

20 JUL. 1978

11 ES	10 A1
12	466631
13	FECHA DE PRESENTACION
14	- 3 FEB. 1978



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

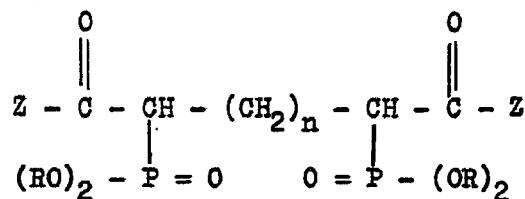
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
PV.77/03 688	3 de febrero de 1.977	Francia.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para la obtención de copoliésteres conformables con inflamabilidad reducida.-		
71 SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC-TEXTILE		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
5, Avenue Percier, 75008 Paris, Francia.-		
72 INVENTOR (ES)		
Paul COUCHOUD.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don José Miguel Gomez-Acebo Pombo.		

La presente invención se refiere a copoliésteres fosforados conformables que poseen un buen comportamiento a la llama.

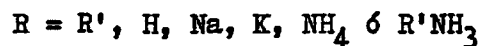
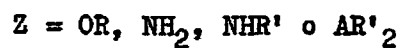
5. Se refiere igualmente a un procedimiento para la obtención de los citados copoliésteres con inflamabilidad reducida así como a los artículos conformados tales como hilos, fibras, películas, objetos moldeados o extruidos, obtenidos a partir de estos compuestos.

10. Ya es conocido según la patente americana 3.979.533 utilizar productos de fórmula:



15.

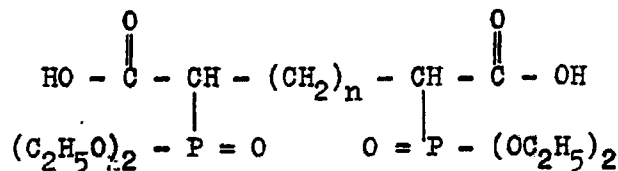
en la que $n = 0$ a 30



$\text{R}' =$ grupo alquilo, haloalquilo, arilo o hidroxial-

20. quilo como apresto antiarrugas y agente de ignifugación de la celulosa.

Según esta patente, es conocido utilizar compuestos de fórmula:

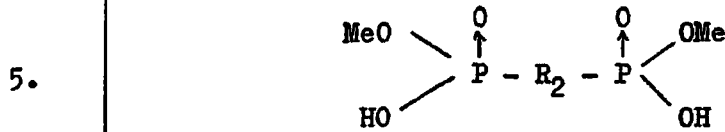


25.

que pueden reaccionar con glicoles para dar hilos de poliéster. Pero tales compuestos no pueden ser utilizados mas que en pequeña cantidad para evitar toda gelificación.

30.

Igualmente es conocido según la solicitud de patente francesa 2.204.658 introducir en poliésteres compuestos de ácidos fosfónicos de fórmula:

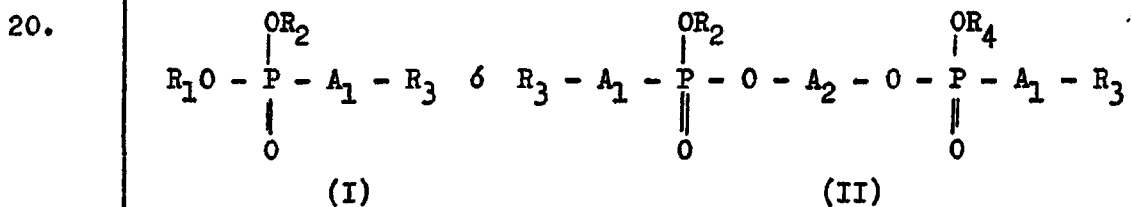


en la que Me representa un metal alcalino.

R₂ representa un radical alquileo, arileno o alquileo arileno.

10. Pero la introducción de estas sales, de preparación larga y costosa, presenta el inconveniente de aumentar fuertemente la viscosidad fundida de los poliésteres lo que conduce a mezclas difíciles de hilar y limita la utilización de tales mezclas al moldec esencialmente.

15. La solicitud de patente francesa publicada bajo el número 2.297.890 reivindica poliésteres procedentes de un diácido carboxílico o derivado generador de éster correspondiente, de un diol o derivado generador de éster correspondiente y de un compuesto de fórmula tal como:

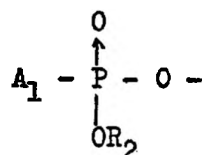


25. en las que R₁, R₂ y R₄ representan átomos de hidrógeno o radicales hidrocarbonados que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono y R₃ un grupo funcional generador de éster, A₁ y A₂ radicales hidrocarbonados que comprenden de 1 a 12 átomos de carbono.

30. Pero los compuestos de fórmula (II) no son productos estables en medio de policondensación; estos son ésteres forma-

dos en el transcurso del intercambio a partir de los dos compuestos de fórmula (I) y que se transfieren al nivel de los grupos

5.

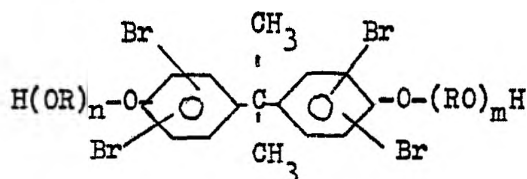


para dar los compuestos de fórmula (I).

10.

Por otra parte, también es conocido según la patente francesa 2.176.621 preparar copoliésteres ignífugos, hilables, procedentes de un diol, de un ácido dicarboxílico o de su diéster y 1-20 % de moles de un diol bromado de fórmula general:

15.



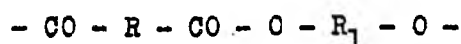
20.

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 tales compuestos, incluso en elevada proporción, no permiten una ignifugación suficiente de los copoliésteres así preparados.

25.

La presente invención se refiere a copoliésteres con inflamabilidad reducida, hilables y transformables en películas constituidas por:

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

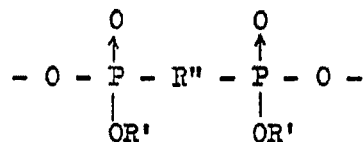


en la que R es un radical aromático divalente parafenileno o naftileno-2,6, pudiendo estar reemplazado a razón de 19,5 %

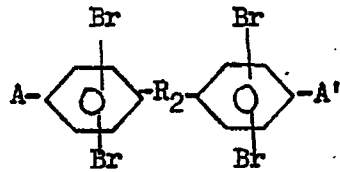
30.

en moles como máximo con relación a la suma de los radicales R,

5. por otro radical aromático tal como el grupo metafenileno o un radical alifático que comprenda 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 la que R₁ es un radical alifático, cicloalifático o ciclánico divalente o una mezcla de dos o varios de estos radicales, pudiendo estar reemplazado por 2 % en moles como máximo por un radical tri- o tetrafuncional, con la condición de que la suma de los radicales tri- y tetrafuncionales R y /o R₁ no sobrepase 2 % en peso con relación al conjunto de los reactivos ácidos,
10. - al menos 0,5 % de motivos de fórmula:



15. en la que R' representa un radical alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,
R'' representa:
- un radical alifático que comprende preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, eventualmente ramificado y preferentemente saturado, o
 - uno o varios núcleos aromáticos en posición 1,4 o enlazados eventualmente substituidos, o
 - un grupo aril-alifático que puede comprender uno o varios núcleos aromáticos cuya cadena alifática comprende preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y puede contener heteroátomos tales como -O-, -SO₂- y está eventualmente ramificado,
20. - 0 a 14,5 % de motivos procedentes de un compuesto bromado de fórmula:
- 25.



5. en la que R_2 es nulo o representa un grupo $-SO_2-$, $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$, $-\text{CH}_2-$ ó $-O-$,

A y A' representan, bien grupos $-\text{CO}-\text{OX}$ con $X = \text{H}$ 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.

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,

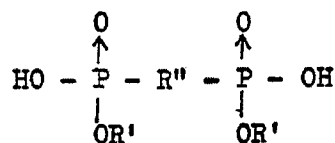
15. - 0 a 19,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de otro diácido aromático tal como el ácido isoftálico o un diácido alifático, que contiene de 8 a 14 átomos de carbono,

- 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:

20. - 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,

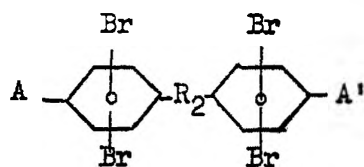
- al menos 0,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un producto de fórmula general:

25. en la que R' y R'' tienen el mismo significado anteriormente

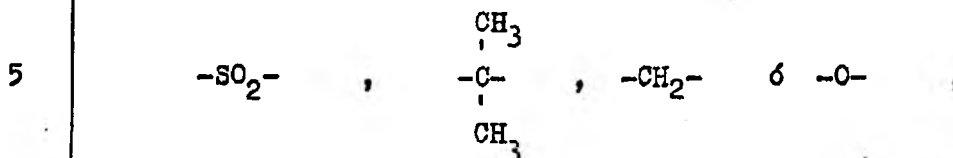


30. en la que R' y R'' tienen el mismo significado anteriormente

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



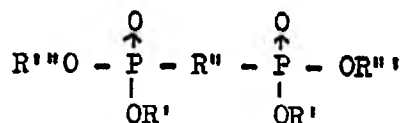
en la que R₂ es nulo o representa un agrupamiento



A y A' son grupos -CO-OH ó X'-OH, representando X' un grupo -(OCH₂CH₂)_n con n = 1 a 10, en presencia de catalizadores conocidos.

Otro procedimiento para la obtención de los copoliésteres ignifugos según la presente invención consiste en efectuar un intercambio entre: -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 naftaléno-2,6-dicarboxílico, - 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 contenga de 8 a 14 átomos de carbono, - 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, con adición de: - 0 a 2% en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de un agente de ramificación tri- o tetrafuncional con caracter ácido o alcohol., - al menos 0,5% en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de un producto de fórmula general:

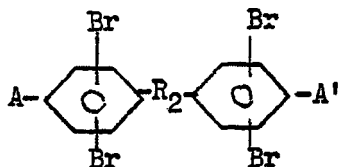
25



en la que, R' y R'' tienen el mismo significado que anteriormente

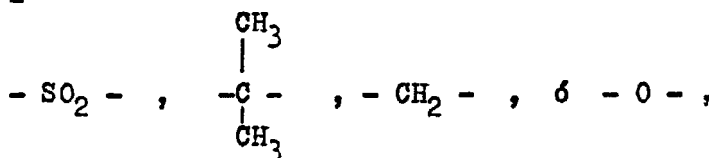
y R''' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior que contiene de 1 a 6 átomos de carbono,
- y 0 a 14,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de un compuesto bromado de fórmula general:

5.



en la que R₂ es nulo o representa un grupo:

10.



A y A' son, bien grupos -CO-OX, representando X un grupo alquilo inferior o H, bien grupos X'OH con X' = grupos -(O-CH₂-CH₂-)_n

15.

y n = 1 a 10 y a continuación policondensación de manera habitual, en presencia de catalizadores conocidos, los compuestos ésteres siendo añadidos al comienzo del intercambio, los compuestos ácidos y el compuesto fosfónico al final del intercambio y los compuestos dioles en cualquier momento del procedimiento.

20.

Finalmente, la presente invención se refiere también a los artículos textiles tales como hilos, fibras o películas obtenidas a partir de los citados copoliésteres con inflamabilidad reducida, así como a los objetos moldeados o extruidos a partir de estos copoliésteres.

25.

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

30.

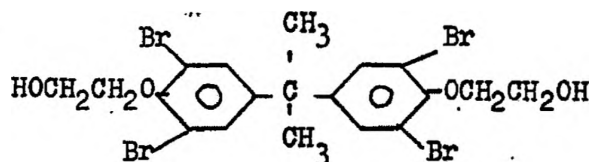
5. En el segundo procedimiento efectuado a partir de diéster de alquilo inferior el intercambio de los ésteres es efectuado a una temperatura de al menos 150 °C, en presencia de catalizadores conocidos y a continuación, tras adición de los compuestos ácidos y/o dioles y del compuesto fosforado, la masa reaccional se pone bajo vacío progresivo mientras que la temperatura es elevada hasta al menos 265 °C. En el segundo tipo de procedimiento, los compuestos fosforados y bromados se añaden en forma de soluciones glicólicas.

10. Entre los diácidos aromáticos, el más corrientemente utilizado por razones de economía evidentes 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 puede citar el ácido isoftálico, el ácido sebácido, el ácido adípico, etc...

15. El diol preferente es el etilen glicol pero otros dioles son utilizables en mezcla en particular el ciclohexanodimetanol, el hexano diol-1,6, el butano diol-1,4, etc...

20. Agentes de ramificación con carácter ácido, alcohol o éster de alquilo son susceptibles de agregarse a razón de 0 a 2 % en moles: estos son por ejemplo compuestos tri- o tetrafuncionales tales como el ácido trimélico, el ácido trimesico, el trimetilol propano, el pentaeritrol, etc...

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



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

Los compuestos fosfónicos utilizables según la presente invención son por ejemplo los tetraésteres en los que el grupo R" es un grupo parafenileno, paraxilileno, difenileno sulfona-4,4'.

5. Las cantidades preferentes del compuesto fosfónico, para la obtención de una buena ignifugación dependen de la proporción en compuesto bromado; se sitúan generalmente entre 2 y 10 % en moles con relación al polímero.

10. Es sorprendente que los compuestos fosfónicos según la presente solicitud que son, bien tetraésteres, bien compuestos que comprenden dos funciones ácidas y dos funciones ésteres por tanto tetrafuncionales, esto en las proporciones indicadas anteriormente, puedan fijarse tal cuales y de manera lineal en las cadenas macromoleculares de los poliésteres, es decir sin que haya rotura del compuesto durante la transesterificación (como según la solicitud de patente francesa 2.297.890) y sin provocar reticulación de los copoliésteres.

15. En efecto, si se introduce en el transcurso de la policondensación de los poliésteres, un compuesto tetrafuncional tal como el ácido piromélico o el piromelato de metilo, se produce, para proporciones relativamente bajas de reticulante y que dependen del peso molecular del poliéster, una reticulación tal que el medio reaccional forma una masa y que el producto obtenido se vuelve a la vez infusible e insoluble, por tanto imposible de conformar.

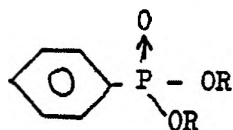
20. Los compuestos fosfónicos utilizados en la presente solicitud son pues particularmente interesantes ya que permiten la introducción de un contenido bastante elevado en fósforo con un buen rendimiento puesto que poseen dos átomos de fósforo por mol de compuesto. Por otra parte, son utilizables en las condi-

25.

30.

ciones habituales de policondensación sin degradación, mientras que en condiciones idénticas de policondensación, los compuestos de fórmula:

5.



en la que R es H o un alquilo de preferencia CH₃ ó C₂H₅, sufren una degradación importante. Esta degradación puede apreciarse por una caída del porcentaje de fósforo sobre polímero con relación a la cantidad introducida, por una presencia de benceno en los destilados, y por la formación de productos infusibles en el polímero.

10.

15.

La fijación del fósforo en la cadena de poliésteres por medio de los compuestos según muestra solicitud puede probarse por medida del porcentaje de fósforo sobre polímero tras extracción con agua hirviendo y disolución en ortoclorofenol y reprecipitación: la cantidad de fósforo encontrado sobre polímero es sensiblemente idéntica a la cantidad de fósforo introducida en forma del compuesto fosfónico según la presente invención lo que no es el caso de los mismos compuestos fosfónicos que tengan dos funciones ácidas salificadas por átomos de metales alcalinos, (ver el ejemplo 2) del tipo de los descritos en la solicitud de patente francesa 2.204.658.

20.

25.

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 un solo de los dos, en cantidad correspondiente a la suma de las cantidades de cada uno de ellos.

30.

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 en el ensayo LOI, mientras que su combustión es total cuando se somete al exensayo de AATCC34-69, lo que no es el caso de las muestras que contienen simultáneamente el compuesto fosforado y el compuesto bromado.

5.

Los copoliésteres según la presente invención son hilables de manera habitual, en estado fundido y estirables según cualquier procedimiento bien conocido por el técnico en la materia. También pueden utilizarse para la obtención de películas y objetos obtenidos por extrusión o moldeo. Los hilos, películas y objetos moldeados y extruidos obtenidos a partir de los mismos poseen una excelente ignifugación en particular cuando contienen a la vez un compuesto fosforado y un compuesto bromado.

10.

15.

Los hilos encuentran una gran aplicación textil en el campo de la bonetería y del tejido, solos o en mezcla con otros hilos o fibras naturales, artificiales o sintéticas.

20.

Los ejemplos que siguen, en los cuales 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 ortoclorofenol por la fórmula:

25.

$$IV = \frac{\text{viscosidad específica} \times 1000}{\text{concentración}}$$

en la que la concentración está expresada en g/100 cm³:

Los ensayos de ignifugación utilizados son los siguientes:

30.

- 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,

5.

- el ensayo a la gota que constituye el objeto de la norma AFNOR NF P 92505 "Construcción-Ensayo de reacción al fuego de los materiales. Ensayo de gota al radiador, aplicable a los materiales fusibles (Ensayo complementario)".

10.

EJEMPLO 1

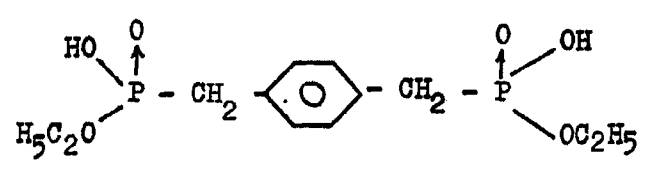
A - En un reactor provisto de los dispositivos habituales de calentamiento y regulación, se introducen:

- tereftalato de dimetilo 395,02 partes
- etilen glicol 310 partes
- trióxido de antimonio 0,16 partes
- acetato de manganeso 0,19 partes

15.

La masa reaccional se calienta hasta eliminación del metanol; la temperatura es entonces de 213°C. Cuando la masa reaccional alcanza 225°C y el glicol destila, se añaden 10,2 partes de una solución glicolica al 0,7 % de ácido fosforoso y a continuación 8,33 partes de paraxililendifosfonato ácido de etilo de fórmula:

20.



25.

preparado de manera conocida, disueltas en 50 partes de etilen glicol.

Tras 1 h 15, se aplica un vacio progresivo hasta 1,6 torr mientras que la temperatura se eleva a 299°C.

30.

La policondensación se efectúa bajo 1 torr durante 17 minutos a 299°C.

El polímero obtenido posee las características siguientes:

5.	IV	700
	Viscosidad en estado fundido a 275°C	1.527 poises
	Porcentaje de fósforo	0,37
	Porcentaje de fósforo tras extracción con agua hirviendo	0,36
10.	Porcentaje de fósforo tras disolución en ortoclorofenol y reprecipitación	0,36

Estas cifras demuestran que todo el fosforo introducido en forma de compuesto fosfónico está bien fijado en el copoliéster así preparado.

15. El poliéster se hila por medio de una hilera de 23 orificios de 0,34 mm de diámetro, estirado a un grado de 3,5 sobre dedo calentador a 80°C y a continuación sobre placa calentadora a 120°C.

Se efectúa con el hilo un tejido de peso 250 g/m² que se somete a los ensayos de ignifugación siguientes:

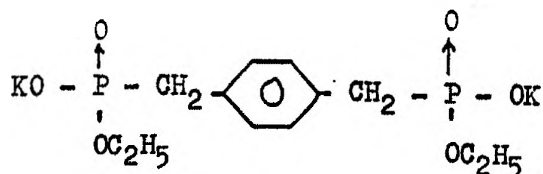
20.	LOI	25
	AATCC: longitud destruida	26 cm
	Ensayo a la gota: gotas inflamadas	si

25. B - Un hilo a base de politereftalato de etilen glicol obtenido en las mismas condiciones, pero sin compuesto fosfónico, que posee las características siguientes de comportamiento al fuego:

	LOI	23
	AATCC: longitud destruida	26 cm
	Ensayo a la gota: gotas inflamadas	si

EJEMPLO 2 (comparativo)

Se trata del paraxililendifosfonato ácido de dietilo por el acetato de potasio en solución glicolica, lo que lleva a salificar las funciones ácidas del compuesto utilizado en el ejemplo 1 que queda:



La policondensación se efectúa de la misma manera que en el ejemplo 1.

El copoliéster así obtenido posee las características siguientes:

IV	635
Viscosidad en estado fundido a 275°C	1.750 poises
Fósforo valorado sobre el polímero	0,31 %
Tras extracción con agua hirviendo	0,15 %

Se observa que el compuesto fosforado no ha entrado en la cadena del polímero.

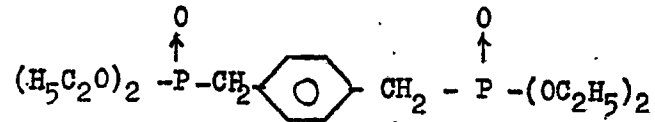
EJEMPLO 3

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

- tereftalato de dimetilo	395 partes
- etilen glicol	310 partes
- trióxido de antimonio	0,16 partes
- acetato de manganeso	0,19 partes

La mezcla reaccional se calienta bajo agitación hasta eliminación del metanol; la temperatura es entonces de 204°C; a continuación la temperatura se eleva a 218°C, el glicol comienza a destilar; se añaden entonces 9 partes de

paraxililendifosfonato de tetraetilo de fórmula:



5. preparado de forma conocida; el glicol continua destilando y la temperatura se eleva hasta 222°C. Se añaden entonces 10,2 partes de una solución glicólica al 0,7 % de ácido fosforoso. A 254°C, tras 1 h 20, se aplica un vacío progresivo en 30 minutos hasta 1 torr y la policondensación se efectúa durante 25 min hasta 290°C.

El copoliéster obtenido posee las características siguientes:

15.	IV	517
	Viscosidad en estado fundido a 275°C	1.488 poises
	Porcentaje de fósforo	0,32 %
	Porcentaje de fósforo tras extracción con agua hirviendo	0,32 %

Se observa pues también aquí que todo el fósforo introducido está fijado en la cadena del polímero.

20. Se prepara un hilo de manera idéntica a la del ejemplo 1.

Los ensayos de ignifugación sobre este hilo han dado los resultados siguientes:

25.	LOI	25
	AATCC: longitud destruida	26 cm
	Ensayo a la gota: gotas inflamadas	si

Los resultados indican una mejoría del comportamiento a la llama con relación a un politetraftalato de etileno no modificado (ver ejemplo 1).

EJEMPLO 4 (comparativo)

Se repite exactamente el ejemplo 3 pero agregando el compuesto fosfónico a la carga: el intercambio no tiene lugar y no se obtiene ningún polímero.

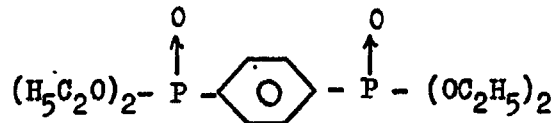
5. Este ejemplo pone en evidencia que el compuesto fosfónico no puede agregarse más que al final del intercambio.

EJEMPLO 5

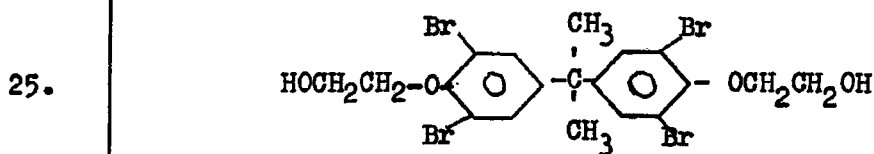
En un reactor provisto de dispositivos habituales de calentamiento y regulación son introducidos:

10. - tereftalato de dimetilo 356,1 partes
 - etilen glicol 310 partes
 - acetato de calcio anhidro 0,28 partes
 - trióxido de antimonio 0,16 partes

15. Se calienta hasta 216°C mientras que el metanol destila. A 220°C se agregan 9,05 partes de parafenilendifosfonato de tetraetilo de fórmula:



20. preparado de manera conocida en solución en 50 partes de glicol, 20,25 partes de una solución glicólica de ácido fosforoso al 0,7 % y 43,5 partes de un diol de fórmula:



- Al cabo de 1 h 25, a 255°C, se termina la destilación del glicol; se establece un vacío progresivo y la poli-condensación se efectúa durante 15 min a 285°C bajo 0,7 torr.

30. El copoliéster así obtenido posee las característi-

cas siguientes:

5.	IV	300
	Viscosidad en estado fundida a 275°C	5.600 poises
	Porcentaje de fósforo	0,41 %
	Porcentaje de bromo	5,5 %

Un hilo preparado con este copolímero en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 presenta las características siguientes, cuando se somete a los ensayos de ignifugación:

10.	LOI	31
	AATCC: longitud destruida	15 cm
	Ensayo a la gota: gotas inflamadas	no

EJEMPLO 6

15. Se repite el ejemplo 5 utilizando 22,62 partes de compuesto fosfónico y 39,54 partes del diol bromado, la poli-condensación se efectúa durante 30 minutos a 280°C bajo 0,7 torr.

El copolímero obtenido posee las características siguientes:

20.	IV	650
	Porcentaje de fósforo	0,96 %
	Porcentaje de bromo	5 %

25. Tras hilado y estirado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, el hilo, en forma de tejido, presenta los resultados siguientes a los ensayos de ignifugación:

	LOI	33
	AATCC: longitud destruida	10 cm
	Ensayo a la gota: gotas inflamadas	no

EJEMPLO 7

30. A - Preparación de la bis(dietilfosfono) 4,4'-difenileno sul-

fona

5. En un autoclave de acero inoxidable provisto de un agitador vertical y de una ampolla de colada bajo presión, se introducen 287 g de dicloro-4,4'-difenil sulfona. Se purga con nitrógeno y se hace subir la presión a 3 bares. Se calienta el autoclave a 190°C y se inyectan 400 g de fosfito de trietilo por medio de una bomba de inyección durante 3 h. La presión se mantiene a 3 bares por medio de una microválvula por la cual se escapa el cloruro de etilo formado.

10. Se deja la mezcla a 190°C durante 2 h y se refrigera. Tras filtración de la dicloro-4,4'-difenilsulfona que no ha reaccionado y concentración del filtrado bajo vacío, se obtiene como residuo un líquido viscoso ligeramente amarillo:

15. la bis(dietilfosfona) 4,4'-difenileno sulfona.

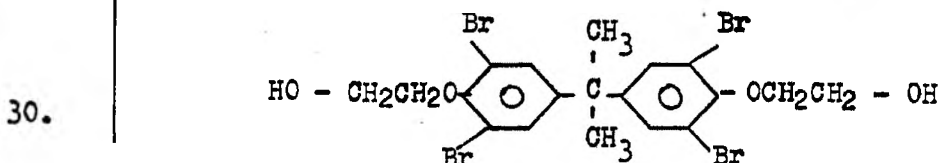
B - Preparación del copolímero

En un reactor provisto de los dispositivos habituales de calentamiento y regulación, se cargan:

- | | | |
|-----|-----------------------------|-------------|
| 20. | - tereftalato de dimetilo | 375 partes |
| | - etilen glicol | 310 partes |
| | - acetato de calcio anhidro | 0,28 partes |
| | - óxido de antimonio | 0,16 partes |

A partir de 163°C y hasta 215°C, el metanol destila.

25. A 215°C, se introducen 31,67 partes del compuesto preparado en A. Se observa una destilación del glicol entre 217°C y 250°C. 20,25 partes de una solución al 0,7 % en glicol de ácido fosforoso y 43,5 partes de diol bromado de fórmula:



se han agregado respectivamente a 225°C y 230°C.

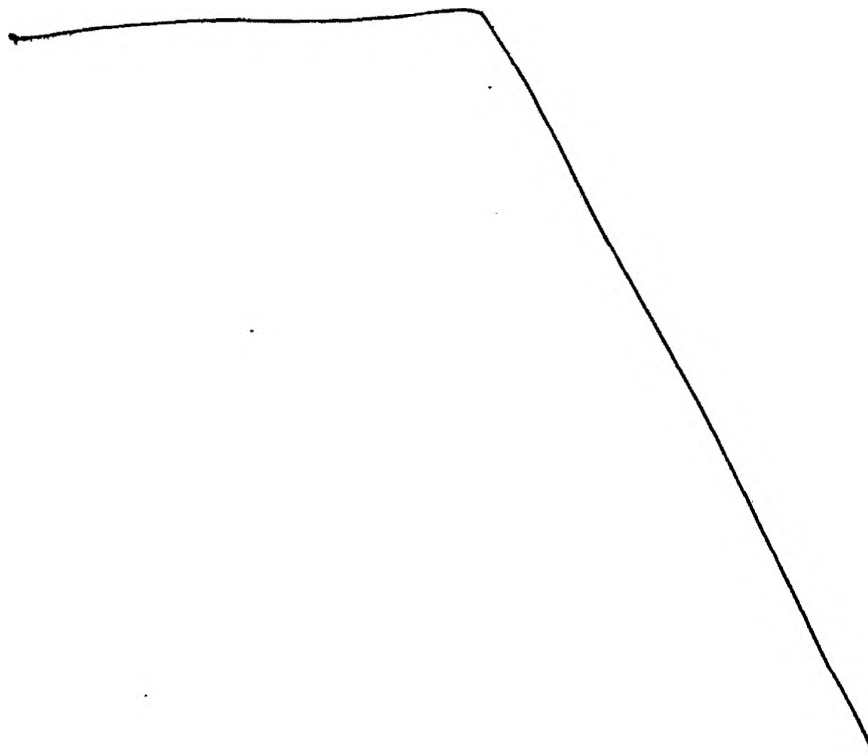
5. A 250°C, se aplica un vacío progresivo en 30 min hasta 1 torr mientras que la temperatura se eleva hasta 275°C y la policondensación se efectúa en 25 min bajo un vacío de 0,5 torr.

El copoliéster así preparado posee las características siguientes:

IV	690
Viscosidad en estado fundido a 275°C	1.400 poises
Porcentaje de fósforo	3,24 %
Porcentaje de bromo	5,5 %

10.

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, 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 alteren su principio fundamental.



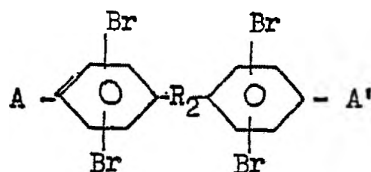
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de copoliésteres conformables con inflamabilidad reducida, caracterizado por que se hacen 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,
- 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 diácido alifático que comprende de 8 a 14 átomos de carbono,
10. - 85,5 % a 100 % en moles de uno o varios dioles alifáticos, cicloalifáticos o ciclánicos y, agregados 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,
- al menos 0,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un producto de fórmula general:
- 20.
- $$\text{HO} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{P} \\ \downarrow \\ \text{OR}' \end{array} - \text{R}'' - \begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{P} \\ \downarrow \\ \text{OR}' \end{array} - \text{OH}$$
- en la que R' representa un radical alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, R'' representa
25. . un radical alifático que contiene preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, eventualmente ramificado y preferentemente saturado ó
. uno o varios núcleos aromáticos en posición 1,4 o enlazados, eventualmente substituidos ó
30. . un grupo arilo alifático que puede comprender uno o varios

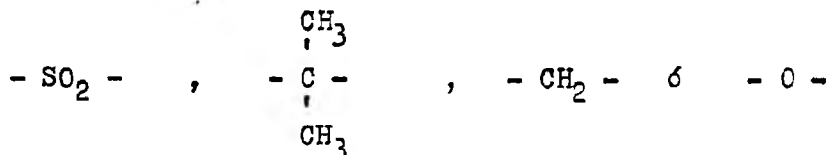
núcleos aromáticos, cuya cadena alifática comprende preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y puede contener heteroátomos tales como -O-, -SO₂- y está eventualmente ramificado, - y 0 a 14,5 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos de un compuesto bromado de fórmula general:

5.



en la que R₂ es nulo o representa un agrupamiento:

10.



A y A' son grupos -COOH ó -X'OH, representado X' un grupo -(OCH₂CH₂)_n con n = 1 a 10, en presencia de catalizadores conocidos.

15.

2.- Procedimiento para la obtención de copoliésteres, según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reacciones:

20.

- 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,

25.

- 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 8 a 14 átomos de carbono,

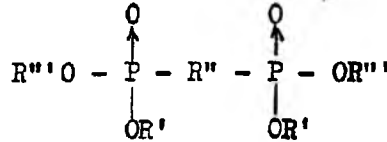
- 85,5 a 100 % en moles con relación al conjunto de los reactivos ácidos o ésteres de uno o varios dioles alifáticos, cicloalifáticos o ciclánicos, con adición de:

30.

- 0 a 2 % en moles con relación al conjunto de los reactivos

ácidos o ésteres de un agente de ramificación tri- o tetrafun-
cional con carácter ácido, alcohol o éster,
- al menos 0,5 % en moles con relación al conjunto de los reac-
tivos ácidos o ésteres de un producto de fórmula general:

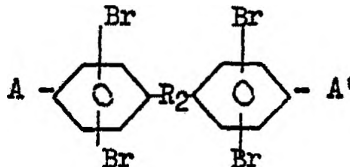
5.



en la que R' y R'' tienen el significado anteriormente indica-
do y R''' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo
inferior que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

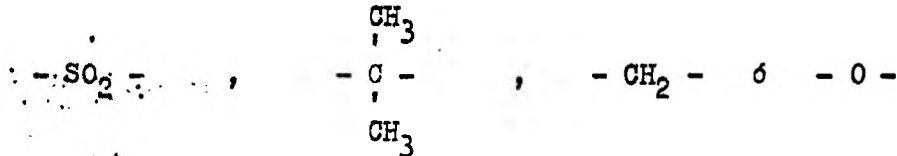
10.

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



15.

en la que R₂ es nulo o representa un grupo:



20.

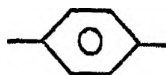
A y A' son, bien grupos -CO-OX, X representa un alquilo infe-
rior ó H, bien grupos -X'OH, con X' = grupo $\left(-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\right)_n$ y
n = 1 a 10, y a continuación policondensación de manera habi-
tual en presencia de catalizadores conocidos, siendo agrega-
dos los compuestos ésteres al comienzo del intercambio, los
compuestos ácidos y el compuesto fosfónico al final del inter-
cambio y los compuestos alcoholes en cualquier momento del
transcurso de la reacción.

25.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,

30.

caracterizado porque el grupo R es un grupo:

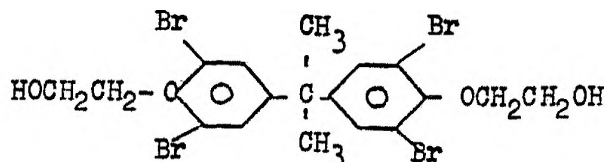


5.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el grupo R_1 es un grupo: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

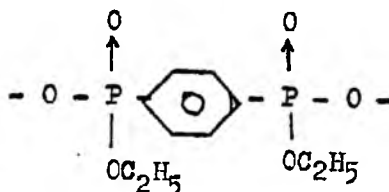
5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto bromado es un diol de fórmula:

10.



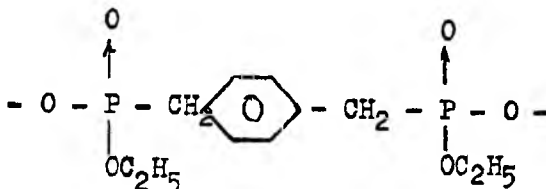
15.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el motivo fosfónico tiene la fórmula:



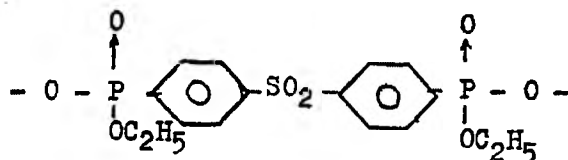
20.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el motivo fosfónico tiene la fórmula:



25.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el motivo fosfónico tiene la fórmula:



30.

9.- Procedimiento para la obtención de copoliésteres conformables con inflamabilidad reducida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

- 3 FEB. 1972

Madrid,

RHONE-POULENC-TEXTILE.-

J. M. GOMEZ ACCES Y POMBO

P. p. Firmado J. Suarez Diaz