 1 595 598 y a las
cadenas polímeras. El objeto de esta modificación es aquí tam-
bien en primera línea la mejora de la capacidad de teñido de
los hilos y fibras correspondientes.

Ninguna otra cosa pretende la modificación del poli-
éster con Bis-(p-carboxifenilo)-ácido fosfónico en el procedi-
miento descrito en la DAS 1 232 348.

Sin embargo se sabe tambien, que los poliésteres
conteniendo compuestos fosfóricos pueden poseer característi-
cas ininflamables. Así por la FR-PS 1 196 971 se conocen co-
poliésteres con proporciones del ácido fosfónico, que son in-
combustibles y resistentes al calor. Estos productos del co-
poliéster pueden ser utilizados como medios ignífugos y me-
dios de impregnación, como adhesivos, lacas y sustancias de



impregnación para papel y textiles así como también como productos intermedios. Por el contrario no resulta posible la hilatura en forma de hilos y fibras, ya que el contenido de fósforo activa la fragilidad de los productos.

También ha sido propuesta la obtención de poliésteres ininflamables condensados en las moléculas del poliéster ácidos di-fosfínicos, alquilenos, arilenos o aralquilenos, los cuales pueden tener además otros heteroátomos como F, Cl, Br, O y S; estos poliésteres son elaborables como hilos y fibras como también como cuerpos moldeados (DOS 22 36 037, 23 28 343, 22 36 038 y 22 36 039). Para lo que sin embargo no resulta sencilla la condensación de los ácidos di-fosfínicos a las temperaturas de condensación, dada su volatilidad en parte no insignificante. Por esto para la condensación se emplean con frecuencia los oligómeros no volátiles de los ácidos di-fosfínicos con dióles, para lo que naturalmente han de producirse estos oligómeros.

Finalmente también se han producido poliésteres ininflamables incorporando a los poliésteres compuestos fosfóricos, que no se incorporan a las cadenas polímeras. Según los dos escritos de publicación de las patentes japonesas 7 142 230 y 7 142 231 se utilizaron como tales aditivos determinados ésteres del ácido fosfórico de compuestos dihidroxi aromáticos que contienen halógeno, y según la BE-PS 769 229 polifosfonatos y poli (fosfonato-fosfato) especiales. Aún cuando la aplicación de estos aditivos beneficia las características de in-



inflamabilidad, si bien no permanentes, no han de olvidarse algunos inconvenientes. Estos están condicionados sobre todo por la destacada capacidad de migración de los aditivos en los polímeros. Por esta causa se desarrolla por una parte una cierta toxicidad de los correspondientes productos polímeros, pero por otra parte también una lavabilidad relativamente fácil de los aditivos, como por ejemplo para la limpieza química de los correspondientes artículos fibrosos. Por el lavado de los aditivos los productos polímeros pierden entonces como es natural sus características ininflamables.

En la producción de fibras por su migración a la superficie de los recortes polímeros los aditivos condicionan con frecuencia la adherencia de los recortes durante el secado de los mismos. Principalmente los aditivos polímeros altamente viscosos conocidos de la BE-PS 769 229 son también bastante difíciles de mezclar de forma totalmente homogénea con los poliésteres y conducen además a contenidos indeseablemente elevados de diglicol, siempre y cuando se adicionen durante la reacción de formación de los poliésteres.

Frente a los polímeros que tienen incorporados compuestos P en las moléculas de las cadenas, los polímeros con los aditivos correspondientes son peores de teñir.

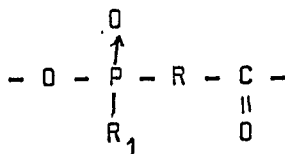
Se ha utilizado ya incluso fósforo rojo como aditivo para la obtención de características incombustibles y autoextintores de fibras e hilos de poliéster (DOS 2 148 348).



Si bien estos hilos y fibras son entonces suficiente
 mente incombustibles o autoextintores, sin embargo por la in-
 corporación del fósforo rojo no se obtienen productos blandos
 85 y por consiguiente solo factibles de aplicación limitada.

A la presente invención se planteaba por consiguien
 te el cometido de por la utilización de un medio modificador
 adecuado activador de la incombustibilidad, crear poliésteres
 lineales difícilmente inflamables permanentes, cuyos poliéste
 90 res permitan su hilatura en forma de hilos y fibras con caracte
 rísticas textiles no marcadamente inferiores a las de los
 hilos y fibras de los correspondientes poliésteres modificados,
 así como su elaboración en láminas y cuerpos moldeados aprove
 chables. Para lo que el medio modificador además no tenía que
 95 ser volátil durante la condensación.

Este cometido fué resuelto por los poliésteres linea
 les conforme a la invención. Estos están constituidos por com
 ponentes del ácido dicarboxílico y diol así como elementos de
 cadena fosfóricos y están caracterizados, porque los elementos
 100 de cadena fosfóricos son unidades de estructura de la fórmula



las cuales representan aprox. un porcentaje molecular de 3 a 20
 105 de la componente ácida de poliéster, para lo que en la fórmula
 R = resto alquileo saturado de cadena abierta o cíclico

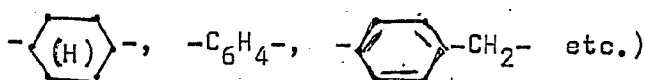
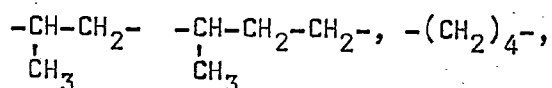


1974

con 1 a 15, preferentemente de 2 a 10 átomos C o un resto arileno o aralquileno

(por consiguiente aprox. -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-,

110



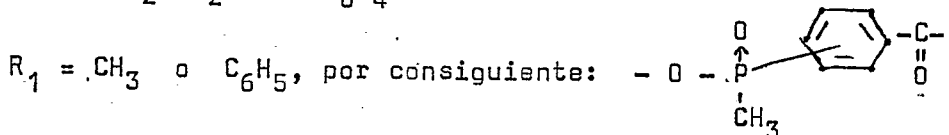
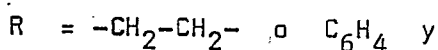
y

115

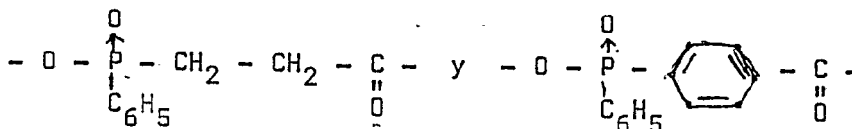
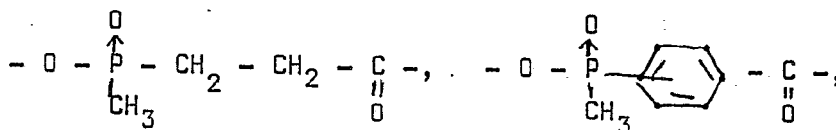
R₁ = un resto alquilo con hasta 6 átomos C, un resto arilo o aralquilo (por consiguiente aprox. CH₃, C₂H₅, n- y i-C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₆H₅, C₆H₅-CH₂ etc.)

Como elementos de cadena fosfóricos se prefieren unidades de estructura de las fórmulas precedentes con

120



125



130

Tanto el resto R como también el resto R₁ pueden tener además uno o varios heteroátomos. Los heteroátomos son prefere

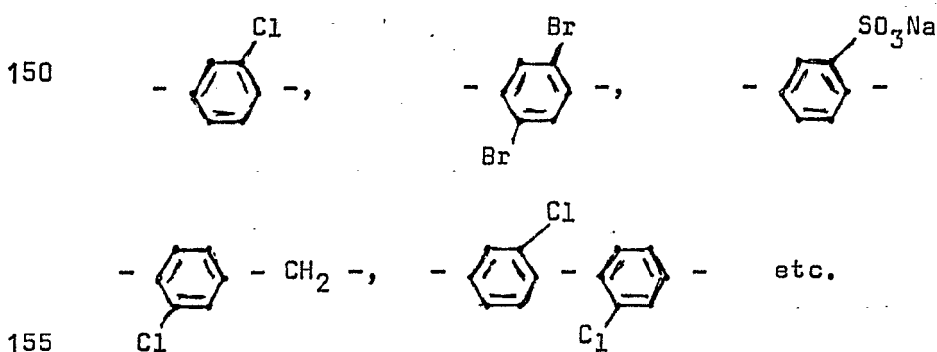


135 rentemente sobre átomos halogenos (F, Cl, Br), átomos de oxígeno y átomos de azufre y pueden estar situados tanto lateralmente como también en la cadena, para lo que se prefiere la situación en la cadena. La situación en la cadena significa aquí miembro de una cadena compuesta de átomos C; por la univalencia de los átomos halógenos se excluyen éstos naturalmente como miembros situados en la cadena, y se toman en consideración aquí en primera línea únicamente átomos O y átomos S.

140 Los átomos N, que son igualmente posibles como miembros de la cadena en forma de grupos - NH - o - NR' - (R' = resto orgánico), se prefieren menos, ya que como es sabido los compuestos N dan lugar con frecuencia durante la policondensación a decoloraciones indeseadas.

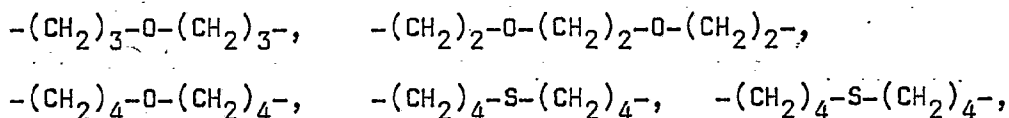
145 Los átomos S pueden encontrarse dentro de la cadena como grupos sulfuro, sulfoxi o sulfon, en la cadena o en el anillo aromático principalmente como grupos sulfonato.

Como restos R con heteroátomos se citarán a título de ejemplo

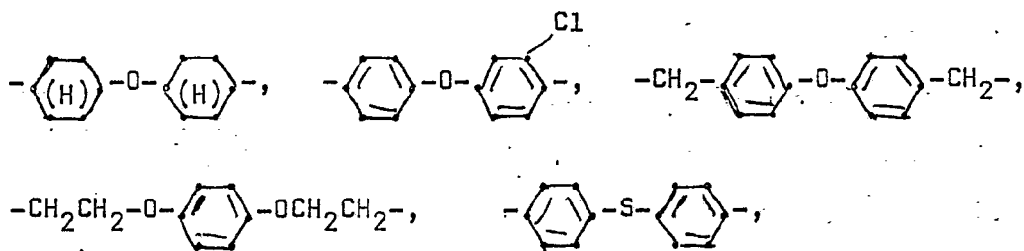




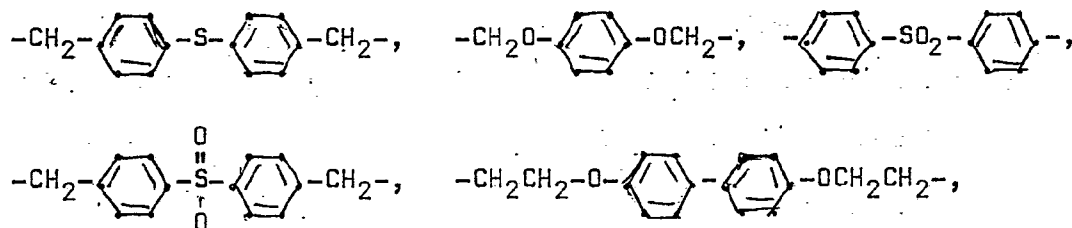
Y con átomos O y S en posición en la cadena:



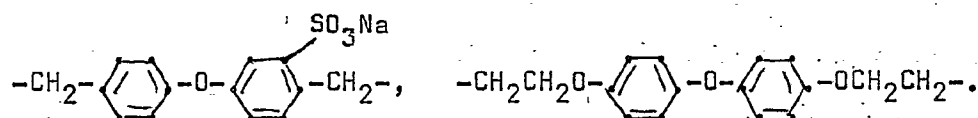
160



165



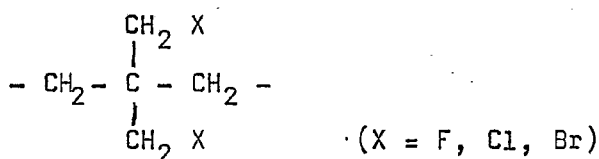
170



175

En el caso de R = resto alquileo saturado de cadena abierta o cíclico, únicamente cabe considerar una sustitución halógena, cuando los compuestos bajo las condiciones de obtención del poliéster no desprenden o desprenden únicamente en grado reducido hidrato de halógeno. Restos alquilenos halógeno-sustituídos de este tipo son por ejemplo el resto

180



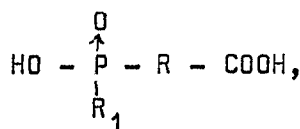


o restos alquilenos perfluorados.

El resto R_1 puede contener igualmente heteroátomos, para lo que como sustituyentes entran en consideración principalmente átomos halógenos y los grupos sulfonato. Sé citarán aquí a título de ejemplo: CH_2Cl , C_6H_4Cl , C_6H_4Br , $C_6H_4SO_3Na$, etc.

A los poliésteres lineales, que contienen las unidades de estructura especiales citadas como miembros de la cadena, se llega de la siguiente forma: Las materias primas usuales adecuadas para la producción de poliésteres lineales de elevada molecularidad - formadoras principalmente de fibras y películas - se transforman de manera de por sí conocida, para lo que durante o poco antes del fin de la policondensación se adicionan ácidos carboxifosfínicos bifuncionales, los cuales contienen eventualmente otros heteroátomos, y/o ésteres de los mismos con un alcohol bajo, principalmente con 1-4 átomos C o con el diol, el cual forma la componente diol del poliéster. También pueden aplicarse los oligómeros del ácido carboxifosfínico-éster-diol citados. Igualmente resulta posible utilizar los anhídridos cíclicos de los ácidos carboxilofosfínicos, que se forman fácilmente y son de fácil acceso. El volumen de la componente de ácido carboxifosfínico debe ser aprox. del 3-20 % Mol de toda la componente ácida.

Los ácidos carboxifosfínicos utilizados aquí tienen la fórmula





en la que R y R₁ tienen la significación anteriormente indicada.

210 Como materias primas del ácido dicarboxílico - o bien en forma libre o en forma de ésteres con alcoholes alifáticos bajos (preferentemente con 1-4 átomos C, principalmente CH₃OH) - independiente del ácido tereftálico preferido, se utilizan también otros ácidos dicarboxílicos, preferentemente como co-componentes. Para lo que entran en consideración aquí por ejemplo el ácido isoftálico, 5-ácido sulfoisoftálico, 5-ácido sulfopropoxiisoftálico, ácido naftalín-2,6-dicarboxílico, ácido difenil-p,p'-dicarboxílico, ácido p-fenilendiacético, ácido difenilóxido-p,p'-dicarboxílico, ácidos dicarboxílicos-difenoxialcano, ácido trans-hexaidrotereftálico, ácido adipínico, ácido sebacínico, 1,2-ácido ciclo-butanodicarboxílico, etc.

220 Como componentes diol además del etilenglicol entran en consideración también como co-componentes por ejemplo propano-diol-1,3, butano-diol-1,4 y los homólogos superiores del butano-diol-1,4, así como además 2,2-dimetil-propano-diol-1,3, 1,4-ciclohexanodimetanol, etc.

230 Si además del ácido tereftálico se aplican otros de los ácidos dicarboxílicos citados, preferentemente no se utilizarán esencialmente más de aprox. el 10 % Mol de toda la componente ácida. De forma similar se procede para la composición de la componente diol. Si por ejemplo además del etilen



glicol se aplican aquí otros dioles como co-componentes, también preferentemente el volumen de los mismos no será esencialmente superior al 10 % Mol. de toda la componente diol.

235 Si se parte de los ácidos dicarboxílicos libres y dioles, como es usual para estos miembros de la reacción, en primer lugar se esterifica directamente y a continuación procede a la policondensación. Si se parte de los ésteres de los ácidos dicarboxílicos en lugar de los ácidos dicarboxílicos
240 libres - principalmente de los ésteres dimetilílicos - en primer lugar se procede de la forma habitual a la transesterificación y a continuación igualmente a la policondensación, respectivamente, con utilización de los catalizadores usuales a este fin.

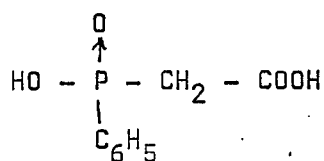
Como es natural durante la producción de los poliésteres además de los catalizadores usuales pueden adicionarse
245 también los aditivos habituales (medios reticuladores, medios mateadores y medios estabilizadores, medios nucleizadores, sustancias colorantes e ingredientes de relleno, etc.)

Los ácidos carboxifosfínicos bifuncionales adicionados antes, durante o poco antes del fin de la policondensación,
250 que pueden tener aún otros heteroátomos, o ésteres de los mismos o anhídridos cíclicos pueden ser producidos de la forma siguiente:

Los ácidos carboxifosfínicos, que entre el átomo P
255 y el grupo COOH tienen un átomo C, se obtienen por ejemplo conforme a la reacción descrita por H. G. Henning y G. Hilgetag en



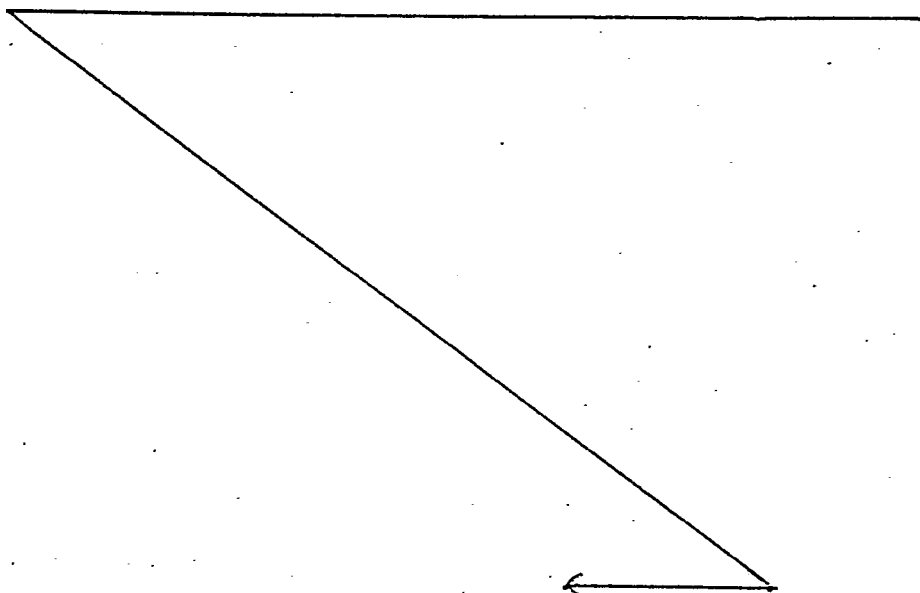
260 J. Prakt. Chem. 29. 86 ff (1965), partiendo de ésteres alquílicos α -Cl o α -Br del ácido acético y ésteres alquilícos del ácido fosfónico. Así por ejemplo el ácido carboximetilfenilfosfínico



es accesible por este camino:

265

Si R = a un grupo alquileo con 2 o más átomos C, se procede convenientemente según el sistema de la reacción descrita por V.K. Chajrullin et al en Z. obse. Chim 37 (1967) Nº 3 Pág. 710-714, partiendo de diclorofosfinas y ácidos carboxílicos no saturados, así por ejemplo:





Los ácidos carboxifosfínicos con un resto aromático (R = arileno) entre grupos P y grupos COOH pueden ser producidos según el principio del procedimiento descrito por L.D. Quin et al en J. Org. Chem. 27, 4120 (1962) o según el procedimiento de la solicitud de patente que se presenta simultáneamente P 23 46 657.1.

En este procedimiento se transforman ésteres del ácido halogenobenzóico con diésteres del ácido fosfónico según el principio de la reacción de Arbusov. Los ésteres del ácido carboxilalquilfosfónico producidos pueden ser saponificados por ejemplo por medio de ácidos inorgánicos fuertes o bases.

Los ácidos carboxifosfínicos con R = aralquilenos de forma análoga a la patente BE-PS 601 710 pueden ser producidos de carboxibencilhalogenuros y ésteres del ácido fosfónico con la consiguiente saponificación de los grupos de ésteres a los ácidos libres.

Los ácidos carboxifosfínicos, respectivamente ésteres de los mismos o anhídridos cíclicos, al contrario que por ejemplo diversos ácidos difosfínicos, no son volátiles bajo las condiciones de la reacción de formación del poliéster y son así total y fácilmente condensables.

En el producto final del poliéster la unidad de estructura de fósforo orgánico se encuentra estadísticamente distribuida en la macromolécula. Las unidades de ácido carboxifosfónico como consecuencia de esta distribución estadística pue-



den presentarse ocasionalmente también como grupos finales. Para asegurar la inflamabilidad deseada se requieren en masas para moldeo como mínimo un 0,5 % en peso, en fibras e hilos como mínimo aprox. un 1 % en peso de fósforo en el poliéster. Las características ignífugas mejoran además, cuando los miembros de la cadena fosfóricos tienen halógenos como heteroátomos en los poliésteres.

A continuación los poliésteres condensados terminados son hilados, estirados y tratados como hilos y fibras en la forma habitual o extrusionados como láminas o elaborados por compresión, inyección o extrusión en cuerpos moldeados. Para lo que resultan especialmente ventajosos los hilos, fibras, láminas y cuerpos moldeados, que como componente del ácido dicarboxílico tienen principalmente ácido tereftálico y como componente diol principalmente etilenglicol. Todas estas formaciones son igualmente objeto de esta invención.

Las fibras e hilos presentan características ininflamables o autoextintoras muy buenas y permanentes. Tienen un grado de blancura muy bueno y se tiñen muy bien con colorantes de dispersión, con colorantes ácidos en tonos de color medio a intensos. Si los elementos fosfóricos de la cadena tienen además grupos sulfonatos, se prevé además la posibilidad de teñido con colorantes básicos. El contenido de diglicol del poliéster es tan solo insignificamente mayor; la resistencia a la rotura de las fibras e hilos, la temperatura de tran-



sición de segundo orden, punto de fusión, etc. corresponden aprox. a los valores, que tienen también los poliésteres no modificados tomados como base.

340 La esfera de aplicación de las fibras e hilos viene dada en todos aquellos casos, en los que pueden encontrarse presentes textiles y artículos técnicos no fácilmente combustibles, por consiguiente por ejemplo en telas para lonas, alfombras, cortinas, etc. Los hilos pueden ser utilizados también conjuntamente con otros polímeros como una de las componentes en hilos de dos componentes.

350 También las láminas y cuerpos moldeados se aplican en todos aquellos casos, en los que existe un riesgo más elevado de inflamación e incendio. Al objeto de aumentar la resistencia, siempre y cuando no se conceda ningún valor en cuanto a la transparencia de los mismos, pueden incluirse en los cuerpos moldeados materiales fibrosos inorgánicos tales como fibras de vidrio, fibras de cuarzo, amianto y carbono en los volúmenes usuales. Los cuerpos moldeados a título de ejemplo son carcasas, elementos de construcción de aparatos eléctricos, elementos de transmisión mecánicos en dispositivos automáticos, cuerpos huecos, componentes en grandes instalaciones calculadoras y aparatos electrónicos sensibles.

355

La presente invención se explica con mayor detalle mediante los ejemplos siguientes:



360 Ejemplo 1.

1000 g de dimetiltereftalato son transesterificados con 720 ml de etilenglicol en presencia de 230 mg de acetato de manganeso . 4 H₂O como catalizador bajo nitrógeno a temperaturas de 170 a 220° C. Una vez concluido el desprendimiento de metanol se adicionan y esterifican a 220° C 100 g de 2-carboxietil-ácido metilfosfínico (preparación según V.K. Chajrullin et al, Z. obsc. Chim. 37 (1967) n° 3, Pág. 710-714).

Tras la adición de 350 mg Sb₂O₃ se continúa el calentamiento del recipiente reactivo, para lo que al mismo tiempo se evacua lentamente, de tal forma que se alcanza una presión de 1 Torr a 250° C de temperatura interior. La policondensación se lleva a cabo a 0,2 Torr y 275° C hasta que se establezca una viscosidad relativa (solución al 1 % en ácido dicloroacético a 25°) de 1,85. Punto de fusión 244 - 248° C, contenido de fósforo: 1,85 %.

El condensado fué hilado bajo las condiciones usuales a partir de la masa en fusión y a continuación estirado en la relación 1 : 3,65. Los hilos obtenidos presentaban una resistencia de 33 p/tex con un alargamiento de ruptura del 35 %. Fueron elaborados en un tubo flexible de malla, con el que se llevaron a cabo ensayos de teñido así como un ensayo a la llama.

El teñido con los colorantes ácidos de las marcas comerciales Supranol Echtrot (C.I. N° 24 790)



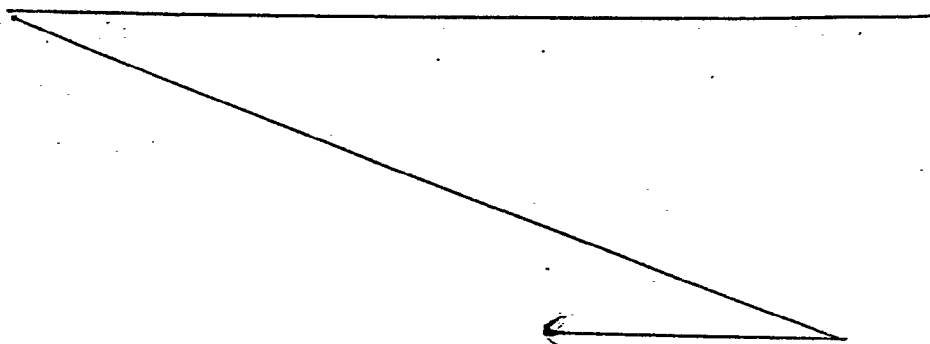
385 Alphanol Echtblau FGLL (C.I. Nº 62 155) y
Lanaperlgelb 3 G (C.I. Nº 19 025) dió tonos de color intenso.

El ensayo a la llama fué realizado según el método del índice de oxígeno correspondiendo con la norma de ensayo ASTM D 2863-70. A este fin se dispuso el tubo flexible de malla en el aparato correspondiente en posición vertical e inflamó por la parte superior. Se determinó el contenido de oxígeno de una atmósfera artificial de oxígeno/nitrógeno, a la que la prueba apenas aún ardía.

390 Se halló un valor del 29 % en volumen de O_2 . Un tubo de malla flexible correspondiente de polietileno-tereftalato no modificado ardió ya con un contenido de oxígeno del 20 % en volumen.

Ejemplos 2-8

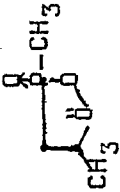
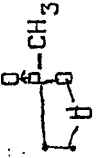
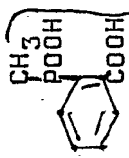
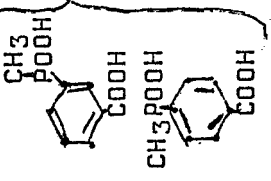
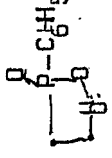
400 El ensayo conforme al ejemplo 1 fué repetido con otros ácidos carboxifosfínicos respectivamente con derivados de los mismos factibles de incorporar en molécula de poliéster. Los resultados han sido recopilados en la tabla siguiente:



Ejemplos 2-8:

Tabla

Características del políester

Ejem plo Nº.	Medio modi ficador	Representación según:	Volumen adicio- nado	Viscosidad relativa (4)	Punto de fusión	Conte- nido P	Ensayo de oxígeno en la tubería fle xible de malla.
405		V. K. Chajrullin et al. Z. obsc. Chim. 38 (1968) Nº. 2, P. 288-292	100 g	1,75	240-242°C	1,9 %	30 vol. %
410		V. K. Chajrullin et al. Z. obsc. Chim. 37 (1967) Nº. 3, P. 710-714	80 g	1,89	241-245°C	1,6 %	30 vol. %
415		Solicitud de patente 46 657.1 (Nº interior HOE 73/F 288) presentada simultáneamente	90 g	1,54	243-245°C	1,25 %	28 vol. %
420			100 g	1,87	241-243°C	1,4 %	29 vol. %
425		V. K. Chajrullin et al. Z. obsc. Chim. 37 (1967) Nº 2, P. 455-460	100 g	1,81	247-249°C	1,4 %	29 vol. %
430		V. K. Chajrullin et al. Doklady Akad. SSR 162 (1965) Nº 2, P. 827-828 o Z. obsc. Chim. 42 (1972) Nº. 8, P. 1730-1733	125 g	1,79	240-244°C	1,7 %	30 vol. %
			75 g	1,77	245-247°C	1,3 %	27,5 vol. %

(+) Medida respect. realizada como se describe en el ejemplo 1



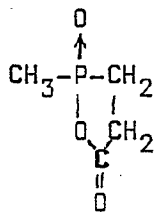


Ejemplo 9.

El ensayo según el ejemplo 1 fué repetido, sustituyendo para la transesterificación un 6 % Mol. de DMT por dimetilsoftalato. El punto de fusión del polímero se fijó entonces en los 236-238^o C. La viscosidad relativa fué de 1,82. Los tubos flexibles de malla de este material poseen un valor del índice de oxígeno del 30 %.

Ejemplo 10.

El ejemplo 1 fué repetido con la diferencia, de que en lugar de los 100 g de 2-carboxi-etil-metil-ácido fosfínico utilizados en éste se utilizaron 75 g de su anhídrido cíclico 2-metil-2,5-dioxo-1-oxa-2-fosfolano.



y en lugar de 350 mg de Sb_2O_3 300 mg de GeHPO_3

El poliéster de color blanco puro, conteniendo un 1,5 % de fósforo, fué triturado en frío. La viscosidad específica reducida del granulado fué de 1,08 (medida en fenol/tetracloretano = 3:2 a 25^o C). Por condensación de materia sólida en un recipiente rotatorio a 230^o C y 0,2 Torr durante un tiempo de condensación de 8 horas se elevó la viscosidad del granulado a 1,36.



El granulado fué inyectado en forma de placas en una máquina de moldeo por inyección, siendo la temperatura del cilindro de 260^o/270^o/260^o C, la temperatura del molde de 20^o C. Las placas, con medidas de 60 x 60 x 2 mm eran transparentes y totalmente incoloras, su viscosidad específica reducida de 1,25. La resiliencia de las placas se comprobó por ensayo de caída. Para lo que se sometieron las placas a un esfuerzo por choques de tal forma, que se hizo caer un cuerpo de caída (martinete de caída) verticalmente desde distintas alturas sobre las placas fijadas a un bastidor. La punta del martinete de caída representaba una media esfera con un radio de 10 mm; el peso era de 1 Kg. Se ensayaron 10 placas por altura. A una altura de caída indicada de por ejemplo 150 cm bastaba la energía del choque, como para producir la rotura del 50 % de las placas. La resiliencia de las placas conforme al ejemplo fué de 200 cm.

Las placas obtenidas bajo las mismas condiciones - solo que sin el compuesto modificador de fósforo con una viscosidad específica reducida de 1,32 - golpeadas bajo las mismas condiciones, dieron una resiliencia de 190 cm.

Para el ensayo a la llama se prensó el granulado a una temperatura entre los 230 y 250^o C con una presión de 80 atm en placas de 1,3 mm de grosor. De éstas se cortaron barritas de ensayo con las medidas 127 x 12,7 mm. El ensayo de combustión según ASTM D 635-68 dió la clasificación "no combustible",



un ensayo de combustión según Underwrites Laboratories (UL) Subject 94 "SE 0".

Ejemplo 11.

485 El ejemplo 10 se repitió con la diferencia, de que en lugar de 75 g de 2-metil-2,5-dioxo-1-oxa-2-fosfolano se adicionaron únicamente 35 g de este compuesto. El contenido de fósforo fué entonces del 0,7 %. El ensayo de combustión según ASTM D 635-68 dió "autoextintor".

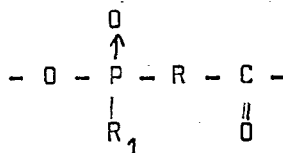
490 Ésta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 23 46 787.0 y tiene prioridad de fecha 17 de septiembre de 1973 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

495

R E I V I N D I C A C I O N E S

500

1). Procedimiento para la obtención de poliésteres lineales de componentes del ácido dicarboxílico y componentes diol así como elementos de cadena que contienen P, caracterizado, porque los elementos de cadena que contienen P son unidades de estructura de la fórmula



505

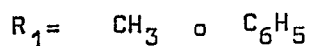
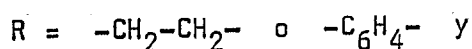
los cuales se elevan aprox. a un 3 - 20 por ciento Mol de la componente ácida del poliéster, para lo que en la fórmula



R representa un resto alquileno, arileno o aralquileno saturado, de cadena abierta o cíclico y

R₁ un grupo alquilo con hasta 6 átomos C, un grupo arilo o grupo aralquilo.

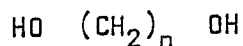
510 2). Procedimiento para la obtención de poliésteres lineales según la reivindicación 1), caracterizado porque en las unidades de estructura que contienen P



515 3). Procedimiento para la obtención de poliésteres lineales según la reivindicación 1), caracterizado porque en las unidades de estructura que contienen P los restos R y/o R₁ tienen uno o varios heteroátomos del tipo F, Cl, Br, O y S.

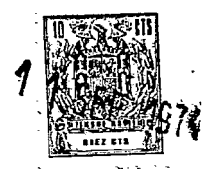
520 4). Procedimiento para la obtención de poliésteres lineales, según la reivindicación 3), caracterizado porque los heteroátomos son átomos de O o S y se encuentran en posición situada en la cadena.

525 5). Procedimiento para la obtención de poliésteres lineales según las reivindicaciones 1) - 4), caracterizado porque las componentes del ácido dicarboxílico son esencialmente las unidades del ácido tereftálico y las componentes diol son esencialmente las unidades de los dioles de la fórmula general



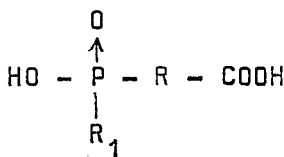
con n = 2 - 10

530 o del 1.4-ciclohexanodimetanol.



6). Procedimiento para la obtención de poliésteres lineales según las reivindicaciones 1) - 5), caracterizado porque las componentes del ácido dicarboxílico son esencialmente las unidades del ácido tereftálico y las componentes diol esencialmente las unidades del etilenglicol.

7). Procedimiento para la obtención de poliésteres lineales según las reivindicaciones 1) - 6), por transformación de ácidos dicarboxílicos adecuados para la formación de poliésteres lineales de alto valor molecular o ésteres de los mismos con alcoholes alifáticos bajos preferentemente del ácido tereftálico o dimetiltereftalato con dioles - preferentemente con etilenglicol - e incorporación en forma de por sí conocida de compuestos P adecuados en moléculas de cadenas de poliéster, caracterizado porque como compuestos P adecuados para la incorporación en moléculas de cadenas de poliésteres se utilizan compuestos de la fórmula



o ésteres de los mismos con alcoholes alifáticos bajos o también anhídridos cíclicos de éstos en un volumen tal, que asciende a aprox. al 3 - 20 % Mol de todos los componentes ácidos, para lo que en la fórmula

R representa un resto alquileo, arileo o aralquileo saturado de cadena abierta o cíclico y



R_1 un resto alquilo con hasta 6 átomos C, un resto arilo o un resto aralquilo,

y tanto R como también R_1 pueden tener además uno o varios heteroátomos, preferentemente del tipo F, Cl, Br, O y S.

560 8). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE POLIESTERES LINEALES DIFÍCILMENTE IMFLAMABLES ASI COMO ESTRUCTURAS MOLDEADAS A PARTIR DE LOS MISMOS".

Esta memoria consta de veinticinco hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 11 de Septiembre de 1.974