

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



20 NOV. 1978 (11) ES (21)

NÚMERO	46 3233 (10) A1
FECHA DE PRESENTACION	14 OCT. 1977

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

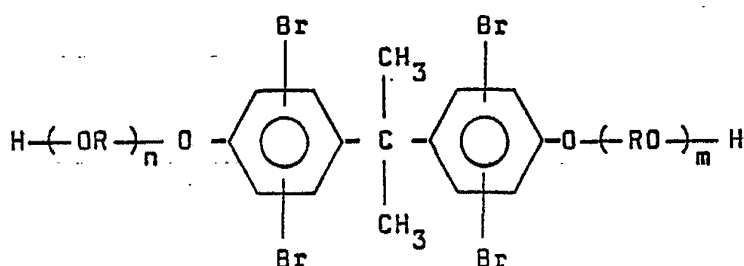
PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NÚMERO	52 FECHA	53 PAIS
PV 76/31 319	15 de Octubre de 1976	FRANCIA
PV 76/39 701	29 de Diciembre de 1976	FRANCIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8G, CO9K, DOLF	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIESTERES IGNIFUGOS.		
71 SOLICITANTE (ES)		
RHONE-POULENC-TEXTILE.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
5, Avenue Percier, 75008 PARIS, Francia.		
72 INVENTOR (ES)		
Paul COUCHOUD; Yves VAGINAY.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.		

La presente invención se refiere a copoliésteres ignífugos, hilables y transformables en filmes de elevado peso molecular que contiene grupos fosfónicos aromáticos o alifáticos.

5 Se refiere igualmente al procedimiento de obtención de tales copoliésteres ignífugos así como a los artículos conformados obtenidos a partir de tales compuestos.

Es conocido, según la patente francesa 2.176.121, preparar copoliésteres ignífugos a partir de un diol, de un
10 ácido dicarboxílico o su diéster y 1 a 20 % en moles de un diol bromado de fórmula general:



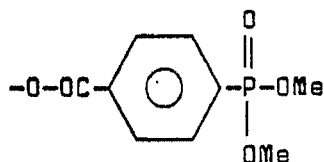
15 en la que R es un radical hidrocarbonado bivalente que contiene de 2 a 6 átomos de carbono y n y m son números enteros de 1 a 10.

Pero para obtener una ignifugación suficiente de los copoliésteres así preparados, tales compuestos deben introducirse en una proporción bastante grande lo que disminuye las cualidades textiles de los hilos obtenidos a partir de
20 estos copoliésteres.

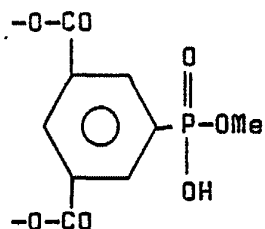
Por otra parte, es conocido, según la patente belga 568.816, mejorar la afinidad tintorial de los poliésteres frente a colorantes básicos por introducción de cationes alcalinos o alcalinotérreos asociados a aniones tales como

carboxilato, sulfonato, fosfonato y fosfinato, que tienen una estabilidad térmica suficiente, en particular, según esta patente, es conocido introducir motivos monofuncionales de fórmula (1) tal como:

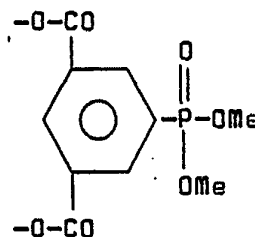
5



o difuncionales de fórmula (2) tal como:



ó



en la que Me es un metal alcalino.

10

Pero los motivos de fórmula (1), dado que son monofuncionales, no pueden fijarse mas que en los extremos de las cadenas macromoleculares, lo que limita la cantidad de fósforo que puede ser introducida y que tiende a limitar la longitud de las cadenas y el peso molecular de los poliésteres así preparados.

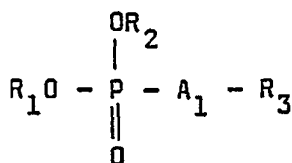
15

Los motivos de fórmula (2), ya sean mono o difuncionales, como se pone de manifiesto por los ejemplos X y XI, provocan una importante insolubilidad del copolímero así preparado, debido a una descomposición parcial del fosfonato.

20

Por otra parte, es igualmente conocido, según la solicitud de patente francesa publicada bajo el número

2.297.890 preparar poliésteres que resisten a la inflamación procedentes de un diácido aromático o derivado generador de éster correspondiente de un diol o de un derivado generador de éster correspondiente, y de al menos un compuesto del fósforo de fórmula tal como:



en la que R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, R_1 y R_2 siendo capaces de formar entre sí un ciclo; R_3 representa un grupo funcional generador de éster elegido de entre los de fórmula $-\text{COOR}_5$ y $-\text{OR}_5$ (con R_5 = átomo de hidrógeno o radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono que puede contener al menos un radical hidroxilo).

A_1 representa un radical hidrocarbonado divalente que comprende de 1 a 12 átomos de carbono.

Pero los copoliésteres así obtenidos, tienen tendencia a reticular en el transcurso de la policondensación y dan lugar a hilos difíciles de estirar y de utilizar en el campo textil.

Se han encontrado ahora copoliésteres ignífugos hilables y transformables en filmes constituidos por:

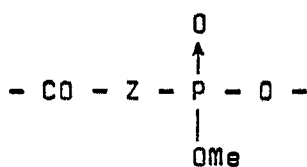
- 85 a 99,5 % de motivos de recurrencia de fórmula:



en la que R es un radical aromático divalente parafenileno o naftileno-2,6, pudiendo estar reemplazado a razón de 19,5 % en moles como máximo con relación a la suma de los radicales R, por otro radical aromático tal como el grupo metafenileno o un radical alifático que comprende de 6 a 12 átomos de carbono y eventualmente a razón de 2 % en moles como máximo, por un radical tri o tetrafuncional y en el que R₁ es un radical alifático, cicloalifático o ciclánico divalente o una mezcla de dos o varios de estos radicales

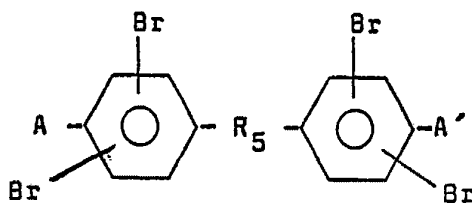
que pueden estar reemplazados por 2 % en moles como máximo por un radical tri- o tetrafuncional, a condición de que la suma de los radicales tri- y tetrafuncionales R y R₁ no sobrepase de 0 a 2 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos,

- al menos 0,5 % de motivos de fórmula:

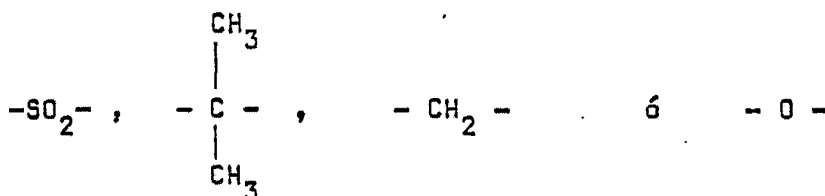


en la que Me representa un metal tal como Na, K, Ca, Zn, y Z el grupo parafenileno o un agrupamiento alifático divalente que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, pudiendo comprender heteroátomos, eventualmente ramificado por un radical alifático que comprende de 1 a 6 átomos de carbono que puede estar halogenado,

- 0 a 14,5 % de motivos procedentes de un compuesto bromado de fórmula:



en la que R_5 es nulo o representa un agrupamiento:



A y A' representan, bien grupos $-\text{CO}-\text{OX}$ con $\text{X} = \text{H}$ o un grupo alquilo inferior, bien grupos $-\text{X}'\text{OH}$ con $\text{X}' = (-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-)_n$ y $n = 1$ a 10.

La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento para la obtención de los citados copoliésteres ignífugos por reacción de:

- 80 a 99,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un diácido aromático tal como el ácido tereftálico o el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico,

- 0 a 19,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de otro diácido aromático tal como el ácido isoftálico o de un ácido alifático que comprende de 6 a 12 átomos de carbono.

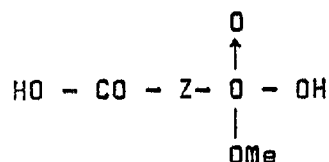
- 85,5 a 100 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de uno o varios dioles alifáticos, cicloalifáticos o ciclánicos y, añadidos en cualquier momento de la reacción:

7.

- 0 a 2 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un agente de ramificación tri- o tetrafuncional con carácter ácido o alcohol, en presencia de catalizadores conocidos,

5

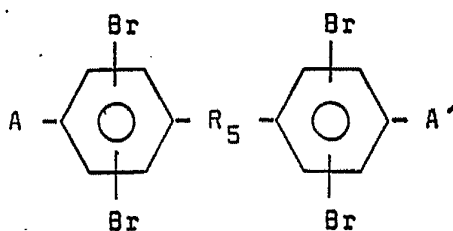
- al menos 0,5 % en moles con relación al conjunto de los diácidos, de un producto de fórmula general:



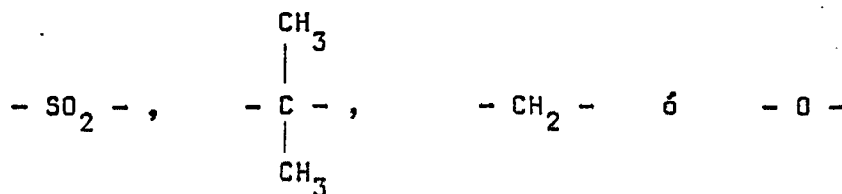
en la que Me y Z tienen los significados dados anteriormente,

10

- y 0 a 14,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un compuesto bromado de fórmula general:



en la que R_5 es nulo o representa un agrupamiento



15

A y A' son grupos $-\text{CO}-\text{OH}$ ó $-\text{X}'-\text{OH}$, X' representa un grupo

$(-OCH_2CH_2-)_n$ con $n = 1$ a 10.

Otro procedimiento para la obtención de los copoliésteres ignífugos según la presente invención consiste en efectuar un intercambio entre:

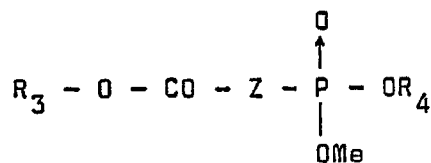
5 - 80 a 99,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de un diéster de alquilo inferior de un diácido aromático tal como el ácido tereftálico o el ácido naftaleno-2,6 dicarboxílico,

10 - 0 a 19,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de otro diéster de alquilo inferior de otro diácido aromático tal como el ácido isoftálico o de un diácido alifático que comprende de 6 a 12 átomos de carbono,

15 - 85,5 a 100 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de uno o varios dioles alifáticos, cicloalifáticos o ciclánicos,

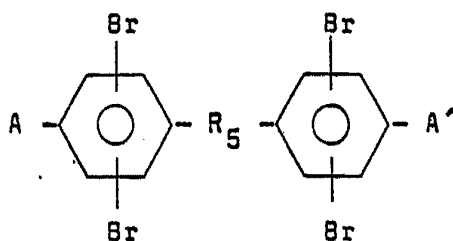
20 - 0 a 2 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de un agente de ramificación tri- o tetrafuncional con carácter ácido, éster o alcohol,

 - al menos 0,5 % en moles con relación al conjunto de los diésteres de un producto de fórmula general:



25 en la que Z y Me tienen el mismo significado que anteriormente y R_3 y R_4 representan un radical alquilo inferior o H,

- y 0 a 14,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de un compuesto bromado de fórmula general:



5 en la que R_5 es nulo o representa un grupo:



10 A y A' son, bien grupo $-CO-OX$, representando X un grupo alquilo inferior o H, bien grupos $-X'OH$ con $X' = \text{grupo } (-O-CH_2-CH_2-)_n$ y $n = 1$ a 10, y a continuación policondensación de manera habitual, en presencia de catalizadores conocidos, siendo añadidos los compuestos ésteres no fosforados al comienzo del intercambio, los compuestos ésteres fosforados en el transcurso del intercambio, preferentemente al final, los compuestos ácidos tras el intercambio y los compuestos dioles en cualquier momento del procedimiento.

15

Finalmente, la presente invención se refiere también a los artículos textiles tales como hilos, fibras o filmes obtenidos a partir de los citados copoliésteres ignífugos.

El procedimiento de esterificación directo partiendo de diácido es efectuado a una temperatura de al menos 220° C. bajo una presión superior o igual a la necesaria para mantener el glicol en estado líquido en presencia de catalizadores conocidos.

En el segundo procedimiento efectuado a partir de diésteres de alquilo inferior, el intercambio de los ésteres es efectuado a una temperatura de al menos 150° C. en presencia de catalizadores conocidos y a continuación, tras adición de los compuestos ácidos y/o dioles, la masa reaccional se pone bajo vacío progresivo mientras que la temperatura se eleva hasta al menos 265° C. En los dos tipos de procedimientos, los compuestos fosforado y bromado se añaden en forma de solución glicólica. Entre los diácidos aromáticos, el más corrientemente utilizado por razones de economía evidente es el ácido tereftálico y, entre los otros diácidos aromáticos o alifáticos utilizables en mezcla hasta 19,5 % en moles con relación al conjunto de los diácidos, se pueden citar el ácido isoftálico, el ácido sebácico, el ácido adípico, etc..

El diol preferente es el etilenglicol pero otros dioles son utilizables en mezcla en particular el ciclohexano dimetanol, el hexano-diol-1,5, el butano diol-1,4, etc..

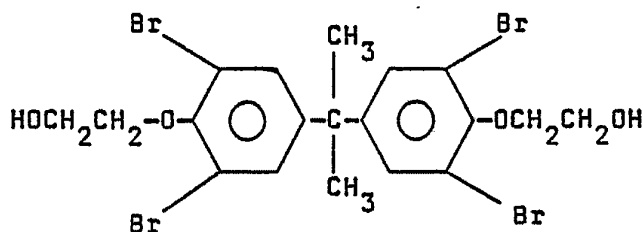
Agentes de ramificación con carácter ácido alcohol o éster de alquilo son susceptibles de agregarse a razón de 0 a 2 % en moles:

éstos son por ejemplo compuestos tri- o tetrafuncionales tales como el ácido trimálico, el ácido trimésico, el trimetilol propano, el pentaeritrol, etc..

Preferentemente, los ácidos carboxifosfónicos o sus diésteres son utilizados en forma de monosal de sodio o

de potasio; las cantidades preferentes, para la obtención de una buena ignifugación, dependen de la proporción en compuesto bromado; se sitúan generalmente entre 2 y 10 % en moles.

Entre los compuestos bromados, los dioles bromados son preferidos y en particular el diol de fórmula:



La cantidad preferente de compuesto bromado se sitúa generalmente entre 2 y 8 % en moles.

La presencia simultánea del compuesto fosforado y del compuesto bromado permite la obtención de copoliésteres completamente ignífugos y en particular mucho más ignífugos que si se utiliza uno sólo de los dos, pero en cantidad correspondiente a la suma de las cantidades de cada uno de ellos.

En particular, una muestra textil que contenga el compuesto fosforado o el compuesto bromado puede presentar una cierta mejoría de su resistencia al fuego por ejemplo al ensayo LOI, mientras que su combustión es total cuando se somete al ex-ensayo AATCC 34-69, que no es el caso de las muestras que contienen simultáneamente el compuesto fosforado y el compuesto bromado.

Los compuestos fosforados alifáticos utilizados según la presente solicitud poseen la ventaja de ser más fáciles de sintetizar y sobre todo de manera poco onerosa.

Por el contrario, los compuestos polifosfónicos

poseen una buena estabilidad a la hidrólisis.

Con relación a la solicitud de patente francesa 2.297.890 de TOYO BOSEKI, los compuestos según la presente invención poseen la ventaja de aportar a los poliésteres una buena afinidad tintorial frente a los colorantes básicos.

Los copoliésteres, según la presente invención, son transformables en filmes e hilables de manera habitual, en estado fundido y estirables según cualquier procedimiento bien conocido por el técnico en el arte. Los hilos y filmes que se obtienen poseen una excelente ignifugación en particular cuando contienen a la vez un compuesto fosforado y un compuesto bromado. Los hilos así obtenidos encuentran una amplia aplicación textil en el campo de la bonetería y de la tejeduría, solos o en mezcla con otros hilos o fibras naturales, artificiales o sintéticos.

Los ejemplos que siguen, en los que las partes se entienden en peso salvo indicación en contra, están dados a título indicativo y no limitativo para ilustrar la invención.

El índice de viscosidad está determinado a partir de la viscosidad en solución medida a 25° C. en ortocloro fenol por la fórmula:

$$IV = \frac{\text{viscosidad específica} \times 100}{\text{concentración}}$$

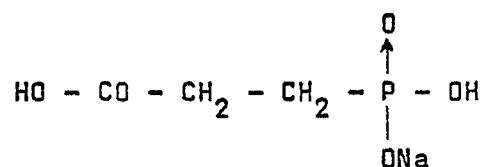
en la que la concentración está expresada en g/100 cm³. En los ejemplos que siguen la concentración es de 1 g/100 cm³.

Los ensayos de ignifugación utilizados son los siguientes:

- el ex-ensayo AATCC 34/69,
- el índice LOI (concentración límite en oxígeno de combustión) según la norma ASTM B 2863-70 relativa a probetas plásticas, modificada y adaptada a muestras textiles de dimensiones 5 x 15 cm. montadas sobre un bastidor rectangular.
- el inflamabilímetro LCH que corresponde a la norma AFNOR G 07-113.

EJEMPLO 1

- a) Preparación de 8-carboxietilfosfonato ácido de sodio de fórmula:



Se neutralizan 7,96 partes de ácido β -carboxietilfosfónico por 4,24 partes de acetato de sodio en 50 ml. de glicol y se calienta hasta destilación del glicol (solución 1).

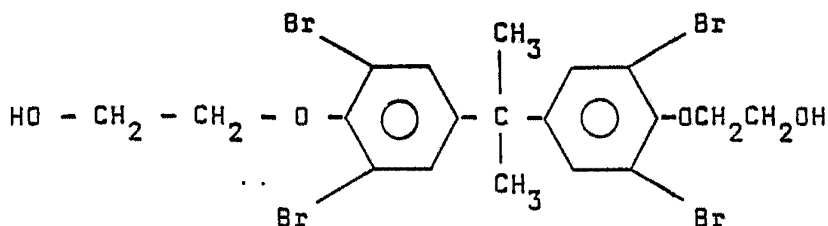
- b) Preparación del copoliéster.

En un reactor provisto de los medios habituales de calentamiento y regulación, se introducen:

- tereftalato de dimetilo	353	partes
- etilenglicol	310	partes
- trióxido de antimonio	0,16	partes
- acetato de manganeso	0,19	partes

Se calienta durante 1 H 50 hasta 207^o C. con destilación de metanol y a continuación hasta 257^o C. en 1 hora con destilación de glicol.

Se añaden a continuación 10,2 partes de una solución al 0,7 % en glicol de ácido fosforoso y la solución (1) así como 43,5 partes de un diol de fórmula:



5 La masa reaccional se coloca a continuación bajo vacío progresivo y la policondensación se efectúa durante 25 minutos a 275^o C. bajo 1 torr.

El copoliéster obtenido contiene 0,4 % de fósforo y 5,5 % de bromo; tiene un índice de viscosidad IV = 480.

10 El copoliéster es hilado, estirado y tratado de manera habitual.

15 El ensayo de ignifugación AATCC 34/69 y LOI comparativamente a un copoliéster no modificado por el compuesto fosforado pero hilado y tratado de manera idéntica están dados en la Tabla siguiente:

		LOI	AATCC 34/69
Sin diácido fosforado	0 % P 5,5 % Br	25	Combustión completa
Según la invención	0,4 % P 5,5 % Br	27	altura destruída:10 cm

EJEMPLO 2A) Preparación de la monosal de potasio del ácido p-carboxifenilfosfónico.

5 25 partes de ácido p-carboxifenilfosfónico son disueltas a 160° C. en 75 partes de glicol, manteniéndose esta temperatura durante 10 minutos, a continuación adición de 7 partes de hidróxido de potasio disueltas en el mínimo de agua.

10 B) En un reactor provisto de los medios habituales de calentamiento y regulación se introducen:

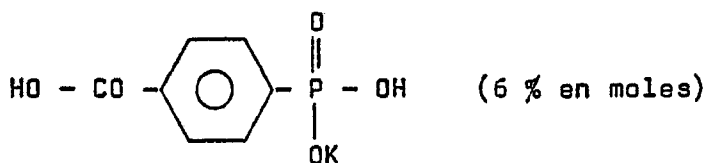
tereftalato de dimetilo	388 partes
glicol	310 partes
acetato de manganeso	0,188 partes
acetato de sodio	0,274 partes
15 trióxido de antimonio	0,093 partes

El intercambio de los alcoholes comienza a 163° C. El metanol teóricamente formado es eliminado en 1 H 15 mientras que la temperatura es de 214° C.

20 Cuando la temperatura alcanza 225° C., se añaden 10,2 partes de una solución glicólica de ácido fosforoso al 0,7 %.

Quando la temperatura alcanza 230° C., se añaden 25 partes de ácido paracarboxifenilfosfónico en forma de monosal de potasio, de fórmula:

25



preparada como se ha indicado anteriormente.

Cuando la temperatura de la masa reaccional alcanza 250° C., se aplica un vacío progresivo en 30 minutos y la policondensación se efectúa en 15 minutos bajo 1,2 torr a 287° C.

El polímero así obtenido posee las características siguientes:

Indice de viscosidad IV	395
Viscosidad en estado fundido a 290° C.	1.500 poises
Punto de reblandecimiento	248,6° C.
Porcentaje de fósforo	0,9 %

El poliéster así obtenido es hilado a través de una hilera de 23 orificios de diámetro 0,34 mm. cada uno, mantenido a 260° C. Los filamentos así obtenidos son estirados a un grado de 3,5 X sobre dedo calentador a 80° C. y a continuación sobre placa calentadora a 120° C.

Tal hilo aporta una cierta mejoría al ensayo LOR con relación al mismo poliéster modificado.

EJEMPLO 3

En un reactor de acero inoxidable provisto de medios habituales de calentamiento, de control y de regulación, se introducen:

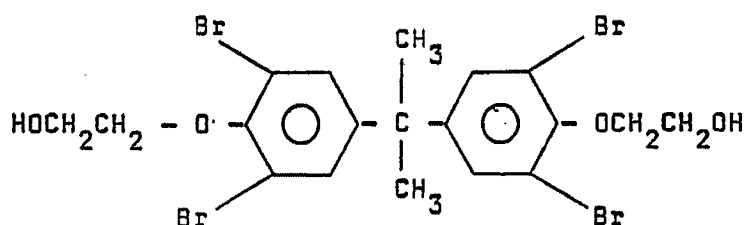
ácido tereftálico	3.320	partes
etilenglicol	1.620	partes
acetato de sodio	2,74	partes
aminotrietanolato de titanio	0,15	partes
trióxido de antimonio	0,93	partes
ácido p-carboxifenilfosfónico (en partes de monosal de potasio tal como la preparada en el ejemplo 2).	156	partes

Tras varias purgas, el reactor se pone bajo presión de 5 bares relativos a nitrógeno.

La temperatura se eleva entonces y el agua de la reacción comienza a destilar a 245° C.

5 La temperatura se lleva a 275° C. mientras que la presión se mantiene siempre a 5 bares relativos, en 2 horas aproximadamente.

10 El aparato es entonces descomprimido en 10 minutos hasta presión atmosférica, la cantidad teórica de agua es obtenida entonces, y se añaden entonces 510 partes de tetra-bromobisfenol A dioxielilado (4 % en moles) de fórmula:



15 Cuando la temperatura vuelve a 275° C., se aplica progresivamente un vacío de 1,5 torr en 50 minutos. La policondensación se efectúa a 275° C. durante 45 minutos bajo 0,3 torr.

El polímero obtenido tiene las características siguientes:

Indice de viscosidad IV	415
20 Viscosidad en estado fundido a 290° C.	2.210 poises
Punto de reblandecimiento	239° C.
Porcentaje de fósforo	0,532-0,533 %
Porcentaje de bromo	5,35 - 5,40 %

25 El polímero es hilado en estado fundido a 270°

C. a través de una hilera que comprende 23 brificios de diámetro 0,34 mm. y a continuación los filamentos son estirados a un grado de 4,2 sobre dedo calentador a 85° C. y a continuación sobre placa a 120° C.

5 Los hilos así obtenidos poseen una tenacidad de 22 g/tex y un alargamiento de 15,5 %.

Ensayo de ignifugación sobre tricot de 80 g/m² con 4 espesores:

- ex ensayo AATCC 34/69 (con hilo de vidrio):

10 altura destruída	media 10 cm.
duración	media 10 segundos
- LOI:	26,2

EJEMPLO 4

15 En un reactor idéntico al del ejemplo 2 se introducen:

- tereftalato de dimetilo	3.025 partes
- etilenglicol	2.080 partes
- acetato de manganeso	1,72 partes
- acetato de sodio	2,5 partes
20 - trióxido de antimonio	0,85 partes

Comienzo de intercambio a 154° C.; dura 1 H 30 y la temperatura final alcanza 218° C.

A 225° C. se añaden 4,9 partes de una solución glicólica de ácido fosforoso al 5 % de fósforo.

25 A 230° C. se añaden 91,3 partes de ácido paracarboxibenzenofosfónico, (2,6 moles %) en forma de monosal de sodio, preparado por neutralización de ácido paracarboxibenzenofosfónico, por el acetato de sodio y 428,2 partes de diol tetrabromado de fórmula dada en el ejemplo 3 (4,2 moles %).

A 250° C. se aplica el vacío en 1 h 10 y a continuación se efectúa la policondensación a 275° C. bajo 0,2 torr. Al cabo de 35 minutos de policondensación, se obtiene un polímero que tiene las características siguientes:

5	- Índice de viscosidad IV	460
	- viscosidad en estado fundido a 290° C.	3.640 poises
	- punto de reblandecimiento	238,5° C.
	- porcentaje de fósforo	0,426 - 0,429 %
	- porcentaje de bromo	5,84 - 5,86 %

10 El polímero así obtenido se hila a 274° C. y los filamentos enrollados a 500 m/min., a continuación estirados a un grado de 4 X sobre dedo a 85° C. y placa a 125° C.

	- Título de filamento	3,8 dtex
	- Alargamiento	14 %
15	- Tenacidad	16,6 g/tex

Ensayo de ignifugación:

	- LOI	32
	- AATCC:	
	longitud destruída (cm.)	7 - 12 - 10
20	gotas inflamadas	0 - 0

EJEMPLO 5

Se opera exactamente como en el ejemplo 4.

Carga inicial:

25	- tereftalato de dimetilo	3.066 partes
	- glicol	2.106 partes
	- acetato de manganeso	1,72 partes
	- acetato de sodio	1,50 partes
	- trióxido de antimonio	0,85 partes

El intercambio comienza a 154° C. y 218° C. to-

do el metanol teóricamente formado es destilado.

A 225^o C., se añaden 4,9 partes de ácido fosforoso en solución glicólica al 5 % de fósforo.

5 A 230^o C. se añade una solución de 79,8 g. de ácido paracarboxibencenofosfónico, neutralizado por 32,4 g. de acetato de sodio, en glicol (2,3 moles %) y a continuación 428,2 g. de tetrabromobisfenol A dioxietilado (4,23 moles %).

10 A 240^oC. se introducen 87,5 partes de una suspensión al 20% en peso de dióxido de titanio en el glicol. A 250^oC se disminuye la presión de 760 a 1 torr en 1h 20 min. La policondensación se efectúa durante 45 minutos a una temperatura de 275^oC, bajo 0,3 torr.

El polímero obtenido posee las características

siguientes:

15	- Índice de viscosidad IV	580
	- Viscosidad en estado fundido a 290 ^o C.	5.280 poises
	- Punto de reblandecimiento	246 ^o C.
	- Porcentaje de fósforo	0,344 %
	- Porcentaje de bromo	5,92 %

20 El polímero así obtenido es hilado a una temperatura de 260^o C., a continuación los hilos son enrollados a una velocidad de 500 m/min., estirados a un grado de 3,4 X sobre dedo a 80^o C. y placa a 120^o C.

El hilo presenta las características siguientes:

25	- Tenacidad	20 g/tex
	- Alargamiento	17 %

Ensayo de ignifugación:

	- LOI	31,4
	- AATCC:	
30	longitud destruída	7 - 9 -10 - 9
	gotas inflamadas	0 - 0

- Inflamabilidad LCH:

	duración	45 s
	altura (cm.)	19
	superficie (cm ²)	26
5	gotas inflamadas	0

EJEMPLO 6

Se opera exactamente según el ejemplo 4, pero introduciendo en la carga:

	- tereftalato de dimetilo	2.723 partes
10	- isoftalato de dimetilo	303 partes
	- glicol	2.080 partes
	- acetato de manganeso	1,72 partes
	- acetato de sodio	2,5 partes
	- trióxido de antimonio	0,85 partes

15 y reemplazando la sal de sodio por la sal de potasio (2,5 moles %).

El poliéster así obtenido posee las características siguientes:

	- Índice de viscosidad IV	550
20	- Viscosidad en estado fundido a 290° C.	4.070 poises
	- Porcentaje de fósforo	0,382 %
	- Porcentaje de bromo	5,90 %

25 El poliéster así preparado se hila a través de una hilera que comprende 23 orificios de diámetro 0,34 mm. mantenido a 252° C., a continuación los hilos son enrollados a 500 m/min. y estirados sobre dedo a 80° C. y placa a 120° C. a un grado de 3,6 X.

Características de los hilos:

	- Título global	95 dtex
--	-----------------	---------

- Tenacidad	14 g/tex
- Alargamiento	14,8 %
Ensayo de ignifugación:	
- LOI	30,9
- Inflamabilímetro LCH:	
altura	11 - 13 cm.
superficie	68 - 30 cm ²
duración	57 - 37 s

5

EJEMPLO 7

10

A - Preparación de p-carboxifenilfosfonato de Ca.

Se disuelven 20 partes de ácido p-carboxifenilfosfónico en 75 ml. de etilenglicol a ebullición (duración: 30 minutos) y a continuación se añade una solución glicólica que contiene 1/20 de mol de acetato de calcio.

15

B - Preparación del copoliéster.

En un reactor idéntico al del ejemplo 1, se introducen:

- tereftalato de dimetilo	388 partes
- etilenglicol	310 partes
- acetato de manganeso	0,188 partes
- trióxido de antimonio	0,093 partes
- acetato de sodio	0,274 partes

20

El intercambio comienza a 157° C.

25

Cuando la temperatura alcanza 225° C., se añaden 70 ppm de fósforo en forma de solución glicólica de ácido fosforoso a la solución de fosfonato de calcio preparado en A.

Se establece un vacío progresivo hasta 0,3 torr mientras que la temperatura se eleva a 275° C. La policondensación dura 40 min.

El copoliéster así obtenido posee las características siguientes:

	- Porcentaje de fósforo	0,4 %
	- Índice de viscosidad IV	480
5	- Viscosidad en estado fundido a 290° C.	2.000 poises

EJEMPLO 8

Se prepara ácido paracarboxibencenofosfónico en forma de monosal de sodio en la forma indicada en el Ejemplo 4.

10 Preparación del copoliéster.

En un reactor idéntico al del Ejemplo 1, se introduce:

	- tereftalato de dimetilo	41.300 partes en peso
	- etilenglicol	18.330 partes en peso
15	- acetato de calcio	179 ppm. de calcio
	- trióxido de antimonio	338 ppm. de antimonio
	- acetato de sodio	150 ppm. de sodio

El intercambio se efectúa a presión normal.

20 A 225° C. se añade una solución glicólica de ácido fosforoso a razón de 134 ppm. de fósforo.

A 230° C. se introducen 1.630 partes (0,5 % de fósforo) de ácido paracarboxibencenofosfónico en forma de monosal de sodio y 7.900 gramos (8 % de bromo) de diol bromado de fórmula dada en el Ejemplo 1.

25 La policondensación se efectúa a 270° C.

El copolímero así obtenido se mezcla con 25% de un politereftalato de etileno que contiene la carga mineral habitual para facilitar el bobinado y un politereftalato de etileno te-
tigo que contiene la misma carga se extruyen a través de una hilera plana sobre un tambor mantenidos a una temperatura de

aproximadamente 15°C.

Los dos firmes se someten al ensayo AATCC 34-69
(los valores dados son la media de cuatro medidas):

	altura des truída cm.	superficie destruída cm ²	duración de combustión seg
5 Ejemplo 8	10	32	8,25
poliéster textil	26	150	58,75

10 Describa suficientemente la naturaleza del in-
vento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no al-
teren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

13.- Procedimiento para la obtención de copoliésteres ignífugos, hilables y transformables en filmes, caracterizado porque se hace reaccionar:

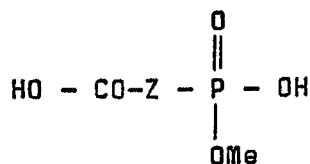
5 - 80 a 99,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un diácido aromático tal como el ácido tereftálico o el ácido naftaleno 2,6 dicarboxílico,

10 - 0 a 19,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de otro diácido aromático tal como el ácido isoftálico o un ácido alifático que comprende de 6 a 12 átomos de carbono,

- 85,5 a 100 % en moles de uno o varios dioles alifáticos, cicloalifáticos o ciclánicos y, añadidos en cualquier momento de la reacción,

15 - 0 a 2 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un agente de ramificación tri- o tetrafuncional con carácter ácido o alcohol, en presencia de catalizadores conocidos,

20 - al menos 0,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un producto de fórmula general:



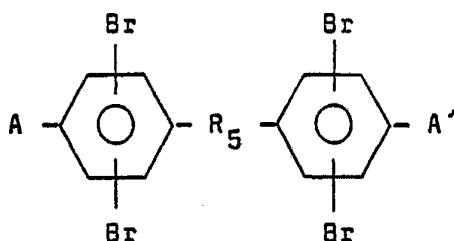
25 en la que Me representa un metal tal como Na, K, Ca o Zn, Z representa un grupo parafenileno o un agrupamiento alifático divalente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono que puede comprender heteroátomos, eventualmente ramificado por un radi

Rg

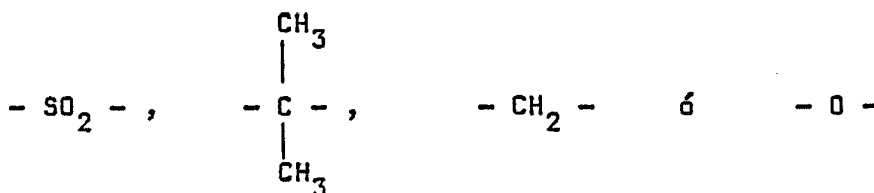
cal alifático que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar halogenado,

- y 0 a 14,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un compuesto bromado de fórmula general:

5



en la que R_5 es nulo o representa un agrupamiento:



A y A' son grupos $-\text{COOH}$ ó $-\text{X}'\text{OH}$, X' representando un grupo $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_n$ con $n = 1$ a 10.

10

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar:

- 80 a 99,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un diéster de alquilo inferior de un diácido aromático tal como el ácido tereftálico o el ácido naftaleno-2,6 dicarboxílico,

15

- 0 a 19,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de otro diéster de alquilo inferior de otro diácido aromático tal como el ácido isoftálico o de un diácido alifático que comprende de 6 a 12 átomos de carbono,

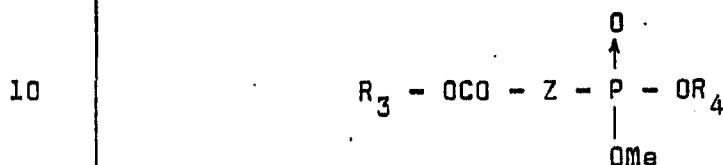
20

Rg

- 85,5 a 100 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de uno o varios dioles alifáticos, cicloalifáticos o ciclánicos, con adición de:

5 - 0 a 2 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un agente de ramificación tri- o tetrafuncional con carácter ácido, alcohol o éster,

- al menos 0,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de un producto de fórmula general:

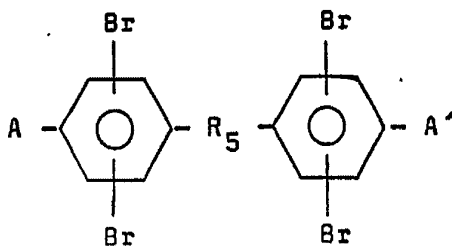


en la que Me representa un metal como Na, K, Ca o Zn, Z representa un grupo parafenileno o un agrupamiento alifático divalente que contenga de 1 a 18 átomos de carbono que puede comprender heteroátomos, eventualmente ramificado por un radical alifático que comprende de 1 a 6 átomos de carbono pudiendo estar halogenado, R_3 y R_4 representan un radical alquilo inferior o H,

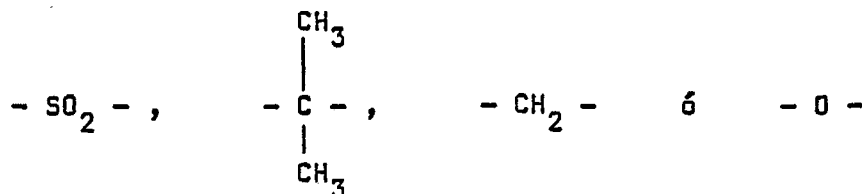
15

- y 0 a 14,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de un compuesto bromado de fórmula general:

20



en la que R_5 es nulo o representa un grupo:



5 A y A' son bien grupos $-CO-OX$, X representa un alquilo inferior, bien grupos $-X'OH$, con $X' = \text{grupo } (-OCH_2CH_2-)_n$ y $n = 1$
 a 10, y a continuación policondensación de manera habitual,
 en presencia de catalizadores conocidos, agregándose los com-
 puestos ésteres no fosforados al comienzo del intercambio,
 los compuestos ésteres fosforados en el transcurso del inter-
 cambio, preferentemente el final, los compuestos ácidos al fi-
 10- nal del intercambio y los compuestos alcoholes en cualquier
 momento en el transcurso de la reacción.

3a.- Procedimiento para la obtención de copoli-
 ésteres ignífugos, tal y como queda sustancialmente descrito
 en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a má-
 quina por una sola cara.

Madrid 14 OCT. 1977

RHONE-ROULENC-TEXTILE.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO

P. P. Firmador: J. Santos Díaz