



ESPAÑA

ES (10) (11) NUMERO 463704 (10) AT  
(21) (22) FECHA DE PRESENTACION 29-10-77

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 26 50 117.7	(32) FECHA 30-10-76	(33) PAIS Rep. Fed. Al.
---	------------------------	----------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREFARACION DE ETERES OLIGOMEROS BROMADOS"

(71) SOLICITANTE (S)  
DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT  
HA Patente  
OZ 76 095

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)  
Dr. Rudolf Burkhardt y Dr. Norbert Vollkommer

(73) TITULAR (ES)

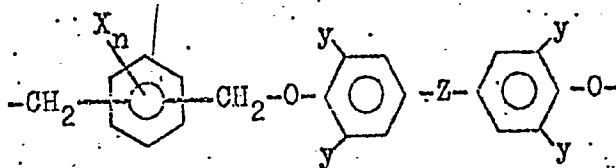
(74) REPRESENTANTE  
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.611)

MCG.

POOR  
QUALITY

1 La invención se refiere a xililen-bisfenol-éteres oligómeros que contienen bromo y a polímeros aprestados con ello de modo incombustible, así como a la preparación de los éteres oligómeros.

5 Los éteres según la invención contienen unidades estructurales de la fórmula



15 en la que X significa Br, Cl o H, n significa 0 a 4, y los Y independientemente entre sí significan Br, Cl o H, estando contenidos en la suma (X+Y) por lo menos 2 Br, y Z significa un enlace directo, un radical alcohileno, especialmente -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-, o -SO<sub>2</sub>-.

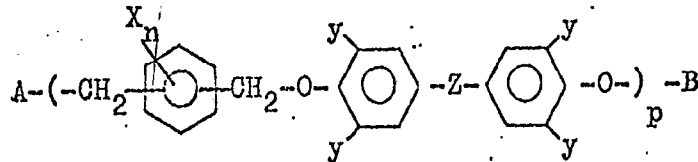
En la unidad estructural los sustituyentes X+Y han de contener preferentemente 4 a 8 átomos de bromo.

20 Las unidades estructurales consisten en radicales de xilenos y bisfenoles eterificados unos con otros. Los radicales de xileno se derivan de orto-, meta- o para-xilenos, preferentemente de meta- y para-xilenos, que en el núcleo están no sustituidos, clorados, bromados o cloro bromados, por ejemplo se derivan de meta- o para-xileno, 2-bromo-para-xileno, 2,5-dicloro- o 2,5-dibromo-para-xileno, tetracloro-meta o -para-xileno, tetrabromo-meta- o -para-xileno, 2,3,5-tribromo-6-cloro-para-xileno así como de mezclas, como pueden obtenerse por ejemplo mediante cloración, bromación o clorobromación de xilenos.

30 Los radicales bisfenol se derivan preferentemen-

1 te de 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano (bisfenol A = Dia-  
no) y 4',4'-dihidroxidifenil-sulfona y sus derivados halo-  
genados en el núcleo, especialmente de los derivados de --  
3,3',5,5'-tetraclorados y 3,3',5,5'-tetrabromados.

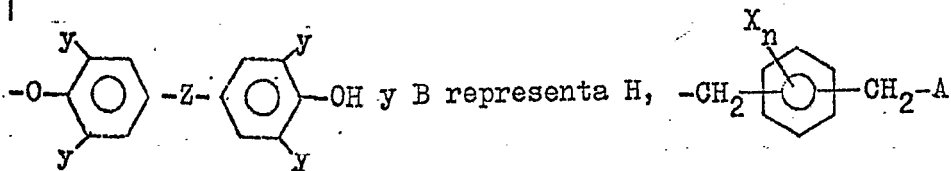
5 Los éteres según la invención corresponden a la  
fórmula general



10

en la que X, Y, Z y n tienen los significados señalados an-  
teriormente, A representa Cl, eventualmente Br, un radical  
ariloxi eventualmente halogenado en el núcleo o

15



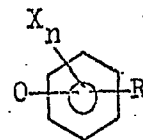
20

25

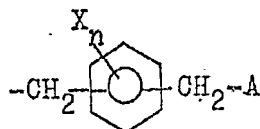
o un radical alcohilo o aralcohilo eventualmente sustitui-  
do con halógenos. Los éteres se presentan como mezclas de  
oligómeros con un grado medio de condensación  $\bar{p}$  de 2 a 10,  
preferentemente de 3 a 7. El grado medio de condensación --  
es en este caso el grado de condensación más frecuente en  
el sentido de una curva de distribución según, por ejem- --  
plo, Flory, pudiendo presentarse en la mezcla grados de --  
condensación de hasta 2 como límite inferior y de hasta --  
aproximadamente 30 o más como límite superior.

Son preferidos éteres oligómeros, o sus mezclas,  
en que A es un radical fenoxi de la fórmula

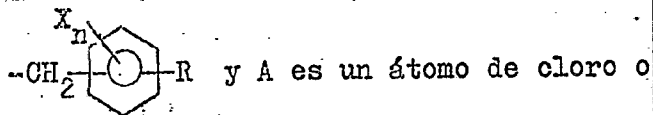
30



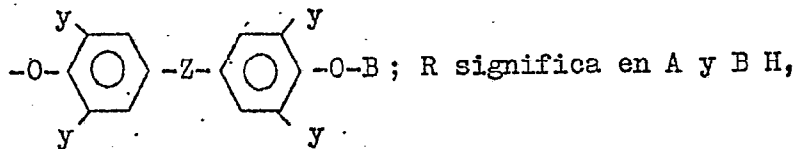
1 y B es un átomo de hidrógeno o



Igualmente son preferidas mezclas de los éteres oligómeros, en los que B es un átomo de hidrógeno o un radical bencilo de la fórmula



15



$\text{CH}_3$ , Cl o Br.

25 Ciertamente es conocido un número de éteres monómeros que contienen halógenos como agentes ignífugos, pero en éstos aparecen fácilmente pérdidas de sustancia y de efecto por evaporación y emigración. Debido al comportamiento en parte similar al de los plastificantes se influye desfavorablemente sobre las propiedades de los materiales sintéticos.

30 Estos inconvenientes no aparecen en los éteres oligómeros según la invención.

1 La posibilidad de intercalar el radical xilileno mediante reacción de los correspondientes dicloruros de xilileno contribuye a la posibilidad de preparar de manera sencilla los éteres oligómeros.

5 Los éteres oligómeros o sus mezclas se pueden preparar sencillamente y con buenos rendimientos.

No se requiere un gasto suplementario en la preparación de los éteres oligómeros en comparación con éteres monómeros.

10 Un procedimiento de preparación adecuado consiste, por ejemplo, en hacer reaccionar dihalogenuros de xilileno, especialmente los dicloruros, con sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de los bisfenoles, especialmente con sales sódicas o potásicas, en disolventes adecuados. En lugar de las sales bisfenólicas se pueden utilizar también los bisfenoles libres y puede añadirse la cantidad requerida de compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo alcóxidos, hidróxidos o carbonatos sódicos o potásicos, al comienzo, o en el transcurso, de la reacción.

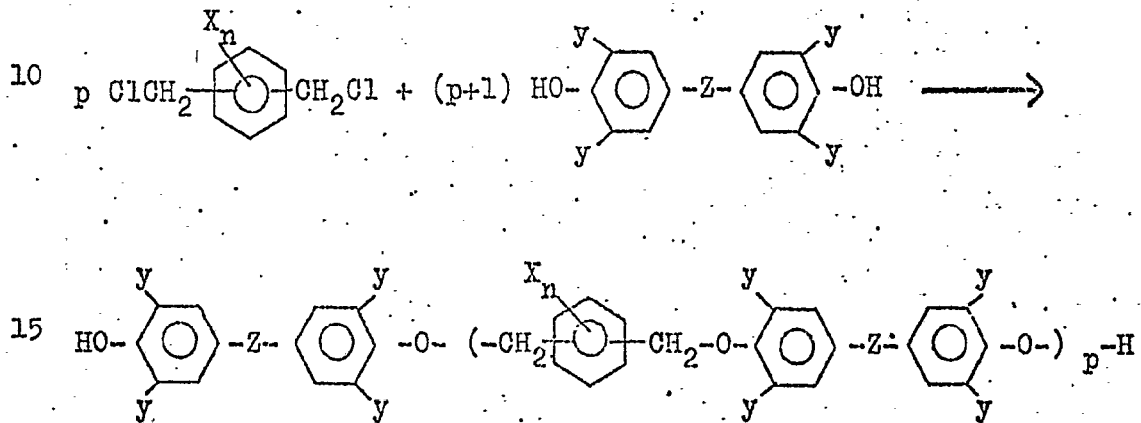
20 Las temperaturas adecuadas se hallan comprendidas entre 85 y 150°C (preferentemente entre 90 y 120°C).

25 La reacción tiene lugar preferentemente a presión normal, pero se pueden utilizar presiones de hasta aproximadamente 10 bares. Disolventes adecuados son dioxano, metilglicol, compuestos aromáticos tales como orto-xilileno o tolueno, eventualmente sus mezclas y otros disolventes, con puntos de ebullición comprendidos entre 85 y 150°C.

30 Los reaccionantes pueden utilizarse en la propor

1 -ción molar de 1:1 hasta aproximadamente 1:1,35.

Sobre los grupos finales de los éteres oligóme-  
ros se puede influir mediante la proporción molar de los -  
componentes de xilileno y de bisfenol. Por ejemplo, si se  
5 utiliza el bisfenol en un exceso sobre la cantidad equimo-  
lar, los grupos contienen predominantemente grupos finales  
OH:

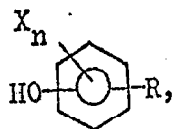


20 En el caso de un exceso de dicloruro de xilileno  
predominan en cambio grupos finales  $\text{ClCH}_2$ .

Si son indeseables grupos finales reactivos, se  
pueden bloquear éstos mediante eterificación con compues-  
tos halogenoalcohólicos monofuncionales o commonofenoles.  
Para no reducir el contenido de halógenos de los éteres -  
25 oligómeros, se utiliza preferentemente para el bloqueo de  
los grupos finales compuestos con un contenido de halóge-  
nos suficientemente elevado. Para la eterificación de los  
grupos finales halogenometílicos son adecuados por lo tan-  
to fenoles halogenados en el núcleo, de la fórmula general

30

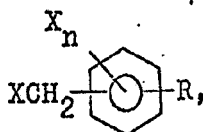
1



5

por ejemplo pentaclorofenol, tribromofenol o pentabromofenol, eventualmente también halogenocresoles, para la ete-  
rificación de los grupos finales OH son adecuados compues-  
tos de halogenoalcohílicos, especialmente halogenuros de  
bencilo halogenados en el núcleo, de la fórmula general

10



por ejemplo cloruro de pentaclorobencilo o de pentabromo-  
bencilo. En estas fórmulas R representa H, Cl, Br o CH<sub>3</sub>.

15

Los grupos finales clorometilo de los oligómeros  
que se han formado, deberán bloquearse generalmente en la  
forma mencionada.

20

Las cantidades molares de los compuestos utiliza-  
dos para el bloqueo de los grupos finales se rigen por la  
porción de los grupos finales funcionales dada por el gra-  
do de condensación  $\bar{p}$ .

25

Por ejemplo si se dosifican las sustancias de -  
partida en cantidades de 4:5 ó 5:4 moles, se obtiene una  
mezcla con un valor  $\bar{p}$  medio de aproximadamente 4 y se pue-  
de añadir 1,5 a 2 moles de compuestos monofuncional para  
el bloqueo de los grupos finales juntamente con la canti-  
dad equivalente de álcali al final de la reacción, y eli-  
minar el exceso.

30

La adición de los compuestos que bloquean los -  
grupos finales se efectúa de forma ventajosa al final de

1 la condensación en la misma etapa de trabajo.

5 En este procedimiento de preparación los éteres que contienen bromo resultan como mezclas de oligómeros. Es posible ciertamente preparar oligómeros definidos mediante reacción escalonada de los componentes y aislamiento subsiguiente, en cada caso, de los compuestos intermedios correspondientes, pero este método es extraordinariamente costoso y no es necesario ni ventajoso para la utilización pretendida de los productos como agentes ignífugos.

10 Los éteres según la invención son sustancias sólidas, que no poseen color inherente o a lo sumo tienen uno escaso. Son insolubles en agua y debido a su peso molecular relativamente elevado no son solubles, o lo son poco, tampoco en alcoholes inferiores, acetona e hidrocarburos alifáticos. Es mejor la solubilidad en disolventes aromáticos y de hidrocarburos clorados, dimetilformamida, y especialmente en éteres cíclicos, por ejemplo dioxano y tetrahidrofurano. De manera similar a lo que sucede también con el intervalo de fusión de los oligoéteres se influye en ella por diferentes componentes y pesos moleculares. Los ejemplos 1 a 12 y la tabla 1 contienen datos más concretos sobre la preparación y las propiedades de los éteres.

25 Los oligoéteres que contienen bromo según la invención son adecuados como agentes ignífugos para numerosos materiales sintéticos, especialmente para homopolímeros y copolímeros de etileno, propileno, butadieno, estireno y acrilonitrilo. En comparación con monoéteres y diéteres de bajo peso molecular, que son conocidos, los nuevos oligoéteres tienen varias ventajas fundamentales. Así, por

30

1 ejemplo, debido a su presión de vapor mucho más baja, su -  
volatilidad es tan reducida incluso a temperaturas eleva--  
das que durante su incorporación en preparados de materia-  
les sintéticos y su transformación en piezas moldeadas no  
5 se produce prácticamente ninguna pérdida de agente ni de -  
efecto ignífugos. Una ventaja adicional de los oligoéteres  
de peso molecular elevado es su reducida tendencia a la --  
emigración. Esta impide la emigración del agente ignífugo  
desde la superficie del material sintético ("meteoriza- -  
10 ción" o "caleo") y con ello en unión con la reducida vola-  
tilidad, impide también pérdidas durante un almacenamiento  
prolongado. Debido al peso molecular más elevado disminuye  
además la solubilidad o la concentración molar de los oli-  
goéteres en el polímero y con ello la influencia sobre las  
15 propiedades del polímero.

El efecto ignífugo de los oligoéteres que contie-  
nen bromo puede mejorarse mediante aditivos habituales, es  
pecialmente trióxido de antimonio.

20 Algunos de los oligoéteres fueron incorporados -  
en diferentes polímeros y copolímeros y su efecto ignífugo  
se midió según el método UL 94 de los Underwriters' Labora-  
tories y el "Limiting Oxygen Index" (LOI) = índice de oxí-  
geno límite se midió según ASTM D 2863-74. Los resultados  
están señalados en el ejemplo 13.

25 Las cantidades de los éteres oligómeros en mate-  
riales sintéticos pueden ser de 4 a 20, preferentemente de  
5 a 16% en peso, eventualmente junto a óxidos metálicos --  
con efecto sinérgico tales como trióxido de antimonio en -  
cantidades de 0 a 5% en peso.

30

1 Ejemplo 1

5 En una mezcla de 125 g de lejía de sosa al 32% y 950 ml de dioxano se disolvieron 272 g de 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano ("tetrabromodiano") y con --  
10 agitación se añadieron 196 g de dicloruro de tetracloro-para-xilileno. La mezcla se puso en ebullición a reflujo a --  
15 temperaturas crecientes de 90 a 101°C, a continuación se --  
añadió la solución de 63 g de 2,4,6-tribromofenol en 125 --  
ml de dioxano y 32 g de lejía de sosa al 32%, y se mantuvo --  
todavía durante una hora a la temperatura de ebullición. --  
Tras la separación por destilación de 720 ml de dioxano --  
acuoso, que se utilizó para otras cargas, la mezcla de --  
reacción se mezcló agitando con 4 litros de agua y se fil-  
tró con succión el precipitado. Se lavó éste con agua y me-  
tanol y se secó en vacío a 100-120°C.

20 El tetracloro-para-xililen-tetrabromodian-éter --  
oligómero con grupos finales tribromofenoxi se obtuvo con  
un rendimiento de 458 g, correspondientes a 94,3% de la --  
teoría, en forma de polvo de un color parduzco-blanco. Pa-  
ra datos más concretos véase tabla del ejemplo 1.

Ejemplo 2

25 123 g de dicloruro de tetrabromo-para-xilileno y 73,2 g de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano se  
calentaron a ebullición, agitando, con 350 ml de dioxano y  
en el espacio de una hora se añadieron gota a gota 39 g de  
lejía de sosa al 40%. Después de esto se puso en ebulli-  
ción a reflujo durante 3 horas, se añadió la solución de --  
25 g de 2,4,6-tribromofenol en una mezcla de 12 g de lejía  
30 de sosa al 40% y 50 ml de dioxano y siguió hirviendo duran

1 -te otra hora. A continuación se separaron mediante destila-  
ción 270 ml de dioxano acuoso y el residuo viscoso de la -  
destilación se mezcló agitando en 1,8 litros de agua. El -  
precipitado se filtró con succión, se lavó con agua y meta-  
5 nol y se secó en vacío a 120°C. Rendimiento de tetrabromo-  
-para-xililen-tetraclorodian-éter con grupos finales tri--  
bromofenoxi; 185 g (91,1% de la teoría) de polvo de color  
amarillento-blanco.

10 Ejemplo 3

63 g de dicloruro de tetracloro-para-xilileno, -  
136 g de 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y --  
350 ml de dioxano se mezclaron con agitación y se añadió -  
gota a gota a la temperatura de ebullición en el espacio -  
15 de una hora una mezcla de 42 g de lejía de sosa al 40% y -  
25 ml de dioxano. Al cabo de 3 horas de ebullición a refluj-  
jo se añadieron 52 g de cloruro de pentabromobencilo y una  
mezcla de 10 g de lejía de sosa al 40% y 50 ml de dioxano.  
A continuación se siguió agitando durante otra hora a la -  
20 temperatura de ebullición, después de esto se separaron --  
por destilación 300 ml de dioxano/agua y el residuo calien-  
te se mezcló agitando en 1,8 litros de agua. El precipita-  
do se filtró con succión al cabo de algunas horas, se lavó  
con agua y metanol y se secó en vacío a 100-120°C. Se obtu-  
25 vieron 228 g de tetracloro-para-xililen-tetrabromodian- -  
-éter con grupos finales pentabromobencilo como polvo blan-  
co (97,9% de la teoría).

30 Ejemplo 4

90,6 g de 3,3,5,5-tetrabromo-4,4-dihidroxi-dife-

1 -nilsulfona se disolvieron en 400 ml de dioxano y 31 g de -  
lejía de sosa al 40%, se añadieron 98,2 g de dicloruro de  
2 tetrabromo-para-xilileno y la mezcla se agitó durante 30 -  
minutos. Después de esto la mezcla se calentó lentamente -  
5 hasta la ebullición y se hizo hervir a reflujo durante 4 -  
horas. Tras la adición de una solución de 20 g de 2,4,6- -  
-tribromofenol en 40 ml de dioxano y 10 g de lejía de sosa  
al 40% se hizo hervir durante una hora más, se separaron -  
por destilación 300 ml de dioxano acuoso y el residuo vis-  
10 coso se agregó a 1,5 litros de agua con vigorosa agitación.  
El precipitado filtrado con succión se lavó con agua, se -  
secó previamente a 90°C, se volvió a lavar con 350 ml de -  
metanol y se secó en vacío a 100-120°C. El tetrabromo-para  
15 -xililen-tetrabromodifenilsulfon-éter oligómero con grupos  
finales tribromofenilo se obtuvo con un rendimiento de 169  
g (87% de la teoría) como polvo de color amarillento.

#### Ejemplos 5 a 12

20 Correspondientemente al ejemplo 1 se hacen reac-  
cionar las sustancias de partida señaladas en la tabla 1 -  
en relación con el ejemplo correspondiente, y se obtienen  
los éteres oligómeros de los componentes correspondientes,  
cuyos valores analíticos los indica la tabla 1.

25 Los resultados de los ejemplos 1 a 12 están reco-  
pilados en la tabla 1.

Componentes (columnas 1-3): Las designaciones --  
abreviadas, señaladas con "C" (radical xilileno), "D" (ra-  
dical dixenoxi) y "grupos finales" tienen los significados  
siguientes:

30 TBX = tetrabromoxilileno

- 1 -TCX = tetracloroxilileno  
C = xilileno (no halogenado)  
D = 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano ("diano")  
TBD = 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano  
5 TCD = 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano  
DPS = 4,4'-dihidroxidifenilsulfona  
TBS = 3,3',5,5'-tetrabromo-4,4'-dihidroxidifenilsulfona  
TBP = 2,4,6-tribromofenoxi  
PBB = pentabromobencilo.

10 Rendimiento (columna 4): Los datos sobre porcentajes se refieren a una transformación completa de las sustancias de partida utilizadas (= 100%). Contenido de halógeno (columnas 5-7): En los radicales TBX y PBB una pequeña parte del bromo del núcleo ha sido reemplazada por cloro. El contenido total de halógenos se encuentra por ello  
15 por debajo del valor calculado. Intervalo de fusión (columna 8): Todas las sustancias funden completamente, pero como mezclas de oligómeros no tienen un punto de fusión definido.

20 Pérdidas de peso (columna 9): Como medida de la estabilidad térmica se señalan las temperaturas, a las que las pérdidas de peso determinadas termogravimétricamente ascienden cada vez a 1 y 5% (velocidad de calentamiento: 8°C/minuto).

25

30

Tabla 1: Xililen-bisfenol-éteres oligómeros (ejemplos 1 a 12)

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C	D	Grupos finales	% rendi- miento	% Br	% Cl	Halógeno total hallado % calcul.	Intervalo de fusión (°C)	Pérdida de peso 1% 5%	
1	p-TCX	TBD	TBP	94,3	39,2	20,8	60,0 / 61,1	170-196	274 284
2	p-TBX	TCD	TBP	91,1	40,7	20,0	60,7 / 62,9	180-220	259 285
3	p-TCX	TBD	PBB	97,9	49,8	13,6	63,4 / 64,1	160-190	270 286
4	p-TBX	TBS	TBP	87,0	63,7	3,7	66,7 / 67,1	175-225	235 289
5	p-C	TBD	TBP	94,8	50,3	1,2	51,5 / 51,1	198-217	278 291
6	m-C	TBD	TBP	94,1	49,2	1,4	50,6 / 51,0	105-140	280 301
7	p-TBX	D	TBP	89,5	48,8	4,2	53,0 / 55,2	245-275	277 287
8	p-TBX	D	PBB	91,4	49,1	3,7	52,8 / 54,4	240-265	253 287
9	p-TBX	TBD	TBP	93,4	63,3	2,8	66,1 / 68,0	175-225	270 281
10	m-TBX	TBD	TBP	96,2	63,4	3,3	66,7 / 68,2	165-195	266 282
11	p-TBX	DPS	TBP	88,2	52,1	3,1	55,2 / 55,4	180-230	235 275
12	m-TCX	TBD	TBP	92,3	39,1	20,3	59,4 / 60,6	150-175	250 277

1 El grado de condensación medio  $\bar{p}$  de las sustan-  
cias oscila entre 4 y 6,3, dándose un número predominante  
de moléculas individuales con grados de condensación de 4  
a 6 y un número más reducido de moléculas con  $p$  hasta 2 --  
5 como límite inferior y hasta aproximadamente 10 como lími-  
te superior.

### Ejemplo 13 (utilización)

10 En porciones cada una de 100 g de polietileno --  
granulado, habitual en el comercio, se incorporaron de --  
forma usual mediante laminación o extrusión 12 g de un --  
éter oligómero según los ejemplos 1 a 12 y 4 g de trióxi-  
do de antimonio. A partir de los preparados obtenidos de  
15 esta manera se prepararon mediante compresión o inyección  
probetas para la medición de la inflamabilidad según el --  
método de índice de oxígeno (ASTM D 2863-74) y el método  
UL 94 (Underwriters' Laboratories Inc.). Los resultados --  
de medición están recopilados en las tablas 2 y 3. Los --  
éteres oligómeros utilizados como agentes ignífugos están  
20 designados con los números señalados en la tabla 1.

Como polímeros se utilizaron los siguientes pro-  
ductos comerciales:

Polietileno: Hostalen GF 7750 (Hoechst AG),  
Polipropileno: Hostalen PPN 1060 (Hoechst AG),  
25 Poliestireno: Tipo 432 F (BASF AG),  
ABS: Novodur (Bayer AG) terpolímero a base de acrilonitri-  
lo, butadieno y estireno,  
EPDM: Nordel 402 T (Du Pont & Co.) (terpolímero a base de  
etileno, propileno y dienos tales como norbornadieno.  
30

1 Tabla 2: Ensayo según el método de índice de oxígeno. Dimensiones de las probetas: 52 x 140 x 1 mm, las cifras indican el valor límite de oxígeno (índice limitador de oxígeno = LOI) en tanto por ciento en volumen de O<sub>2</sub>.

5

Polímero	Ejemplo	2	3	4	9	11	12	Sin aditivo
Polietileno		26,5	24,5	26,6	23,0	26,8	21,9	17,3
Polipropileno		31,0	29,2	30,0	30,8	29,2	31,7	17,4
Poliestireno		23,3	22,4	23,8	24,4	24,7	22,8	17,4
10 ABE		23,0	22,3	24,2	24,9	22,1	23,2	17,6
EPDM		25,5	23,2	25,1	22,6	25,2	23,0	17,5

15 Tabla 3:

Ensayo según el método UL 94.

Dimensiones de las probetas: 12,7 x 127 x 1,6 mm, los datos de la tabla significan:

VO = Autoextinguible al cabo de 5 segundos como máximo, - sin gotas inflamadas.

20

V1 = Autoextinguible al cabo de 25 segundos como máximo, sin gotas inflamadas.

V2 = Autoextinguible al cabo de 25 segundos como máximo, o se inflama el sustrato.

Polímero	Ejemplo	1	2	9	10	11	12
25 Polipropileno		VO/VO	V2/V2	V1/V1	VO/VO	VO/VO	V1/V1
Poliestireno		VO/VO	V1/V1	VO/VO	VO/VO	VO/VO	VO/V1
ABE		VO/VO	V2/V2	V2/V2	V2/V2	VO/VO	V2/V2

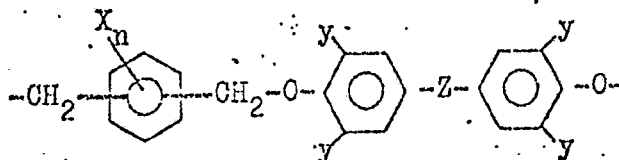
25

30 Los primeros valores se obtuvieron sin tratamiento previo de las probetas, los segundos (después de la barra) al cabo de un envejecimiento durante 7 días a 70°C.

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:

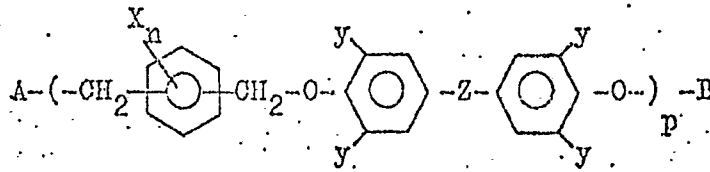
1ª.- Procedimiento para la preparación de éteres oligómeros bromados, que contienen unidades estructurales de la fórmula



en la que X = Br, Cl o H, n = 0 a 4 y los Y son Br, Cl o H independientemente entre sí, estando contenidos en la suma X+Y por lo menos dos Br, y Z significa un enlace directo,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{SO}_2-$ , caracterizado por la reacción de dicloruros de xilileno con bisfenoles en presencia de compuestos alcalinos o como sales de metales alcalinos a 85 hasta 140°C y eventualmente adición de monofenoles o de compuestos monohalogenoalcohólicos que bloquean grupos finales.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los éteres oligómeros bromados se encuentran formando mezclas según la fórmula general

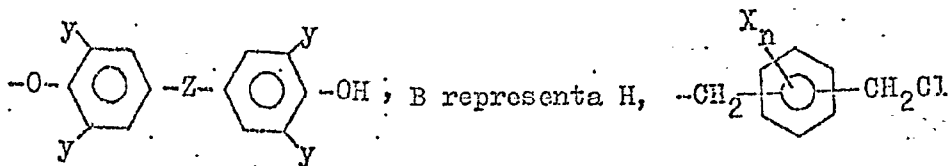
1



5

en la que X, Y, Z y n tienen los significados indicados, A representa Cl, un radical ariloxi eventualmente halogenado en el núcleo de

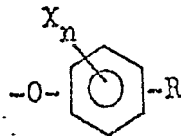
10



o un radical aralcohilo eventualmente halogenado en el núcleo y p tiene un valor medio de 2 a 10.

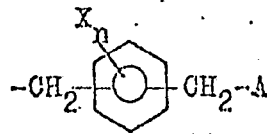
3a.- Procedimiento según la reivindicación 2a, caracterizado porque A es un radical fenoxi de la fórmula

15



o Cl y B es un átomo de hidrógeno o

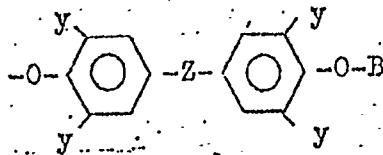
20



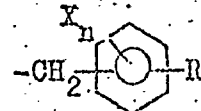
R representa H, CH<sub>3</sub>, Cl o Br, y X y n tienen los significados señalados.

4a.- Procedimiento según la reivindicación 2a, caracterizado porque A es Cl o

25



y B es H o un radical bencilo de la fórmula



30

1 y X, Y, Z, R y n tienen los significados indicados.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de éteres oligómeros bromados.

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

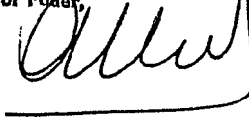
Esta Memoria consta de DIECIOCHO hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 03. MAR 1978

P.A.

10

Alberto de Elzaburu  
Por Poder



15

20

25

30

210278

VAL