

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		25.3.77

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 12 843.8	26.3.76	Rep.Fed.A1.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS A PARTIR DE BISESTERES INSATURADOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana		
73 INVENTOR (ES)		
Dr. Egon Norbert Petersen, Dr. Norbert Vollkommer, Dr. Georg Blumenfeld, Dr. Hermann Richtzenhain y Dr. Wilhelm Vogt		
72 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 64.685)

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

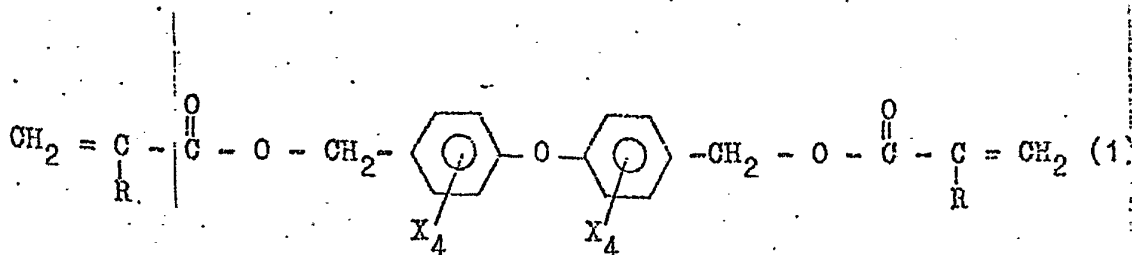
UNE A-4 MOD. 3106

PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

IFG 20 JUL. 1978

1

Objeto de la presente solicitud de patente son bisacrilatos y bismetacrilatos de la fórmula (1) siguiente,



11

en la que R significa hidrógeno o un grupo metilo, y X significa cloro y/o bromo, así como un procedimiento para la preparación de estos compuestos.

15

Otros objetos de la invención son polímeros a base de compuestos de la fórmula I, su preparación y su utilización como agentes ignífugos.

20

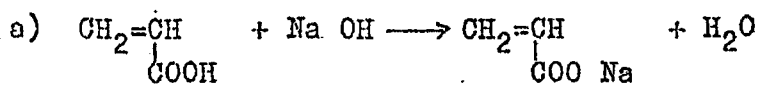
La preparación de los ésteres insaturados se logra por reacción de 4,4'-bisclorometil-octaclorodifeniléter o de 4,4'-bisclorometil-octabromodifeniléter con las sales de metales alcalinos del ácido acrílico o del ácido metacrílico, en disolventes polares miscibles con agua al menos en pequeña extensión.

25

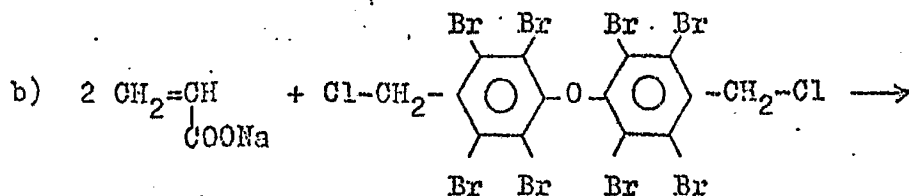
La preparación de los ésteres insaturados según la invención -formulada en el ejemplo del bisacrilato sustituido con bromo - transcurre según el esquema de fórmulas:

30

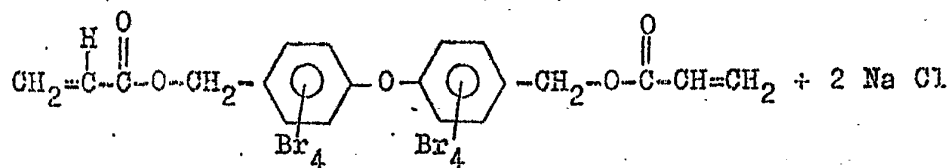
1



5



10



15

Las sustancias según la invención contienen, repartidos en ambos anillos aromáticos, muy preferentemente ocho sustituyentes halógeno, siendo posibles sólo sustituyentes bromo o sólo sustituyentes cloro, o una sustitución mixta con bromo así como también con cloro. Para la síntesis de agentes ignífugos son muy convenientes, junto a los sustituyentes bromo en los anillos aromáticos, en muchos casos mezclas en las que están presentes 6 a 8, en especial 7 a 8, sustituyentes bromo, y 2 a 0, en especial 1 a 0, sustituyentes cloro.

25

Es posible que estén presentes menos de ocho sustituyentes halógeno por molécula, por ejemplo entre 7 y 8, pero esto no es preferido.

30

En las sustancias de partida, una pequeña parte del cloro de los grupos clorometilo puede ser reem-

1 plazada por bromo, pero tampoco esto es preferido.

5 En un disolvente orgánico polar, los ácidos carboxílicos insaturados son transformados en las sales de metales alcalinos o de amonio por adición de, por ejemplo, alcoholatos, hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinos, o de aminas terciarias. Entre los compuestos de metales alcalinos son muy preferidos los hidróxidos; por regla general éstos se añaden como soluciones acuosas.

10 Después de ello, se añade 4,4'-bisclorometil-octahalogenodifenil-éter en un exceso estequiométrico de 1 a 10 % en moles de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico insaturado, y se hace reaccionar para formar el biséster en presencia de un inhibidor de polimerización, a temperaturas de 70 a 150°C.

15 La formación de sal entre el ácido acrílico o metacrílico y el hidróxido de metal alcalino se realiza por lo general a temperatura ambiente, añadiéndose con agitación al ácido previamente dispuesto en el disolvente, después de añadir el inhibidor de polimerización, la solución acuosa del hidróxido de metal alcalino, de preferencia al 50 por ciento.

20 Después de la incorporación del 4,4'-bisclorometil-octahalogenodifenil-éter, se calienta a la temperatura de reacción de 70 a 150°C, de preferencia de 90° a 130°C, y se hace reaccionar hasta que la reacción esté prácticamente completa. El tiempo de reacción está entre 0,5 y 5, de preferencia entre 1 y 3, horas. La reacción puede ser vigilada por determinación cuantitativa del cloruro de metal alcalino resultante, por ejem-

25

30

1 plo por la determinación de cloruros según Mohr. Como  
disolvente polar para la preparación de los bisésteres  
insaturados de la fórmula (1), con X = cloro, son ade-  
cuados, por ejemplo, alcoholes con 2 a 4 átomos de car-  
5 bono, glicoles, éter-alcoholes, éteres cíclicos tales  
como tetrahidrofurano y dioxano, dimetoxietano, dime-  
tilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y  
dimetilsulfóxido. De preferencia se utiliza etilengli-  
colmonometiléter.

10 Como disolvente polar para la preparación de  
los bisésteres insaturados de la fórmula (1) con X = bro-  
mo, son adecuados, por ejemplo, dimetilformamida, dime-  
tilacetamida, N-metilpirrolidona, hexametiltriamida de  
ácido fosfórico y dimetilsulfóxido. Preferentemente se  
15 utiliza N-metilpirrolidona.

Como inhibidores son adecuados hidroquinona,  
para-benzoquinona, pirocatequina, 4-ter-butyl-piroca-  
tequina, hidroquinonmonometiléter, 2,4,6-tri-ter-butyl-  
fenol. De preferencia se utiliza hidroquinona.

20 Como formadores de sales se utiliza preferen-  
temente NaOH ó KOH. El exceso sobre la cantidad este-  
quiométrica de 1 a 10 % en moles del acrilato o meta-  
crilato de metal alcalino frente al bisclorometilooctaha-  
logenodifeniléter debe garantizar una reacción comple-  
25 ta del producto de partida citado en último lugar. Las  
cantidades en exceso de acrilato o metacrilato de metal  
alcalino pueden ser fácilmente separadas en el trata-  
miento de la carga de reacción, conjuntamente con el  
cloruro de metal alcalino resultante.

30 El hidróxido de metal alcalino y el ácido

1 insaturado pueden ser empleados en cantidades equiva-  
lentes entre sí. Sin embargo, con vistas a evitar la  
formación de productos secundarios indeseados, tales  
5 como polímeros, que se forman por polimerización vini-  
fica ya durante la esterificación, se ha manifestado  
como ventajoso utilizar el ácido insaturado en un pe-  
queño exceso sobre la cantidad estequiométrica frente  
al formador de sal, de forma que la mezcla de reacción  
10 muestre una reacción ácida durante la formación de sal  
y después de realizada ésta. Con ello el inhibidor fe-  
nólico entra en acción de modo suficiente.

Al término de la reacción se encuentran en  
solución los productos de reacción, con excepción del  
cloruro de metal alcalino, así como de pequeñas porcio-  
15 nes de los bisacrilatos o bismetacrilatos ya reticula-  
das por polimerización. Por filtración o centrifugación  
se puede separar de los productos no disueltos. Al en-  
friar el producto filtrado se separan por cristaliza-  
ción por regla general los bisésteres de la fórmula (1)  
20 con  $R = H$ , con elevados rendimientos y pureza suficien-  
te. Son separados, lavados con agua hasta que estén e-  
xentos de cloruros, y secados de preferencia a tem-  
peratura ambiente. Para el aislamiento del éster se pue-  
de también verter en agua la solución de reacción, de  
25 preferencia después de separación de las porciones no  
disueltas en caliente, y de este modo precipitar los  
productos de reacción. Tal modo de trabajo se recomien-  
da en el caso de los bisésteres metacrílicos que se se-  
paran por cristalización de modo algo más lento e incom-  
30 pleto.



1 tienen en tal caso homopolímeros, o también copolíme-  
ros, insolubles y reticulados. El mecanismo de polime-  
rización tanto para la homopolimerización como también  
5 para la copolimerización se desarrolla preferentemente  
por radicales, aunque se logra también una provocación  
aniónica de la polimerización. Como formadores de ra-  
dicales se pueden utilizar peróxidos orgánicos o inor-  
gánicos, o compuestos azoicos alifáticos. De preferen-  
cia se utilizan peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-  
10 cumilo o peroxidisulfato potásico, así como azodisobu-  
tironitrilo. Los formadores de radicales pueden ser in-  
ducidos a la descomposición por vía térmica, por radia-  
ción rica en energía, o por una reacción redox. Entran  
en consideración las temperaturas habituales de polime-  
15 rización, en general en el intervalo desde 0°C a 150°C.  
También es posible una provocación puramente térmica  
de la polimerización, sin adición de iniciadores.

En calidad de comónómeros para la prepara-  
ción de los copolímeros son adecuados monómeros etilé-  
nicamente insaturados, copolimerizables con los bisés-  
20 teres insaturados de la fórmula (1), en especial esti-  
reno, acrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico y del  
ácido metacrílico, preferentemente con 1 a 6 átomos de  
carbono en el radical alcohólico, acrilatos y metacri-  
25 latos de bencilo no sustituidos y sustituidos con clo-  
ro o bromo, bisacrilatos o bismetacrilatos de xilileno  
no sustituidos y sustituidos con cloro o bromo, buta-  
dieno e isopreno, los ácidos fumárico y maleico o sus  
anhídridos, sus ésteres, así como eventualmente tam-  
30 bién cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y otros.

1 En este caso es igualmente posible la polimerización  
de varios comonómeros para formar terpolímeros. Comonó-  
meros preferidos son estireno, ésteres de los ácidos  
5 acrílico y metacrílico, así como ésteres y poliésteres  
de los ácidos fumárico y maleico. En el caso de estos  
últimos, se trata del endurecimiento de las soluciones  
estirénicas de resinas de poliésteres insaturados, a  
base de componentes de dioles tales como etilenglicol  
o neopentilglicol, componentes de ácidos insaturados,  
10 tales como los ácidos fumárico o maleico, así como e-  
ventualmente componentes de ácidos dicarboxílicos satu-  
rados adicionales, incluyéndose en la copolimerización  
con reticulación de los dobles enlaces de los ésteres  
fumáricos o maleicos con estireno, también los bisés-  
15 teres insaturados de la fórmula (1).

La polimerización de los bisésteres de la  
fórmula (1) según la invención, y la copolimerización  
con los monómeros antes mencionados, pueden realizarse  
en masa o sustancia, en solución, o en suspensión.

20 Puesto que la homopolimerización o la copoli-  
merización en masa conduce a productos reticulados, in-  
fusibles, se realiza convenientemente después de confor-  
mación.

25 En el caso de la homopolimerización o copoli-  
merización en solución, dependiendo de la naturaleza  
del disolvente, y en el último caso del comonómero, se  
pueden obtener productos en forma de polvo, exentos  
de disolvente, o geles polímeros hinchados, que contie-  
nen disolvente.

30 Si se han de preparar bisacrilatos o bismeta-

1 crilatos reticulados por polimerización total, no es  
necesario separar, desde el punto de vista de los apa-  
ratos, la síntesis de los monómeros de la fórmula es-  
5 tructural (1), a base de ácido acrílico o metacrílico  
y 4,4'-bisclorometilooctahalogenodifeniléter, de la sub-  
siguiente polimerización por radicales con reticulación;  
tanto la reacción de condensación para la formación de  
ésteres como la polimerización pueden ser llevadas a  
cabo en una "reacción en una sola etapa", sin aislamien-  
10 to ni purificación del producto intermedio de la fórmu-  
la (1). El polímero reticulado, que precipita en estado  
insoluble, se filtra con succión, se lava posteriormen-  
te con disolvente orgánico, se lava con agua hasta que  
esté exento de cloruros, y se seca.

15 Es muy digno de destacar que, por consiguient-  
te, la preparación de los polímeros reticulados es po-  
sible directamente a partir del compuesto bisclorometí-  
lico en una única etapa de procedimiento, mezclando el  
monómero en su solución solamente con el iniciador de  
20 polimerización y eventualmente con un disolvente, y ca-  
lentando adicionalmente. Por consiguiente, en este ca-  
so las impurezas y sustancias acompañantes no perturban  
la preparación de los monómeros, y tampoco tienen in-  
fluencia radicales de grupos clorometílicos.

25 Los polímeros así preparados tienen -contra  
lo que era de esperar- un peso molecular no reducido y  
el mismo cuadro de propiedades que los polímeros prepa-  
rados a partir de bisésteres acrílicos o metacrílicos  
aislados y purificados.

30 Una ventaja de los copolímeros consiste en su

1 difícil inflamabilidad o su incombustibilidad.

5 Es generalmente habitual hacer difícilmente inflamables o incombustibles a materiales sintéticos añadiéndoles durante su transformación sustancias inhi-  
bidoras de la combustión. Por regla general se utilizan para ello sustancias que no poseen ningún tipo de afinidad química con los polímeros orgánicos, que consti-  
tuyen los materiales sintéticos, tales como por ejemplo sustancias orgánicas o inorgánicas de bajo peso molecu-  
lar, que contienen halógenos o también fósforo y nitró-  
10 geno, o mezclas de tales compuestos con óxidos metálicos, que a veces se refuerzan recíprocamente en su efecto inhibitor de la combustión. Tales aditivos para materiales sintéticos, junto a su efecto inhibitor de la  
15 combustión, tienen siempre además efectos secundarios, que por regla general son indeseados, ya que modifican desfavorablemente las propiedades características de los materiales sintéticos y limitan su aptitud para la utilización. Así, sustancias inhibitoras de la combus-  
20 tión, que son añadidas al material sintético en forma de polvo y que se conservan como polvo o que son separadas de nuevo como fase propia, actúan la mayoría de las veces no sólo en el deseado modo inhibitor de la combustión, sino además de ello como materiales de carga, que modifican las propiedades mecánicas, que por  
25 regla general actúan aumentando la fragilidad y empeorando el alargamiento a la rotura y la tenacidad al impacto.

30 En casi todos los casos, los agentes ignífugos añadidos tienen una tendencia más o menos intensa

1 a separarse de nuevo del material sintético, por difu-  
sión. Por esta separación por difusión no sólo se supri-  
me de nuevo poco a poco la incombustibilidad de los ma-  
5 teriales sintéticos, sino que para muchos sectores de  
utilización tales materiales sintéticos, aprestados de  
modo resistente a la combustión, no son utilizables,  
por ejemplo para la construcción de instalaciones y e-  
quipos eléctricos.

10 La ventaja de la utilización del apresto igní-  
fugo según la invención consiste en que el agente igní-  
fugo es unido con los materiales sintéticos por copo-  
limerización, por consiguiente por enlaces homopolares,  
lo que hace imposible una separación por difusión. Ade-  
más, puesto que el agente ignífugo no posee ningún ca-  
15 rácter de material de carga, no se produce ningún empeo-  
ramiento de las propiedades mecánicas; a diferencia de  
ello se logran mejoras apreciables, en especial de la  
estabilidad dimensional en caliente y de la resistencia  
a la tracción.

20 Los polímeros o copolímeros reticulados de  
los bisésteres acrílicos o metacrílicos que contienen  
bromo, de la fórmula estructural (I), tienen una esta-  
bilidad térmica desusadamente elevada para compuestos  
orgánicos bromados, que permite una transformación sin  
25 problemas, o un empleo prolongado de los polímeros se-  
gún la invención, a temperaturas de hasta 320°C o hasta  
280°C respectivamente, sin peligro de descomposición o  
de deterioro térmico.

30 Las temperaturas de transformación y de empleo  
de los polímeros y copolímeros están por consiguiente,

1 de un modo ventajoso, por encima de las temperaturas de  
transformación de numerosos materiales sintéticos, por  
lo que según la invención se abren para materiales sin-  
téticos ignifugados los intervalos de temperatura que  
5 no son accesibles o que lo son sólo difícilmente para  
materiales sintéticos con adición de agentes ignifugos  
convencionales.

Los bisacrilatos y bismetacrilatos de la fór-  
mula (I) representan también componentes interesantes  
10 para resinas termoendurecibles (reticulables por radi-  
cales). En este caso es posible endurecer los bisésteres  
en masa, después de conformación, o también añadir-  
los a otros acrilatos, metacrilatos, bisacrilatos o bis-  
metacrilatos, como componentes reticulantes reactivos.

15 Los bisésteres insaturados de la fórmula (1)  
pueden servir también preferentemente como componentes  
de reticulación de resinas de poliésteres insaturados.  
En el endurecimiento, los dobles enlaces de maleato o fu-  
marato de la resina de poliésteres insaturados reaccio-  
20 nan con los dobles enlaces del estireno, así como con  
los dobles enlaces de los bisésteres insaturados según  
la invención, con copolimerización reticulante por ra-  
dicales. Por la inclusión de los compuestos de la fórmu-  
la (1) en el proceso de reticulación se logran valiosas  
25 mejoras de las propiedades, en especial de la estabili-  
dad dimensional en caliente y de la resistencia a la  
tracción, conservándose sorprendentemente la tenacidad  
al impacto sin y con entalladura.

También resinas de poliésteres insaturados li-  
30 bres de estireno pueden ser endurecidas con los bisésteres

1 res insaturados según la invención, por ejemplo en el sector de utilización de masas de moldeo por compresión.

5 Homopolímeros y copolímeros con elevadas proporciones de sustancias de la fórmula (1), en el intervalo de desde 40 hasta 99,9 %, de preferencia de 70 a 99,9 % en peso, pueden encontrar utilización como agentes ignífugos polímeros, impidiéndose debido a la insolubilidad, de un modo muy ventajoso, la eliminación paulatina del agente ignífugo por extracción con disolventes o por emigración.

10 Asimismo es posible la adición de los polímeros de la fórmula 2, en especial de los que tienen 40 a 70, de preferencia 50 a 70 %, en peso de bromo, a otros polímeros, como agente ignífugo, siendo conveniente la adición de 5 a 25 % en peso, eventualmente con cantidades adicionales de  $Sb_2O_3$ .

15 Ejemplo 1 : Preparación del biséster acrílico de la fórmula (1) con X= cloro

20 En un recipiente de reacción provisto de agitador y refrigerante de reflujo se disuelven 31,6 g (0,44 moles) de ácido acrílico y 1 g de hidroquinona, como inhibidor de polimerización, en 300 ml de metilglicol, y a la solución se añade con agitación en porciones, la solución de 16,8 g (0,42 moles) de hidróxido de sodio en 16,8 g de agua. A continuación se añaden 108,6 g (0,2 moles) de 4,4'-bisclorometiloctaclorodifeniléter, y se calienta durante 2 horas a la temperatura de reacción de

30

1 110°C.

La determinación de cloruros según Mohr indicó 97% de conversión. Para separar de pequeñas porciones no disueltas, la solución de carga de reacción aún  
 5 caliente se filtró con succión a través de una placa de vidrio fritado. Para completar la separación por cristalización del producto de reacción, en la solución de carga de reacción se introdujeron con agitación durante el enfriamiento 100 ml de agua y se enfrió a 0°C.  
 10 Se separó un precipitado incoloro, cristalino, que se filtró con succión, se lavó con agua hasta que estuvo libre de cloruros, y se secó a temperatura ambiente sobre  $P_2O_5$ .

El rendimiento fue de 78 g, correspondientes  
 15 a 65,4 % del teórico. A partir de las aguas madres, por adición de 400 ml de agua se pudieron precipitar aún 26 g, correspondientes a 21,8 %, con lo que el rendimiento total fue de 104 g, correspondientes a 87 % del teórico. Punto de fusión de la fracción separada por  
 20 cristalización.p.f. = 124 - 136°C, y de la fracción precipitada p.f. = 105 - 131°C. Por recristalización de la primera fracción en metilglicol resulta un producto con p.f. = 132-138°C. La determinación del contenido de dobles enlaces según Beesing indicó para el biséster  
 25 acrílico recristalizado una pureza de 98,1 %.

Análisis elemental : calculado C 39,1 Cl 46,2  
 encontrado C 38,8 Cl 46,6

30 Ejemplo 2: Preparación del biséster metacrílico de la fórmula (1) con X = cloro

1 En un recipiente de reacción provisto de agitador y re-  
frigerante de reflujo se disuelven 94,7 g (1,1 moles)  
de ácido metacrílico y 2 g de hidroquinona, como inhi-  
bidor de polimerización, en 500 ml de metilglicol, y a  
5 la solución se añade lentamente y con agitación la so-  
lución de 42 g (1,05 moles) de hidróxido de sodio en  
42 g de agua. A continuación se añaden 271,5 g (0,5 mo-  
les) de 4,4'-bisclorometilooctaclorodifeniléter, y la  
mezcla de reacción se calienta durante 1,5 horas a  
10 110°C. Liberados de porciones no disueltas por filtra-  
ción en caliente, se separan por cristalización de la  
solución de carga de reacción enfriada 208 g del bisés-  
ter metacrílico buscado lo que corresponde a un rendi-  
miento de 64,8 % del teórico. A partir de las aguas ma-  
15 dres, por adición de 800 ml de agua, se precipitaron  
de nuevo 62,4 g, correspondientes a 19,4 % del teórico.  
El rendimiento total es de 270,4 g, correspondientes a  
84,2 % del teórico. Punto de fusión de la fracción se-  
parada por cristalización 91 - 102°C, y de la fracción  
20 precipitada 82 - 92°C. Por recristalización de la pri-  
mera fracción en metilglicol se eleva el punto de fu-  
sión a 99-104°C.

Análisis elemental :	calculado	C 41,1	Cl 44,2
	encontrado	C 40,3	Cl 45,0

25

Ejemplo 3 : Preparación del biséster acrílico de la fór-  
mula (1) con X = bromo

30

En un recipiente de reacción provisto de agitador y de  
refrigerante de reflujo se disuelven 76 g (1,05 moles)

1 de ácido acrílico y 1,5 g de hidroquinona, como inhibi-  
dor, en 800 ml de N-metilpirrolidona, y se añade en por-  
ciones una solución acuosa al 50 por ciento en peso de  
41 g (1,02 moles) de hidróxido de sodio. A continuación  
5 se incorporan 449 g (0,5 moles) de 4,4'-bisclorometiloc-  
tabromodifeniléter, y se calienta a la temperatura de  
reacción de 110°C. Después de 1,5 horas a 110°C, la con-  
versión es casi cuantitativa (determinación de Cl según  
Mohr).

10 Después de la separación de las porciones no  
disueltas en caliente, después del enfriamiento, se se-  
para por precipitación por adición de agua el producto  
de reacción, se lava con agua y se seca a temperatura  
ambiente.

15 Se obtienen 430 g del biséster acrílico bus-  
cado, correspondientes a un rendimiento de 88,8 % del  
teórico. Punto de fusión p.f. = 143-151°C, y después de  
recristalización en metilglicol, 146 - 152°C. La deter-  
minación del contenido de dobles enlaces según Beesing  
20 indicó para el biséster acrílico recristalizado una pu-  
reza de 97,6 %.

Análisis elemental : calculado C 24,7 Cl 0 Br 65,9  
encontrado C 24,5 Cl 2,1 Br 62,0

25 El contenido de 2,1 % de cloro, que aparece  
a costa de una proporción de bromo demasiado baja, ha  
de ser atribuido a un pequeño intercambio entre bromo  
y cloro en ambos núcleos, en la cloración del octabromo-  
ditoliléter para formar 4,4'-bisclorometilooctabromo-  
30 niléter.

1 Ejemplo 4 :

Según el mismo modo de trabajo que en el ejemplo 3, a partir de otra carga de 4,4'-bisclorometiloctabromodifeniléter (449 g = 0,5 moles) se obtienen, después del secado, 444 g del biséster acrílico de la fórmula (1) con X = bromo, correspondientes a un rendimiento de 90,8 % del teórico. Punto de fusión p.f. = 146 - 160°C, y después de la recristalización en metilglicol p.f. = 158 - 165°C.

5  
10  
Análisis elemental calculado C 24,7 Cl 0 Br 65,9  
encontrado C 24,6 Cl 1,1 Br 63,8

15 El margen de fusión más elevado de 158 - 165°C, frente al de 146-152°C para el biséster acrílico según el ejemplo 3, ha de ser atribuido al menor intercambio entre bromo y cloro en la cloración mencionada de cadenas laterales.

20 Ejemplo 5 : Preparación del biséster metacrílico de la fórmula (1) con X = bromo

25 En un recipiente de reacción, correspondiente al de los ejemplos precedentes, se disuelven 94,7 g (1,1 moles) de ácido metacrílico y 1,5 g de hidroquinona en 650 ml de N-metilpirrolidona, y a la solución se añade en porciones y con agitación una solución acuosa al 50 por ciento en peso de 42 g (1,05 moles) de hidróxido de sodio. A continuación se incorporan 449 g (0,5 moles) de 30 4,4'-bisclorometiloctabromodifeniléter y se ajusta una

1 temperatura de reacción de 100°C. Después de 2,5 horas  
a 100°C, la determinación de cloruros según Mohr indica  
una conversión de 95 %. Después de un tiempo de reacción  
total de 3 horas se interrumpe la reacción, se separan  
5 por filtración las porciones aún no disueltas en calien-  
te, y la solución de reacción se enfría a 0°C. La masa  
cristalina separada se filtra con succión, se lava con  
agua hasta que esté libre de cloruros, y se seca a tem-  
peratura ambiente. Se obtienen 160 g de bismetacrilato,  
10 correspondientes a 32% del teórico. Punto de fusión  
150 - 156°C. A partir de las aguas madres, por vertido  
en agua se pueden precipitar de nuevo 176 g de bismetac-  
rilato, correspondientes a 35,3 %. Rendimiento total  
336 g, correspondientes a 67,3 % del teórico. Interva-  
15 lo de fusión de la fracción precipitada 139-152°C.

Después de recristalización de la primera  
fracción en metilglicol p.f. = 157-160°C.

Análisis elemental : calculado C 26,4 Cl 0 Br 64,1  
encontrado C 26,1 Cl 2,5 Br 61,2

20 Ejemplo 6 :

Según el mismo modo de trabajo que en el ejemplo 5, pe-  
ro con una temperatura elevada a 110°C y un tiempo de  
25 reacción acortado a 2 horas, a partir de los 449 g (0,5  
moles) de 4,4'-bisclorometilooctabromodifeniléter de o-  
tra carga se obtienen 170 g de biséster metacrílico, se-  
parado de la solución de reacción por cristalización al  
enfriar y precipitar con agua. Rendimiento total 430 g,  
30 correspondientes a 86,2 % del teórico. Punto de fusión

1 de la fracción separada por cristalización p.f. = 164 -  
167°C, y de la fracción precipitada p.f. = 143 - 159°C.  
Después de recristalización de la primera fracción en  
metilglicol, p.f. = 166 - 168°C.

5 Análisis elemental : calculado C 26,4 Cl 0 Br 64,1  
encontrado C 26,2 Cl 1,3 Br 62,4

Ejemplo 7 : Polimerización para formar bisacrilato reti-  
culado de la fórmula (2) con X = bromo

10 En un recipiente de reacción provisto de agitador, re-  
frigerante de reflujo y tubo para introducción de ga-  
ses, se disuelven 22,7 g (0,315 moles) de ácido acríli-  
co y 0,15 g de hidroquinona (la última, para impedir una  
15 polimerización reticulante prematura en la etapa de con-  
densación) en 300 ml de N-metilpirrolidona y se añade  
con agitación una solución acuosa al 50 por ciento de  
12 g de hidróxido de sodio (0,3 moles). Después, se in-  
troducen con agitación 130 g (0,145 moles) de 4,4'-bis-  
20 clorometiloctabromodifeniléter y se calienta durante 2  
horas a 110°C.

Para la polimerización reticulante se diluye  
con 150 ml de metilglicol, y después de adición de 3 g  
de peróxido de dicumilo como formador de radicales, ha-  
ciendo pasar una débil corriente de nitrógeno por enci-  
25 ma de la masa se calienta a una temperatura del baño  
de 135°C. Se forma una dispersión del polímero reticula-  
do precipitado. Después de 2 horas se eleva la tempera-  
tura del baño a 140°C, después de otra hora se la eleva  
30 a 150°C, y se deja durante 1,5 horas a 150°C. El bisa-

1 crilato reticulado se filtra con succión, se lava con  
agua hasta que está libre de cloruros, y se seca en una  
estufa de desecación a temperatura creciente hasta  
5 160°C. Se obtienen 135 g de polímero incoloro, en forma  
de polvo, reticulado, insoluble e infusible. La propor-  
ción de bromo determinada por análisis elemental es de  
63,5 %, y la proporción de cloro es de 1,2 %.

Ya no se puede detectar por análisis de in-  
frarrojos ningún doble enlace del éster acrílico.

10 En la balanza térmica (aire, velocidad de ca-  
lentamiento 8°C/min) el producto reticulado muestra las  
siguientes pérdidas de peso: 1 % a 309°C, 5 % a 327°C  
y 10 % a 334°C.

15 Ejemplo 8 : Polimerización para formar bismetacrilato  
reticulado de la fórmula (2) con X = cloro

En un recipiente de reacción como en el ejemplo. 7 se di-  
suelven 44,7 g (0,52 moles) de ácido metacrílico y 0,2 g  
20 de hidroquinona (para impedir una polimerización reti-  
culante prematura en la etapa de condensación) en 300 ml  
de metilglicol, y a la solución se añade lentamente y  
con agitación la solución acuosa al 50 por ciento de  
20,4 g (0,51 moles) de hidróxido de sodio. Después se  
25 incorporan 135,7 g (0,25 moles) de 4,4'-bisclorometiloc-  
taclorodifeniléter, se eleva la temperatura a 110°C y  
se hace reaccionar durante 1,5 horas.

Haciendo pasar una débil corriente de nitró-  
geno por encima de la masa se añaden 2,5 g de peróxido  
30 de dicumilo como iniciador de polimerización, y la tem-

1 temperatura del baño se eleva a 135°C. Se forma una dispersión del polímero reticulado precipitado. Después de  
4,5 horas de duración se interrumpe la reticulación, el  
5 bismetacrilato reticulado se filtra con succión, se lava con agua hasta que está libre de cloruros, y se seca hasta 160°C, hasta constancia de peso.

Se obtienen 152 g de un polímero incoloro, en forma de polvo, reticulado, insoluble e infusible. La proporción de cloro es de 44 %.

10 Ya no se puede detectar por análisis de infrarrojos ningún doble enlace del éster metacrílico.

En la balanza térmica (atmósfera de aire; velocidad de calentamiento 8°C/min) el bismetacrilato reticulado muestra las siguientes pérdidas de peso: 1 % a  
15 314°C; 5% a 329°C y 10% a 341°C.

Ejemplo 9 : Bisacrilato de la fórmula (1) con X = bromo como componente de reacción de una masa de resina de bisacrilato

20 Una mezcla de 100 g de para-xililenbisacrilato (p.f. = 72 - 75°C), 50 g de tetracloro-meta-xililenbismetacrilato (p.f. = 83°C) y 25 g del bisacrilato de la fórmula (1) según la invención con X = bromo (p.f. = 146 - 160°C)  
25 se funde conjuntamente, se mezcla con 1,5 % en peso de peróxido de dicumilo como catalizador de endurecimiento, y se cuele en moldes.

30 Se endurece durante 2 horas a 120°C y se endurece posteriormente durante 2 horas a 140°C. Se obtienen placas transparentes, casi incoloras, de 4 mm ó 2 mm

1 de espesor.

La placa de 4 mm posee una tenacidad al impacto de  $6,2 \text{ KJ/m}^2$  y una estabilidad dimensional en caliente de  $97^\circ\text{C}$  (Martens), o de  $113^\circ\text{C}$  según ISO/R 75; A, International Standardisation Organisation.

5 La placa de 2 mm se manifiesta en el ensayo UL/94 como autoextinguible con la caracterización: VO, es decir el valor mejor. (UL = Underwrittess Laboratories).

10 Como comparación, una placa de 4 mm preparada por el mismo modo de procedimiento a partir de una mezcla de resina para colada, consistente en 125 g de para-xililenbisacrilato y 50 g de tetracloro-meta-xililenbisacrilato, muestra una tenacidad al impacto de  $5,0 \text{ KJ/m}^2$  y una estabilidad dimensional en caliente de  $89^\circ\text{C}$  (Martens) o de  $99^\circ\text{C}$  (ISO/R 75; A). Una probeta colada de 2 mm de espesor indicó en el ensayo UL/94 el valor "no resistente".

20 Ejemplo 10 : Bisacrilato de la fórmula (1) con X = bromo como componente de reacción de una solución estirénica de resina de bisacrilato

25 150 g de tetracloro-para-xililenbisacrilato (p.f. =  $116 - 117^\circ\text{C}$ ) y 50 g del biséster acrílico de la fórmula (1) según la invención con X = bromo (p.f.  $146 - 160^\circ\text{C}$ ) se disuelven conjuntamente en 200 ml de estireno. Después de la adición de 2 % en peso de pasta de peróxido de dibenzoilo (al 50 por ciento), la solución de resina se  
30 cuele en moldes y se endurece durante 4 horas a  $80^\circ\text{C}$ ,

1 así como se endurece posteriormente a continuación durante 4 horas a 135°C.

5 Una placa de 4 mm posee una resistencia a la flexión de 108 N/mm<sup>2</sup>, una tenacidad al impacto de 7,3 KJ/m<sup>2</sup> y una estabilidad dimensional en caliente de 106°C (Martens). Una placa de 2 mm se manifiesta en el ensayo UL/94 como autoextinguible, caracterización: VO.

10 Ejemplo 11 : Biséster metacrílico de la fórmula (1) con X = bromo como componente de reticulación para metacrilato de metilo

15 En 75 g de metacrilato de metilo destilado se disuelven 25 g de biséster metacrílico de la fórmula (1), se añaden 0,5 g de azodisobutironitrilo como iniciador de polimerización, y la mezcla líquida de monómeros se cue-  
la en moldes. La copolimerización reticulante se lleva a cabo en la estufa a 55°C. Tan pronto como se registra un aumento de la viscosidad del contenido de los  
20 moldes, los moldes se disponen en un baño de agua regulado termostáticamente y se endurecen durante 48 horas a 40°C. Se endurece posteriormente durante 1 hora a 60°C, durante 1 hora a 80°C y durante 2 horas a 120°C.

25 Después del desmoldeo se obtienen placas de 4 mm de espesor, transparentes, claras como el agua, con el siguiente cuadro de propiedades:

Resistencia a la flexión	113 N/mm <sup>2</sup>
Resistencia a la tracción	96 N/mm <sup>2</sup>
Tenacidad al impacto	6,7 KJ/m <sup>2</sup>
30 Temperatura Vicat	121°C

1	Estabilidad dimensional en caliente	
	según Martens	112°C
	según ISO/R 75; A	123°C

5 Como comparación, una placa, obtenida por el mismo procedimiento a partir de un homopolímero de metacrilato de metilo, posee el siguiente cuadro de propiedades:

	Resistencia a la flexión	126 N/mm <sup>2</sup>
10	Resistencia a la tracción	76 N/mm <sup>2</sup>
	Tenacidad al impacto	11 KJ/m <sup>2</sup>
	Temperatura Vicat	114°C
	Estabilidad dimensional en caliente	
	según Martens	92°C
15	según ISO/R 75; A	101°C

La placa de 4 mm producida con empleo conjunto del biséster metacrílico según la invención como componente de reticulación, es autoextinguible (en un intervalo de 5 segundos sin escurrimiento) en una experiencia manual (en mechero Bunsen), incluso después de varios encendidos.

25 Ejemplo 12 : Biséster acrílico de la fórmula (1) con X = bromo, como componente de reticulación de soluciones de resinas de poliésteres insaturados

30 Una resina de poliéster insaturado a base de 0,5 moles de etilenglicol, 0,5 moles de neopentilglicol, 0,4 mo-

1 les de anhídrido de ácido ftálico y 0,6 moles de ácido  
 5 funérico, con un peso molecular, determinado por cromatografía a través de gel  $M_{GPC} = 2800$ , se disuelve a razón de 50 partes en peso en 50 partes en peso de estireno. En la solución estirénica se disuelve el biséster acrílico de la fórmula (1) con X = bromo, en cantidades de 10 y 20 % en peso, referido a la cantidad total.

10 Después de endurecimiento [endurecimiento en frío con 2 % en peso de pasta de peróxido de dibenzofilo (al 50 por ciento) + 0,2 % en volumen de solución de dimetilanilina (al 10 por ciento en estireno)] a 50°C, y de endurecimiento posterior a 135°C durante 4 horas, se obtienen placas de 4 mm transparentes, casi incolores, con las siguientes propiedades. Como comparación están indicados también los valores de las soluciones en estireno de resinas de poliésteres insaturados, endurecidas, sin adición de biséster acrílico.

	Resina de po	Resina de poliés	Resina de poliés
	liéster insa	ter insaturado/	ter insaturado/
	turado sin a	biséster acríli-	co
	dición	co	
		90 / 10	80 / 20
25 Resistencia a la tracción N/mm <sup>2</sup>	41	48	57
Dureza por penetración de bola, 30 seg. N/mm <sup>2</sup>	148	158	167
Tenacidad al impacto KJ/m <sup>2</sup>	5,8	6,1	5,5
30 Estabilidad dimensional en caliente			

1	Resina de poliéster insaturado sin adición	Resina de poliéster insaturado/biséster acrílico
5		90 / 10    80 / 20
	según Martens    °C	95            109            117
	según ISO/R 75;A °C	114            122            129

10                    Por la adición del biséster acrílico se aumentan la resistencia a la tracción, la dureza por penetración de bola y la estabilidad dimensional en caliente de la resina de poliéster insaturado endurecida, sin que disminuya la tenacidad al impacto.

15                    Si en las soluciones de resina de poliéster insaturado, mezclada con el biséster acrílico según la invención, se introduce con agitación, antes del endurecimiento, 5 % ó 7 % en peso de trióxido de antimonio, se obtienen probetas coladas que son autoextinguibles

20                    en el ensayo UL; caracterización VO según el ensayo UL/94.

- REIVINDICACIONES -

25

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

30                    los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:



1

3<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI  
MEROS Y COPOLIMEROS A PARTIR DE BISESTERES INSATURADOS.

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

5

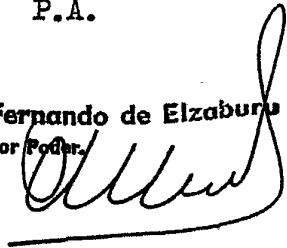
Esta Memoria consta de veintinueve hojas escri  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24. ABR. 1978

P.A.

10

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.



18048

JL/

