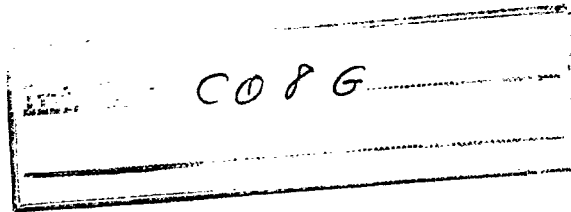


11 DIC. 1974

432436

P.- 59.043

DCR-B-FMX-PKT/
NW S. 73/61



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

A nombre de SOLVAY & CIE

Sociedad Anónima belga

establecida en 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas,
Bélgica

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPOSI-
CIONES DE POLIESTERES INSATURADOS HALOGENADOS Y
QUE CONTIENEN FOSFORO"

(Clase Internacional CO8f)

3-12-74

- 1 -

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de composiciones de poliésteres insaturados halogenados y que contienen fósforo, a partir de poliésteres insaturados halogenados derivados de epihalohidrinas.

Las materias sintéticas derivadas de poliésteres insaturados son bien conocidas por el experto en la técnica. Debido a sus buenas propiedades mecánicas, unidas a una densidad relativamente baja, estos productos encuentran salidas importantes en la construcción civil, aeronáutica y naval, sectores en los que la demanda de materiales resistentes al fuego crece continuamente. Ahora bien, las materias sintéticas derivadas de los poliésteres clásicos presentan el inconveniente fundamental de ser inflamables y arder con facilidad. Por tanto, se ha revelado como indispensable el mejoramiento de la resistencia al fuego de estos productos.

Con este objeto, se ha propuesto ya la incorporación a dichos productos de aditivos ignífugos inertes y no reactivos tales como el óxido de antimonio, las parafinas cloradas o el trifenilestilbeno. Esta técnica puede asegurar únicamente una ignifugación puramente temporal y conduce, por otra parte, a la obtención de productos heterogéneos y opacos cuyos rendimientos mecánicos están disminuidos.

Otra técnica conocida, netamente más interesante por el hecho de que conduce a la ignifugación permanente, consiste en incorporar químicamente a la cadena de poliéster que se halla en curso de formación,
5 una sustancia ignífuga difuncional, por ejemplo una sustancia halogenada tal como el ácido cloréndico, el anhídrido o el ácido tetracloroftálico, un polialcohol clorado o su derivado epoxídico correspondiente. Los ácidos y anhídridos orgánicos clorados, tales como el ácido cloréndico,
10 réndico, son desgraciadamente costosos y conducen, por otra parte, a la obtención de polímeros poco resistentes a los agentes químicos y a la acción de la luz, lo cual limita notablemente su campo de aplicación.

El empleo de epiclorhidrina, materia prima abundante y netamente menos costosa, como sustancia ignífuga, fue reivindicado en la patente francesa 1.167.220, de fecha 25-2-1957, a nombre de la Solicitante. En dicha patente, se describe la fabricación de poliésteres halogenados por copolimerización no catalítica de la epiclorhidrina y del anhídrido maleico.
15
20

En la solicitud de patente de Luxemburgo núm. 66.454, de fecha 10-11-72, la Solicitante ha descrito, por otra parte, poliésteres insaturados "sobrehalogenados", es decir, que presentan un contenido de halógeno superior
25 al de los monómeros incorporados en la cadena de poliéster,

derivados igualmente de una epihalohidrina. Estos poli-
ésteres insaturados "sobrehalogenados" se obtienen por
copolimerización de anhídrido maleico, solo o en mezcla
con otro anhídrido orgánico y al menos una α -epihalohi-
5 drina, en presencia de un tetrahalogenuro de titanio,
estando comprendido el halógeno en el grupo constituido
por el cloro y el bromo.

Las resinas de poliésteres reticuladas o igní-
fugas fabricadas con intervención de estos poliésteres
10 insaturados halogenados derivados de epihalohidrinas,
unen unas propiedades mecánicas satisfactorias, compara-
bles a las de los polímeros fabricados por reticulación
de las resinas de poliésteres clásicas, a una resisten-
cia química excelente en comparación con las composiciones
15 comerciales consideradas como ignífugas. Sus propiedades
de resistencia a la llama son, sin embargo, susceptibles
de mejoramiento.

La Solicitante ha descubierto ahora un proce-
dimiento para la fabricación de nuevas composiciones de
20 poliésteres insaturados halogenados derivados de una epi-
halohidrina que presentan una resistencia a la llama me-
jorada, incluso óptima.

La presente invención se refiere de un modo
más particular a un procedimiento para la fabricación de
25 composiciones de poliésteres insaturados halogenados y

que contienen fósforo, caracterizado por el hecho de que se tratan térmicamente los poliésteres insaturados halogenados obtenidos por copolimerización de al menos una α -epihalohidrina y de anhídrido maleico, solo o en mezcla con otro anhídrido orgánico, efectuándose dicho tratamiento térmico, en presencia de un fosfito orgánico, a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C.

Los poliésteres insaturados halogenados que son convenientes para la fabricación de las composiciones de acuerdo con la invención pueden obtenerse indistintamente por copolimerización catalítica o no catalítica de al menos una α -epihalohidrina y de anhídrido maleico, sólo o en mezcla con otro anhídrido orgánico, seleccionándose el halógeno, con preferencia, entre el grupo constituido por el cloro y el bromo. Se prefiere, sin embargo, utilizar poliésteres insaturados halogenados fabricados por vía catalítica y, de un modo más particular, los fabricados en presencia de un tetrahalogenuro de titanio de acuerdo con las divulgaciones de la solicitud de patente de Luxemburgo núm. 66.454, de fecha 10-11-1972. Para la fabricación de estos poliésteres, la epihalohidrina y el o los anhídridos se emplean con preferencia en una relación molar comprendida entre 1:1 y 2:1.

La naturaleza química del anhídrido orgánico copolimerizable eventualmente con el anhídrido maleico y

la epihalohidrina no es crítica. Este anhídrido puede ser alifático, cicloalifático o aromático, saturado o no saturado, halogenado o no halogenado, por ejemplo los anhídridos succínico, glutárico, citracónico, itacónico, tetrahidroftálico, metilnádico, ftálico, dicloromaleico, tetrabromoftálico y cloréndico.

Un anhídrido particularmente preferido es el anhídrido ftálico.

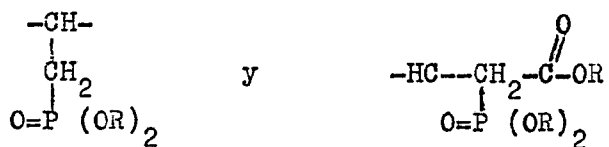
La relación molar del anhídrido maleico y del otro anhídrido orgánico cíclico puede variar en cierta medida. Por cada mol de anhídrido maleico no se utiliza por lo general más de un mol del otro anhídrido orgánico cíclico y, con preferencia, no se utilizan más de 0,5 moles.

La presente invención cubre igualmente el empleo de las composiciones de poliésteres insaturados halogenados que contienen fósforo de acuerdo con la invención para la fabricación de resinas de poliésteres reticuladas por copolimerización, de manera en sí conocida, con un monómero monoetilénicamente insaturado.

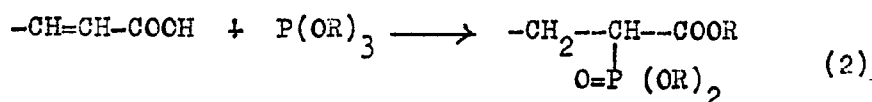
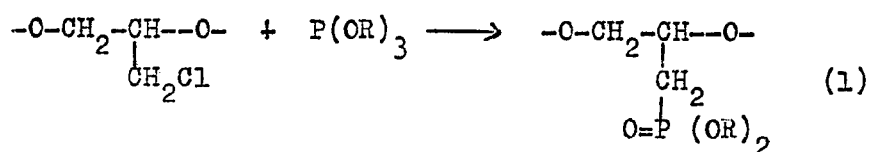
La naturaleza química de las composiciones de poliésteres insaturados halogenados y que contienen fósforo de acuerdo con la invención no se conoce con precisión. Sin embargo, es cierto que al menos una parte del fósforo se encuentra fijado en las mismas en forma de en-

laces fósforo-carbono.

El análisis de estas composiciones por espectrometría de resonancia magnética nuclear permite llegar a la conclusión de la presencia probable de segmentos



Reacciones que pueden dar lugar a la formación de estos segmentos son particularmente:

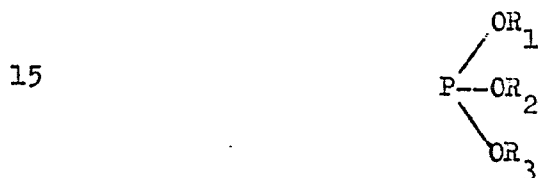


La invención no está limitada en absoluto a la realización de reacciones de este tipo, dado que es evidente que el tratamiento térmico puede dar lugar igualmente a otras reacciones --isomerizaciones, transposiciones, sustituciones, etc.-- que no son conocidas por la Solicitante. Este tratamiento térmico induce al

mismo tiempo la isomerización de las insaturaciones maleicas en insaturaciones fumáricas pese a que ésta no haya tenido lugar todavía.

5 La elección del fosfito orgánico no es particularmente crítica. No obstante, es evidente que el empleo de fosfitos de cadenas hidrocarburadas largas conduce a la obtención de composiciones de poliésteres que presentan contenidos ponderales de halógeno y de fósforo, y por tanto propiedades ignífugas, relativamente
10 reducidas.

Esta es la razón por la que se prefiere utilizar fosfitos orgánicos que responden a la fórmula general



20 en la que R_1 , R_2 y R_3 representan radicales alcohilo, haloalcohilo o alquenilo, lineales o ramificados, de 1 a 6 átomos de carbono, o un radical fenilo, y el halógeno se selecciona de entre el cloro y el bromo, tales como los fosfitos de trimetilo, de trietilo y de trialilo, así como los halogenofosfitos tales como los fosfitos de tris(3-cloropropilo) y de tris(2,3-dicloropropilo).

25 La invención cubre igualmente el empleo de

mezclas de fosfitos orgánicos.

De acuerdo con una variante particularmente preferida de la invención, se pueden utilizar a título de fosfito orgánico productos de reacción de epíclorhidrina con tricloruro de fósforo, y en particular el producto bruto de la reacción de tres moles de epíclorhidrina con un mol de tricloruro de fósforo, el cual comprende una proporción importante de fosfito de tris(2,3-dicloropropilo).

La cantidad de fosfito orgánico en presencia de la cual se efectúa el tratamiento térmico fija el contenido de fósforo de las composiciones de poliésteres resultantes. Habida cuenta de la presencia de átomos de halógeno en el poliéster insaturado halogenado, así como el efecto de sinergia de los átomos de halógeno y de fósforo, es suficiente un tratamiento térmico en presencia de cantidades muy pequeñas de fosfito orgánico para mejorar ya sensiblemente la ignifugación. Es así como composiciones de poliésteres conforme a la invención, que contienen del orden de 0,1% en peso de fósforo, presentan ya una resistencia a la llama sensiblemente más elevada que la de los poliésteres insaturados halogenados de los que derivan.

La incorporación de cantidades crecientes de fósforo va emparejada con una mejora suplementaria de las

propiedades ignífugas. Sin embargo, las composiciones de poliésteres cuyo contenido de fósforo llega a ser demasiado importante, superior a aproximadamente 10% en peso, ven disminuir su resistencia a la hidrólisis.

5 Por esta razón, así como para no gravar inútilmente el precio de coste de las composiciones de poliésteres de acuerdo con la invención, se recomienda efectuar el tratamiento térmico de los poliésteres insaturados halogenados en presencia de cantidades de fosfitos orgánicos tales que el contenido de fósforo de las composiciones de
10 poliésteres resultantes no sobrepasen el 10% en peso.

La invención cubre de un modo preferente las composiciones de poliésteres insaturados halogenados de acuerdo con la invención que contienen de 0,5 a 5% en
15 peso de fósforo.

El tratamiento térmico de acuerdo con la invención se efectúa por calentamiento de la mezcla homogeneizada de poliéster insaturado y de fosfito orgánico a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C. La duración máxima del tratamiento térmico es variable, siendo
20 función de la temperatura de operación y de la naturaleza del fosfito orgánico. Dicha duración debe ser evaluada en cada caso particular por medio de un ensayo de orientación, midiendo el lapso de tiempo que transcurre antes
25 de la aparición de un comienzo de gelificación de la com-

posición.

El tratamiento térmico de los poliésteres insaturados halogenados en presencia de fosfitos orgánicos de acuerdo con la invención puede efectuarse al mismo tiempo o después de la isomerización de las insaturaciones maleicas en insaturaciones fumáricas más reactivas. Es particularmente ventajoso combinar estos tratamientos. La duración de la isomerización térmica es función del grado de isomerización o de la reactividad en copolimerización deseados, así como de la temperatura de operación seleccionada. Aquélla puede variar aproximadamente entre unos minutos y unas horas. A 200°C, bastan veinte minutos para alcanzar grados de isomerización del orden del 90%. A 120°C, la obtención de grados de isomerización de este orden de magnitud exige un tratamiento térmico de aproximadamente 15 horas.

El empleo de catalizadores específicos permite activar la isomerización y/o rebajar las temperaturas de isomerización. Catalizadores conocidos por el experto en la técnica son, por ejemplo, los halógenos, tales como el bromo y el yodo, los ácidos orgánicos mono- o dicarboxílicos y los cloruros de ácido correspondientes, tales como el ácido bencenocarboxílico, el ácido p-toluenosulfónico o su cloruro, las aminas alifáticas primarias o secundarias, o incluso las aminas cíclicas secundarias tales como la piperidina.

Cuando se someten los poliésteres insaturados halogenados a una isomerización térmica a temperatura elevada, superior a 200°C, se recomienda no añadir los fosfitos orgánicos más que al final de la isomerización y después de la refrigeración parcial de los poliésteres isomerizados, y ello con el fin de descartar todo riesgo de gelificación prematura de las composiciones de poliésteres.

La variación del grado de isomerización permite cubrir una gama muy grande de reactividades de copolimerización, y por tanto de aplicaciones diversas. El grado de isomerización se fija en función del campo de aplicación al que se desee destinar las resinas de poliésteres reticuladas derivadas de las composiciones de poliésteres de acuerdo con la invención. En la práctica, grados de isomerización que varían entre 20 y 95% permiten cubrir toda la gama de reactividades de las resinas de poliésteres comerciales.

Las resinas de poliésteres derivadas de las composiciones de poliésteres de acuerdo con la invención se fabrican, de una manera en sí conocida, por disolución de dichas composiciones en un monómero monoetilénicamente insaturado copolimerizable, utilizado habitualmente para la fabricación de resinas de poliésteres insaturadas, por ejemplo, un monómero vinílico tal como el estireno, acrí-

lico o metacrílico tales como el nitrilo acrílico o el metacrilato de metilo, o incluso alílico tal como el ftalato de dialilo. No obstante, se da la preferencia al estireno.

5 Es sabido que la cantidad de agente de reticulación puede variar dentro de límites considerables. Aquélla depende particularmente de la naturaleza del agente de reticulación, así como de las propiedades químicas y físicas deseadas para el producto final. Por regla general, cuanto mayor es la proporción de agente de reticulación, más flexible y menos duro es el producto final. La proporción habitual es de 20 a 50% en peso con relación al poliéster y, de modo preferente, de 30 a 40% en peso. Sin embargo, es posible utilizar proporciones mayores o menores, si se desea.

10

15

Las resinas derivadas de las composiciones de poliésteres insaturados de acuerdo con la invención pueden, además, contener aditivos diversos tales como inhibidores o promotores de polimerización, inhibidores de gelificación, estabilizadores, cargas minerales u orgánicas tales como fibras de vidrio, pigmentos, colorantes, agentes ignífugos auxiliares tales como los compuestos de antimonio y de fósforo, entre los cuales figuran el óxido de antimonio y los fosfonatos de halogenoalcohol.

20

25

La copolimerización o reticulación propiamente dicha de las resinas de poliésteres insaturados se efectúa de una manera en sí conocida en presencia de iniciadores de la polimerización vinílica y, con preferencia, de iniciadores químicos del tipo de radicales libres tales como los peróxidos de benzoflona o de metilcelcetona.

Entra igualmente dentro del marco de la presente invención la utilización conjunta de varias composiciones de poliésteres insaturados de acuerdo con la invención, o la incorporación a las composiciones de poliésteres insaturados de acuerdo con la invención de otros poliésteres insaturados, por ejemplo, poliésteres clásicos del comercio.

Las resinas reticuladas fabricadas con intervención de las composiciones de poliésteres insaturados de acuerdo con la invención, poseen propiedades de resistencia al fuego óptimas. Dichas resinas presentan, en particular, un índice de oxígeno elevado y, además, una resistencia muy buena a los rayos ultravioleta, una temperatura de distorsión bajo carga elevada, un poder humectante excelente frente a las fibras de vidrio así como propiedades mecánicas comparables y propiedades de resistencia química superiores a las de las composiciones comerciales consideradas como ignífugas.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla, no obstante.

Ejemplos 1 a 10

5 Los ejemplos 1 a 10 se refieren a la fabricación de composiciones de acuerdo con la invención. Los ejemplos 1 a 7 se refieren a la fabricación de composiciones de poliésteres insaturados clorados y que contienen fósforo por tratamiento térmico, en presencia de diversos fosfitos, de un poliéster insaturado clorado fabricado por copolimerización a 60°C, bajo agitación y en atmósfera inerte, de 39 moles de epiclorhidrina y de .26 moles de anhídrido maleico en presencia de 1,95 moles de tetracloruro de titanio. Este poliéster insaturado clorado presenta un peso molecular medio de 915, un contenido ponderal de cloro de 25,75% y un índice de acidez expresado en grupo g/kg de 0,24. El ejemplo 8 se refiere a la fabricación de una composición de poliéster insaturado clorobromado y que contiene fósforo por tratamiento térmico en presencia de fosfito de trietilo de un poliéster insaturado clorobromado fabricado por copolimerización a 60°C, bajo agitación y en atmósfera inerte, de 39 moles de epiclorhidrina y de 26 moles de anhídrido maleico en presencia de 3,9 moles de tetrabromuro de titanio. Este poliéster insaturado clorobromado presenta un peso mole-

10

15

20

25

cular medio de 670, un contenido ponderal de cloro de 18,5%, un contenido ponderal de bromo de 14% y un índice de acidez expresado en grupo g/kg de 0,6.

5 Los ejemplos 9 y 10, por último, se refieren a la fabricación de composiciones de poliésteres insaturados clorobromados y que contienen fósforo por tratamiento térmico, respectivamente en presencia de fosfito de trietilo y del producto bruto de reacción de 3 moles de epíclorhidrina con un mol de PCl_3 (a 100°C , 10 durante 6 horas, y en atmósfera de nitrógeno), de un poliéster insaturado clorobromado fabricado por reacción, en las condiciones precisadas más arriba, de 39 moles de epíclorhidrina, 26 moles de anhídrido maleico y 1,95 moles de tetrabromuro de titanio. Este poliéster insaturado 15 clorobromado presenta un peso molecular medio de 905, un contenido ponderal de cloro de 19,4%, un contenido ponderal de bromo de 8,5%, y un índice de acidez, expresado en grupo g/kg, de 0,23.

20 En cada uno de los ejemplos 1 a 10, se han sometido 100 g de poliéster insaturado halogenado a la isomerización térmica, en condiciones de temperatura y de duración que se precisan en la Tabla I adjunta, con objeto de alcanzar un grado de isomerización de las insaturaciones maleicas en insaturaciones fumáricas del 25 95% en moles.

Después de la isomerización, los poliésteres se han enfriado parcialmente antes de adicionarles fosfito. La temperatura a la que se ha realizado la adición de fosfito, así como la naturaleza y la cantidad de fosfito, se recogen en la Tabla I. Las mezclas resultantes se han sometido después al tratamiento térmico conforme a la invención a temperaturas comprendidas entre 95 y 180°C, según los casos. Las condiciones particulares del tratamiento térmico, así como el contenido de halógeno y de fósforo de las composiciones resultantes de acuerdo con la invención, figuran igualmente en la Tabla I adjunta.

Ejemplos 11 a 23

Los ejemplos 11 a 23 se refieren a resinas reticuladas.

Los ejemplos 11 a 20 se refieren a resinas reticuladas fabricadas con intervención de las composiciones de poliésteres que contienen fósforo que constituyen el objeto de los ejemplos 1 a 10, a los que corresponden uno por uno.

Los ejemplos 21 a 23, de referencia, conciernen a resinas reticuladas fabricadas con intervención de los poliésteres insaturados halogenados derivados de epíclorhidrina y de anhídrido maleico utilizados, respecti-

vamente, en las tres primeras series de ejemplos, a saber, los ejemplos 1 a 7, 8 y 9 a 10. Antes de la copolimerización y reticulación, estos poliésteres han sufrido un tratamiento térmico, en ausencia de fosfito orgánico, de tal modo que se asegure igualmente en los mismos un grado de isomerización del 95% en moles.

Las muestras, todas ellas isomerizadas en un 95% en moles, se han mezclado con estireno a fin de preparar muestras de resinas que contienen 30% en peso de estireno.

A 100 g de resina, se han añadido en cada caso 2 g de una pasta al 50% en peso de peróxido de metiletilcetona en ftalato de dimetilo, así como un acelerador que, según los casos, ha sido una solución al 1% en peso de octoato de cobalto en ftalato de dioctilo o una solución de un óxido de vanadio de concentración desconocida, vendida por Noury en Van der Lande N.V., bajo la marca "Acelerador VN 2". Se han moldeado por colada a continuación estas mezclas en forma de placas que se han mantenido durante 4 horas a la temperatura ambiente antes de post-endurecerlas por calentamiento a 100°C durante 6 horas para obtener productos transparentes muy ligeramente coloreados.

La Tabla II adjunta indica la naturaleza y la cantidad de acelerador utilizado en cada uno de los ejemplos 11 a 23, así como la resistencia a la llama de las

resinas reticuladas.

La resistencia a la llama se ha determinado de acuerdo con el ensayo HLT 15 de la Sociedad Hooker, descrito por A. J. Hammerl en "The Society of the Plastics Industry, Inc. -- 17th Annual Meeting of the Reinforced Plastics Division (1962)", Sección 12-H, pág. 3.

La comparación de los ejemplos 11 a 20 con los ejemplos 21 a 23, de referencia, muestra con suficiente claridad que las resinas reticuladas fabricadas con intervención de las composiciones de poliésteres insaturados halogenados y que contienen fósforo, que constituyen el objeto de la presente invención, presentan una resistencia a la llama netamente mejorada con relación a la de las resinas reticuladas fabricadas con intervención de los poliésteres insaturados clorados de la técnica anterior.

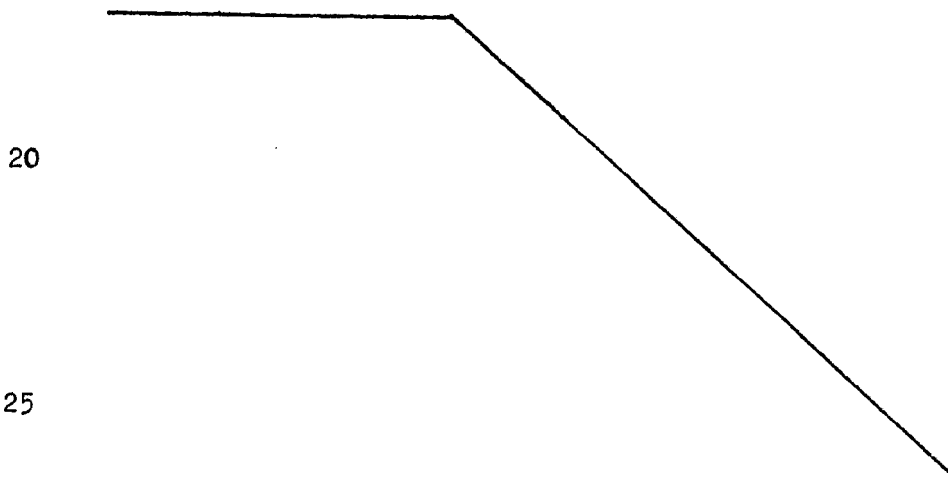


TABLA I

Composiciones de poliésteres insaturados halogenados y que contienen fósforo

| Núm. del ejemplo | Isomerización del poliéster | | Tratamiento térmico del poliéster en presencia de fosfito | | | | Análisis elemental de las composiciones resultantes g/kg | | | |
|------------------|-----------------------------|-------------|---|---|---------------------------------|-----------------|--|-----|-----|----|
| | Temperatura, °C | Duración, h | Fosfito orgánico P(OR) ₃ | | | Temperatura, °C | Duración, h | Cl | Br | P |
| | | | Temperatura de introducción, °C | Naturalidad de R | Cantidad, g por 100 g de resina | | | | | |
| 1 | 150 | 7,5 | 95 | metilo | 13 | 95 | 1 | 213 | 0 | 19 |
| 2 | 160 | 7,5 | 100 | etilo | 4 | 100 | 2 | 224 | 0 | 6 |
| 3 | 160 | 7,5 | 100 | " | 8,3 | 100 | 2 | 224 | 0 | 16 |
| 4 | 150 | 7,5 | 110 | " | 18 | 110 | 1 | 201 | 0 | 20 |
| 5 | 160 | 7,0 | 110 | alilo | 10 | 180 | 2 | 218 | 0 | 17 |
| 6 | 150 | 7,5 | 110 | producto de reacción epí-clorhidrina/PCL ₃ | 12 | 110 | 1 | 270 | 0 | 9 |
| 7 | 150 | 7,5 | 110 | | 24,5 | 110 | 1 | 292 | 0 | 13 |
| 8 | 150 | 7,5 | 110 | etilo | 6,3 | 110 | 1 | 177 | 131 | 10 |
| 9 | 150 | 7,5 | 110 | etilo | 4 | 110 | 1 | 183 | 80 | 5 |
| 10 | 150 | 7,5 | 110 | producto de reacción epí-clorhidrina/PCL ₃ | 6,3 | 110 | 0,5 | 215 | 64 | 7 |

(20)

TABLA I

Composiciones de poliésteres insaturados halogenados y que c

| Núm. del ejemplo | Isomerización del poliéster | | Tratamiento térmico del poliéster en presenc | | | Tratami | |
|------------------|-----------------------------|---------------|--|-------------------|--|-----------------|-----|
| | | | Fosfito orgánico P(OR) ₃ | | | | |
| | Tempera- tura, °C | Dura- ción, h | Temperatu- ra de intro- ducción, °C | Naturale- za de R | Cantidad, g por 100 g de resina | Tempera tura, ° | |
| 5 | 1 | 150 | 7,5 | 95 | metilo | 13 | 95 |
| 10 | 2. | 160 | 7,5 | 100 | etilo | 4 | 100 |
| | 3 | 160 | 7,5 | 100 | " | 8,3 | 100 |
| | 4 | 150 | 7,5 | 110 | " | 18 | 110 |
| | 5 | 160 | 7,0 | 110 | alilo | 10 | 180 |
| 15 | 6 | 150 | 7,5 | 110 | producto de reac- ción epi- clorhi- drina- /PCl ₃ | 12 | 110 |
| | 7 | 150 | 7,5 | 110 | | 24,5 | 110 |
| 20 | 8 | 150 | 7,5 | 110 | etilo | 6,3 | 110 |
| | 9 | 150 | 7,5 | 110 | etilo | 4 | 110 |
| 25 | 10 | 150 | 7,5 | 110 | producto de reac- ción epi- clorhi- drina- /PCl ₃ | 6,3 | 110 |

enados y que contienen fósforo

| ter en presencia de fosfito | | | Análisis elemental de las composiciones resultantes g/kg | | |
|-----------------------------|-----------------|-------------|--|-----|----|
| Tratamiento térmico | | | | | |
| idad, r 100 resina | Temperatura, °C | Duración, h | Cl | Br | P |
| 3 | 95 | 1 | 213 | 0 | 19 |
| 4 | 100 | 2 | 224 | 0 | 6 |
| 8,3 | 100 | 2 | 224 | 0 | 16 |
| 8 | 110 | 1 | 201 | 0 | 20 |
| 0 | 180 | 2 | 218 | 0 | 17 |
| 2 | 110 | 1 | 270 | 0 | 9 |
| 24,5 | 110 | 1 | 292 | 0 | 13 |
| 6,3 | 110 | 1 | 177 | 131 | 10 |
| 4 | 110 | 1 | 183 | 80 | 5 |
| 6,3 | 110 | 0,5 | 215 | 64 | 7 |

(20)

TABLA II

Resinas de poliésteres reticuladas

| Núm. del ejemplo | Reticulación de las resinas que contienen 30% de estireno | | Propiedades ignífugas de las resinas reticuladas |
|------------------|---|------------|--|
| | Acelerador | | Resistencia a la llama, ensayo HLT 15 |
| | Naturaleza | Cantidad * | |
| 11 | Oxido de V | 1 | 84 |
| 12 | " | " | 20 |
| 13 | " | " | 24 |
| 14 | " | " | 44 |
| 15 | " | " | 100 |
| 16 | " | " | 76 |
| 17 | " | " | 100 |
| 18 | Octoato de Co | 0,25 | 100 |
| 19 | Oxido de V | 1 | 100 |
| 20 | " | " | 100 |
| 21 (R) | Octoato de Co | 0,5 | 0 |
| 22 (R) | " | " | 52 |
| 23 (R) | " | " | 20 |

* Las cantidades de acelerador utilizadas se expresan en g de solución por cada 100 g de resina.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 11 de Diciembre de 1973, bajo el Nº 138.732, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10
15
20
1ª.- Un procedimiento para la fabricación de composiciones de poliésteres insaturados halogenados y que contienen fósforo, caracterizado por el hecho de que se tratan térmicamente los poliésteres insaturados halogenados obtenidos por copolimerización de al menos una α -epihalohidrina y de anhídrido maleico, solo o en mezcla con otro anhídrido orgánico, efectuándose dicho tratamiento térmico, en presencia de un fosfito orgánico, a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el fosfito orgánico responde a la fórmula general



3-12-74

en la que R_1 , R_2 y R_3 representan radicales alcoholo, haloalcoholo o alquenoilo, lineales o ramificados de 1 a 6 átomos de carbono, o fenilo.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que R_1 , R_2 y R_3 representan el radical 2,3-dicloropropilo.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza a título de fosfito orgánico el producto bruto de la reacción de tres moles de epíclorhidrina con un mol de tricloruro de fósforo.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el tratamiento térmico se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se tratan poliésteres insaturados halogenados obtenidos por copolimerización de al menos una α -epihalohidrina y de anhídrido maleico, solo o en mezcla con otro anhídrido orgánico, en presencia de un tetrahalogenuro de titanio, seleccionándose el halógeno de entre el grupo constituido por el cloro y el bromo.

25 7ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION

DE COMPOSICIONES DE POLIESTERES INSATURADOS HALOGE--
NADOS Y QUE CONTIENEN FOSFORO"

Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de veinticuatro hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A. 11 DIC. 1974

10

Oscar de Elzoburu
Per Poder.

15

20

25

3-12-74