

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

445962 A1

ES

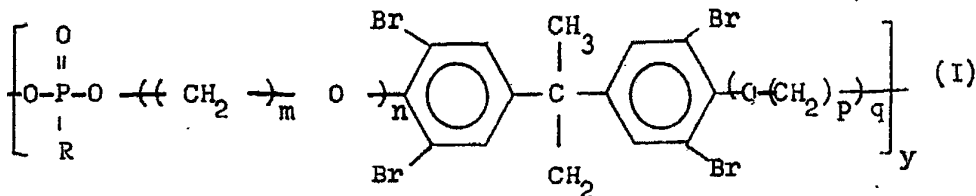
FECHA DE PRESENTACION
17 MAR. 1976

PATENTE DE INVENCION

(30) PROPIETARIO (31) DOMICILIO 10057/75		(32) FECHA 11 de marzo de 1.975	(33) PAIS Inglaterra
(42) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G; C09K	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
(54) TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para preparar compuestos poliméricos conteniendo fósforo.			
(71) SOLICITANTE (ES) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa	CONCEDIDA		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres, SW1P, 3JF, Inglaterra.			
(72) INVENTOR (ES) Dennis Richard Sheard Ian Stuart Fisher.	20 ENE. 1977		
(73) CEDENTE			
(74) AGENCIA DE PATENTES D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET			

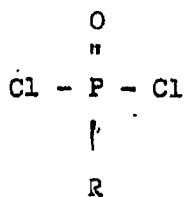
La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar compuestos poliméricos que contienen fósforo útiles como aditivos ignífugos para polímeros formadores de fibras y de películas.

5 Según la presente invención, se proporciona un compuesto que contiene fósforo, de fórmula:

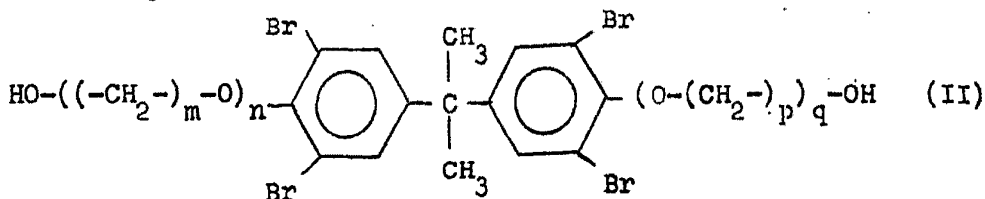


10 en la que R es fenilo o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; m y p son cada uno independientemente enteros de 2 a 6; n y q son independientemente enteros de 1 a 10; e y es un entero de al menos 2. Es preferible que y tenga un valor de al menos 3. Por otra parte, es preferible que y no exceda de 30. Asimismo, se prefiere que m y p sean cada uno 2. Igualmente, es preferible que n y q sean cada uno 1.

15 El procedimiento de la invención para preparar los compuestos poliméricos que contienen fósforo, comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula:



20 en la que R es fenilo o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, con un compuesto de fórmula:

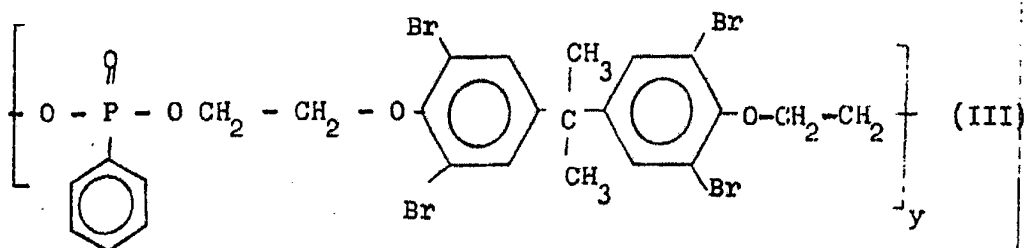


en la que m, n, p y q se definen como anteriormente, bajo condiciones para la separación del cloruro de hidrógeno.

Los grupos finales de la molécula polimérica que contiene fósforo, son aquellos resultantes del procedimiento de fabricación.

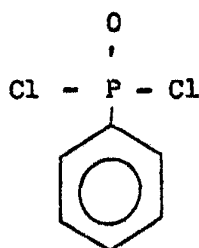
5

En particular, se prefieren obtener compuestos de fórmula:

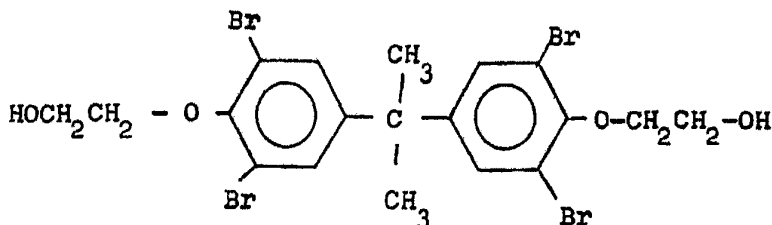


mediante reacción del compuesto de fósforo de fórmula

10



con etoxilato de tetrabromobisfenol A de fórmula:



Los compuestos obtenidos por el procedimiento de la presente invención, son útiles como aditivos ignífugos para polímeros formadores de fibras y películas.

15

Con preferencia, el aditivo ignífugo debe-

La muestra se fija verticalmente en un sujetador en forma de U para proporcionar un area expuesta de 150 mm de altura por 38 mm de ancho y se coloca en una chimenea de cristal vertical de 95 mm de diámetro y 310 mm de altura. Una mezcla de oxígeno y nitrógeno se pasa por la chimenea con una velocidad de flujo de 4 cm/seg. El borde superior de la muestra se contrae con una llama de gas butano mientras que se varia la concentración de oxígeno. El valor LOI es la concentración de oxígeno más baja (expresado como un porcentaje en volumen de la mezcla total oxígeno/nitrógeno) a la cual la muestra se quemada durante 3 minutos o 50 mm de longitud de la muestra. Con el fin de evitar el comportamiento de goteo/contracción que puede interferir con el ensayo, se cosen en la muestra 3 filas verticales de hilo de vidrio (uno de ellos por el centro de la muestra y los otros dos paralelos y espaciados en 12 mm a cada lado del hilo central. Estos hilos de fibra de vidrio actuan como mecha.

Cuanto mayor sea el valor LOI, mayor será la resistencia inherente de la muestra a la inflamabilidad.

Se pueden obtener valores LOI de 25 ó más para poliéster, impartiendo así un nivel muy sustancial de resistencia a la inflamabilidad.

EJEMPLO 1

Se calienta con agitación, bajo nitrógeno, lentamente a 200°C, en unas 6 horas, 60,7 partes de 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)-3,5-dibromofenil]propano y 19,5 partes de dicloruro fenilfosfónico con 0,10 partes de cloruro cálcico anhidro. La presión se reduce entonces a 100 mm de Hg mientras se eleva la temperatura a 240-250°C en 30 minutos, manteniéndose en éste valor durante 10 minutos. Después de enfriar bajo

5 nitrógeno, el producto es un sólido frágil, de color marrón claro transparente. Punto de fusión: 90°C aproximadamente. La relación de viscosidad (que consiste en la relación de tiempos de flujo de una solución al 2 % (peso a volumen de disolvente) en cloroformo al tiempo del disolvente solo en un viscosímetro Ostwald a 25°C) es de 1,08. El peso molecular del producto corresponde al de la fórmula III en la cual y es 2.

EJEMPLO 2

10 Se disuelve en 1,1,2,2-tetracloroetano, bajo nitrógeno, con agitación, 124,9 partes de 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)-3,5-dibromofenil]propano y 39 partes de dicloruro fenilfosfónico con 0,14 partes de cloruro cálcico anhidro. La mezcla se calienta en un baño de aceite lentamente, en 8 ho-
15 ras, a una temperatura de baño de 200°C y se mantiene a esta temperatura bajo fuerte reflujo durante 6 horas. Después de dejar enfriar, se añaden 108 ml más de tetracloroetano y la solución resultante se añade en una corriente lenta a 1.800 ml de metano fuertemente agitado. En el fondo se separa un aceite viscoso. El licor sobrenadante se decanta y el residuo se ca-
20 lienta en vacío a 90°C para separar disolvente. Tras enfriar, el producto es un sólido transparente de color marrón pálido, cuyo punto de fusión es de 70-90°C. La relación de viscosidad (2 % en cloroformo) es de 1,09.

EJEMPLO 3

25 Se disuelven 50 partes de oligómero preparado como en el ejemplo 2 en 200 ml de cloroformo, se añaden 300 ml de metanol, se agita la mezcla y se deja separar durante la noche. La capa viscosa del fondo se evacua y el disolvente se evapora bajo presión reducida a 100°C. Tras enfriar, el resi-
30 duo se convierte en un sólido frágil (16,8 partes). La rela-

ción de viscosidad (2 % en cloroformo) es de 1,17.

EJEMPLO 4

5 Se mezclan 135 partes de virutas de polímero de tereftalato de polietileno (viscosidad intrínseca 0,67), preparado mediante el empleo de trióxido de antimonio como catalizador, con 15 partes de oligómero en polvo del ejemplo 1 y se seca por calentamiento a 130°C, a una presión de 100 mm de Hg, durante 5 horas.

10 La mezcla seca se funde a 275°C bajo una corriente de nitrógeno y se agita durante 10 minutos. El polímero fundido se extruye entonces en una corriente delgada y se enfria en un baño de agua fría. El cordón de polímero se rompe, se vuelve a secar in vacuo y se comprimen 100 gramos en una varilla cilíndrica por calentamiento en un molde a
15 220°C bajo una presión de 5,25 kg/cm². La varilla resultante de polímero se transfiere al cilindro de una máquina de hilatura de varillas que funciona a una temperatura de fusión de 262°C y se hila bajo una presión hidráulica de 4 kg/cm² a través de una hilera de agujeros, a una velocidad de 3 g/min.
20 Se recogen 3 mudas de 5 minutos a una velocidad de enrollado de 300 m/minuto. A continuación se pliegan conjuntamente y se estiran en una relación de 3,5:1 sobre un pasador caliente (a 80°C) y placa (a 100°C) para dar un hilo de 76 decitex que se teje por punto a una media elástica empleando una máquina
25 de tejedura de punto circular. Esta media elástica se ensaya según el método descrito anteriormente, teniendo un índice de oxígeno limitativo de 29,1. Una muestra comparable de una media elástica fabricada a partir de polímero de tereftalato de polietileno sin mezclar, tenía un índice de oxígeno limitativo de 22.
30

EJEMPLO 5

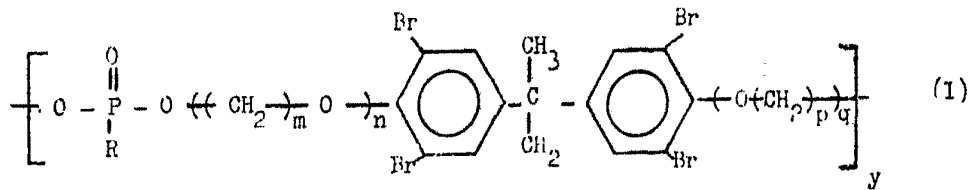
Se repite el procedimiento del ejemplo 4 usando respectivamente muestras del oligómero de fenilfosfato obtenido como en los ejemplos 2 y 3. No se observa dificultad alguna durante el hilado de las mezclas, pero el hilo de la mezcla con el oligómero del ejemplo 2 mostró tendencia a romperse durante el estirado y tejedura por punto. Con fines comparativos, se utilizó una relación de estirado de 3:1. Los resultados de la medición del índice de oxígeno limitativo y de la relación de viscosidad de los hilos, se muestran en la siguiente Tabla. La relación de viscosidad (o VR) se mide como la relación de tiempos de flujo en un viscosímetro Ostwald de una solución al 1 % (peso a volumen de disolvente) del polímero en o-clorofenol, en comparación con el disolvente anterior.

<u>Muestra</u>	<u>Polímero</u> <u>VR</u>	<u>Hilo</u> <u>VR</u>	<u>Índice de oxígeno limitativo</u>
Oligómero del Ejemplo 2	1,47	1,46	25,8
Oligómero del Ejemplo 3	1,50	1,47	25,9
Control sin oligómero	1,70	1,68	20,4

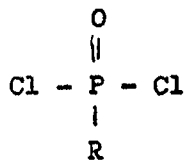
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

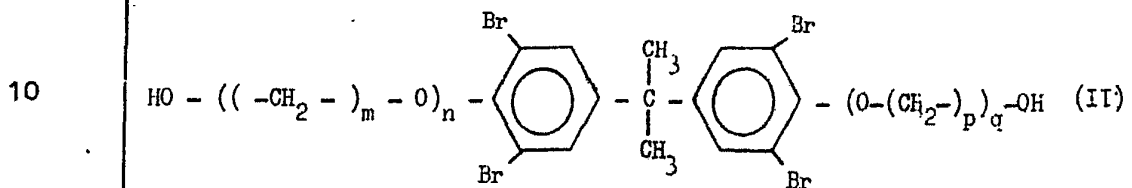
1.- Procedimiento para preparar compuestos poliméricos conteniendo fósforo, útiles como aditivos ignífugos para polímeros formadores de fibras y películas, cuyos compuestos fosforados tienen la fórmula:



5 en la que R es fenilo o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; m y p son cada uno independientemente enteros de 2 a 6; n y q son independientemente enteros de 1 a 10; e y es un entero de al menos 2; caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de fósforo de fórmula:



en la que R se define como anteriormente, con un compuesto de fórmula:



en la que m, n, p y q se definen como anteriormente, bajo condiciones en las cuales se separe cloruro de hidrógeno.

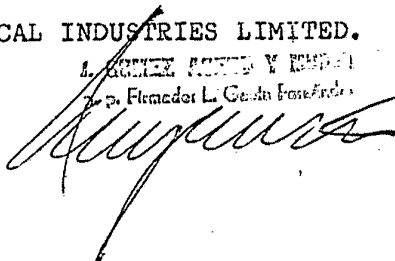
2.- Procedimiento para preparar compuestos poliméricos conteniendo fósforo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 MAR. 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GONZALEZ AGUIRRE Y COMPAÑIA
S. A. Filiales de La Caixa Económica

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'L. Gonzalez Aguirre', is written over the typed name and company information.