

325638



1 El presente invento se refiere a composiciones resino-
sas nuevas y a los procedimientos de preparación de estas
composiciones, formadas por una mezcla polimerizable de un
5 poliéster no saturado (igualmente conocido técnicamente con
los nombres de resina alquídica no saturada o de poliéster
lineal no saturado de resinas de cadena de poliéster no sa-
turado) y un agente de formación de enlaces transversales,
no saturado, conteniendo dicha mezcla un constituyente quí-
micamente combinado que comunica a la mezcla polimerizada
10 un poder retardante de la inflamación y que es un derivado
procedente de la reacción química de un hexahalociclopent-
adieno con un ácido policarboxílico no saturado, un anhí-
drido de ácido o un haluro de ácido, un polialcohol no satu-
rado o ésteres de estos compuestos. La invención se refiere
15 igualmente a las composiciones polimerizadas que retrasan
la inflamación en su forma final después de la reacción,
es decir, en forma de composiciones resinosas, insolubles e
infusibles, y al procedimiento para su preparación.

20 La preparación de resina de poliéster infusibles e
insolubles que retrasan la inflamación y que presentan una
resistencia elevada al calor es de una importancia indus-
trial considerable. Es necesario, o al menos conveniente, en
numerosos casos, que los objetos colados, moldeados, espon-
josos o estratificados ligados mediante resinas del tipo
25 de poliéster, resistan a la acción del fuego o igualmente
resistan al calor sin deteriorarse. Como ejemplos típicos
de aplicaciones que exigen estas propiedades se pueden citar
las piezas moldeadas de los interruptores eléctricos, que
no deben inflamarse en contacto con las chispas ni deterio-
rarse por el calor que éstas provocan. Entre otros ejemplos
30

325638



1 se pueden citar los tubos, revestimientos murales, paneles,
ceniceros, etc., para los cuales es deseable la acción re-
tardante de la inflamación.

5 Hasta la fecha se han descrito ciertos derivados quí-
micos interesantes para la preparación de resinas de éste-
res. Se sabe, por ejemplo, que el derivado del ácido maleico
y ciclopentadieno de Diels-Alder por síntesis diénica y sus
10 productos de reacción con los ácidos o anhídridos dicarbo-
xílicos no saturados en posiciones alfa-beta y los glicoles
forman composiciones resinosas que pueden hacerse insolu-
bles e infusibles mediante una nueva reacción con olefinas
copolimerizables de manera que se forme un polímero de en-
laces cruzados o transversales. Estas composiciones son
químicamente diferentes de los productos de la invención,
15 porque el doble enlace que permanece en el poliéster lineal
no saturado así obtenido es muy activo y puede participar
directamente en la formación de enlaces transversales, mien-
tras que el enlace correspondiente presente en los deriva-
dos que contienen halógenos utilizados en la fabricación de
20 las composiciones según la invención es inactivo después de
la copolimerización; además aquellas no presentan acción
retardante de la inflamación. Se ha tratado de comunicar
a estas composiciones resinosas hidrocarbonadas del tipo
poliéster una acción retardante de la inflamación incorpo-
25 rando a las mismas agentes ignífugos tales como el óxido
de antimonio o la parafina sólida clorada a manera de ma-
terial de cega, que no entra en reacción química con los
constituyentes de la resina, pero sólo se obtiene este re-
sultado en detrimento de otras propiedades interesantes, en
30 particular de la resistencia al calor que ordinariamente po-

325638



1 seen las resinas de poliéster y de la facultad de producir
artículos comerciales satisfactorios puede ser seriamente
afectada. Se han propuesto igualmente otros procedimientos
5 para comunicar este efecto retardante de la inflamación,
consistentes en combinar químicamente el ácido o el anhí-
drido tetracloroftálico con la resina de poliéster. Las
composiciones así producidas no tienen químicamente ninguna
relación con los productos según la invención. Solamente po-
10 seen débiles propiedades retrasantes de la inflamación,
habitualmente son poco estables y poco resistentes a las tem-
peraturas elevadas y por lo tanto no son totalmente satis-
factorias en muchas aplicaciones. Igualmente han resultado
insuficientes otros ensayos consistentes en la utilización
15 de ciertos compuestos orgánicos no saturados de fósforo
como agentes de formación de enlaces transversales produc-
tores de un retraso de la inflamación de la resina de po-
liéster final.

El presente invento tiene por objeto principalmente
20 crear composiciones resinosas muy resistentes a la combus-
tión que sin embargo posean las numerosas características
interesantes habitualmente asociadas con las resinas de po-
liéster y que resistan a la exposición a temperaturas ele-
vadas. Tiene igualmente por objeto permitir la preparación
de composiciones resinosas adecuadas para el moldeo, espuma
25 do o estratificación e igualmente caracterizadas por su
facultad de utilización en la fabricación de objetos comer-
ciales de aspecto agradable y de gran aplicación. Otro ob-
jeto más particular de la invención es crear composiciones
comerciales formadas por una mezcla de un poliéster no sa-
30 turado y un agente olefínico de formación de enlaces trans-

325638



1 versales, en presencia o ausencia de catalizadores y/o
inhibidores y/o agentes de terminación de cadenas y/o acti-
vadores o acelerantes, capaces de polimerizarse para dar
una resina de poliéster insoluble, infusible y resistente
5 al fuego, Finalmente otro objeto de la invención es crear
un procedimiento de combinación química de los hexahaloci-
clopentadienos en forma de derivados de adición con los poli-
liésteres y de preparación de estos poliésteres no saturados
y su combinación con agentes olefínicos de formación de en-
laces transversales. Estos objetos, y algunos más, se pon-
drán en evidencia a los especialistas a lo largo de la des-
cirpción detallada que sigue.

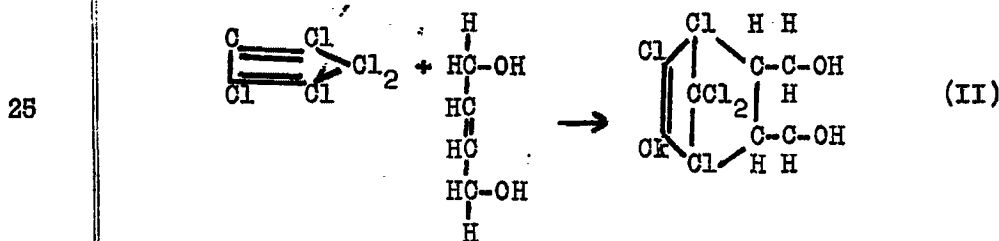
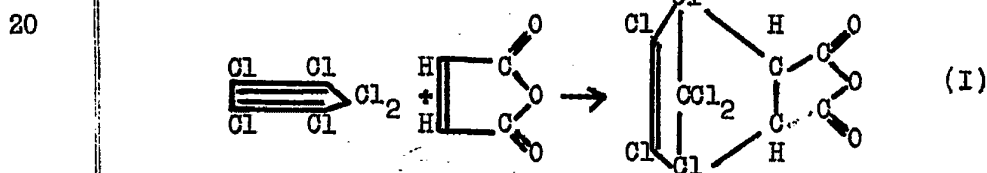
 Según la invención, el poliéster no saturado puede
contener el constituyente que comunica el poder retardante
15 de la inflamación en el elemento ácido o anhídrido policar-
boxílico y/o en el elemento polialcohol del poliéster. El
poliéster no saturado debe tener un grado de insaturación
que permita su copolimerización con la insaturación del
agente de formación de enlaces transversales. Esta insatura-
20 ción copolimerizable es una característica esencial de la
porción poliéster no saturada de la mezcla según la inven-
ción. Se ha comprobado que el doble enlace que queda en la
cadena de poliéster y que procede de los derivados de adi-
ción de los hexahalocilopentadienos con los ácidos o los
25 anhídridos mono-olefínicos policarboxílicos, los polialco-
holes mono-olefínicos o sus ésteres, comprendidos los clo-
ruros de ácidos, no es suficientemente activa para partici-
par en la reacción de formación de enlaces transversales.
Estos poliésteres se hacen copolimerizables durante la
30 reacción de formación de enlaces transversales incorporando



325638

1 al producto de esterificación un compuesto químico activo
 no saturado que conserve activa su insaturación después de
 la combinación química en la cadena de poliéster. Por otra
 parte, o independientemente de la incorporación de los
 5 constituyentes retardantes de la inflamación en el poliéster
 no saturado como se ha indicado, y de acuerdo con la inven-
 ción, el agente de formación de enlaces transversales pueden
 contener el compuesto que comunica la acción retardante de
 la inflamación a las resinas de poliéster de la invención.

10 Los reactivos que comunican este efecto retardante de
 la inflamación a las composiciones resinosas polimerizadas
 finales de acuerdo con la invención, es decir a las resinas
 de poliéster, pueden prepararse en las mejores condiciones
 efectuando la adición química de un hexahalociclopentadieno
 15 con un ácido, un anhídrido o un haluro de ácido policarbo-
 xílico no saturado, o un polialcohol no saturado o un éster
 de éste, probablemente según las reacciones siguientes en
 las cuales los reactivos particulares se dan solo a título
 ilustrativo:

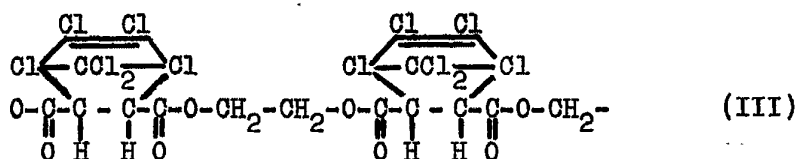


30 Estos derivados obtenidos por la reacción del tipo Diels-
 Alder y los derivados similares de los hexahalociclopenta-
 dienos, que se describirán más completamente a continuación,



325638

1 pueden ser esterificados mediante un polialcohol o un poliá-
 cido carboxílico con formación de una cadena de poliéster
 soluble que contiene el enlace olefínico presente origina-
 riamente en el derivado de Diels-Alder, de los cuales es un
 5 ejemplo el siguiente producto formado por esterificación de
 producto de la reacción I mediante etilenglicol



10 El enlace olefínico que figura en una cadena de poliéster
 que contiene cloro de este tipo (III), es, como ha sido
 comprobado, inactivo durante la reacción de copolimerización
 con los agentes de formación de enlaces transversales olefí-
 nicos tales como el estireno, los compuestos divinílicos, los
 15 compuestos dialílicos, etc., incluso en presencia de los ca-
 talizadores más activos de estas reacciones. Sin embargo,
 para hacer a los poliésteres que contienen los derivados de
 Diels-Alder de los hexahalociclopentadienos copolimerizables
 con los agentes olefínicos de formación de enlaces transver-
 20 sales, lo que permite producir composiciones insolubles y
 retardantes de la inflamación, se introduce una insatura-
 ción copolimerizable en la cadena de poliéster esterificando
 los constituyentes precedentes en presencia de un compuesto
 químico no saturado activo capaz de hacer al poliéster copo-
 25 limerizable incluso después de su combinación química en la
 molécula de poliéster. Un compuesto particularmente adecua-
 do para este uso es el anhídrido maleico; sin embargo, se
 puede utilizar un ácido o anhídrido policarboxílico, un
 polialcohol o ésteres de éstos, comprendidos los cloruros
 30 de ácidos, capaces de ser esterificados sin perder su facul-

325638



1 tad de copolimerización con los agentes olefínicos de for-
 mación de enlaces transversales. Igualmente, se puede utili-
 zar, para proporcionar una insaturación, un reactivo Diels-
5 Alder del hexahalociclopentadieno que posea más de una in-
 saturación mono-olefínica, por ejemplo, una diolefina o un
 compuesto acetilénico, y que conserve, después de su este-
 rificación en la cadena de poliéster, un enlace no saturado
 activo durante la reacción de formación de enlaces transver-
 sales.

10 Las composiciones resinosas de la invención pueden ser
 preparadas realizando en primer lugar la esterificación de
 los ácidos policarboxílicos elegidos con los polialcoholes
 deseados en presencia de un reactivo químico no saturado,
 lo que da un poliéster no saturado. A continuación se mez-
15 cla la composición así obtenida con el agente olefínico de
 formación de enlaces transversales copolimerizables, y des-
 pués se copolimeriza la mezcla de manera que se forme una
 resina de poliéster insoluble e infusible. Otro procedimien-
 to utilizable para la producción de las composiciones resino-
20 sas de la invención consiste en una reacción química de adi-
 ción entre el hexahalociclopentadieno y un número inferior
 a la cantidad teórica de enlaces olefínicos contenidos en
 una molécula de poliéster no saturado. Por ejemplo, efectuan-
 do la reacción de Diels-Alder sobre una molécula de hexahalo-
25 ciclopentadieno y más de una molécula de maleato de etilen-
 glicol, se obtiene un producto que contiene el hexahaloci-
 clopentadieno en combinación química en la cadena de poliés-
 ter y que igualmente contiene una insaturación activa copo-
 limerizable durante la reacción de formación de enlaces
30 transversales. El producto así obtenido se combina entonces



325638

18

1 con el agente olefínico de formación de enlaces transversa-
les elegido y después se copolimeriza de una manera semejan-
te a la que se acaba de describir. La esterificación de
5 los reactivos deseados puede efectuarse en presencia de
catalizadores de la esterificación y/o de agentes de termi-
nación de cadenas, etc. Un procedimiento preferido consis-
te en introducir los reactivos elegidos para la esterifica-
ción, en proporciones determinadas previamente, en una
10 vasija de esterificación adecuada provista de elementos de
calefacción y/o de refrigeración, un agitador, elementos
que permitan mantener una atmósfera gaseosa inerte (nitróge-
no o anhídrido carbónico) sobre la mezcla reaccionante,
un dispositivo para separar el agua de esterificación, un
15 conducto de entrada, un conducto de salida y cualesquiera
otros accesorios necesarios para la reacción. Se colocan
los reactivos cargados en atmósfera inerte, después se
agita y se calienta durante el tiempo deseado para efec-
tuar la reacción. Una vez alcanzado el grado de reacción
deseado, lo que se determina cómodamente utilizando la téc-
20 nica del índice de acidez o midiendo la cantidad de agua
liberada, se refrigera la mezcla reaccionante. El producto
así obtenido, si es sólido y si se ha preparado de acuerdo
con el primer procedimiento descrito, se divide en fragmen-
tos y después se mezcla con el agente olefínico de formación
25 de enlaces transversales, a la temperatura ambiente, de
preferencia en presencia de un inhibidor de la polimeriza-
ción. Si ha sido preparado por el segundo procedimiento, se
efectua la adición química de un hexahalociclopentadieno
con una molécula-gramo de poliéster no saturado soluble en
30 cantidad insuficiente para reaccionar con la totalidad de

325638



1 los dobles enlaces presentes en el poliéster, y después
se mezcla el producto obtenido por este tratamiento con
el agente olefínico de formación de enlaces transversales.

5 Se ha comprobado que el agente de formación de enlaces
transversales puede ser combinado ventajosamente con los
poliésteres no saturados preparados según estos procedimien-
tos. La disolución y el mezclado se facilitan calentando el
poliéster no saturado a una temperatura elevada y eventual-
mente también el agente olefínico de formación de enlaces
10 transversales. Para evitar la polimerización prematura en
este estado, es conveniente añadir un inhibidor de la poli-
merización a la mezcla o de preferencia a uno de sus cons-
tituyentes antes de la mezcla, sobre todo si la mezcla se
destina a ser almacenada o transportada antes de la vulca-
nización o copolimerización en resina de poliéster insoluble
15 e infusible. Igualmente se puede añadir un inhibidor
de la polimerización, un catalizador y/o un activador de
la copolimerización, en particular si se desea obtener una
composición comercial lista para polimerizar y que no exi-
ja nuevas adiciones de productos químicos antes de su uso,
20 como es corriente en la industria.

Los ejemplos siguientes permitirán comprender más
fácilmente la invención y precisar los detalles. Estos
ejemplos se refieren a las composiciones preferidas de la
25 invención y a los procedimientos preferidos para su prepa-
ración. Algunos de los derivados de adición de Diels-Alder
de los hexahalociclopentadienos descritos aquí son compo-
siciones nuevas.

En estos ejemplos, en los cuales las partes se dan en
30 peso salvo indicación en sentido contrario, las propiedades



1 comunes de las resinas han sido determinadas por los pro-
cedimientos generales conocidos en la industria. Las pro-
piedades físicas siguientes se determinan como sigue. El
retraso de la inflamación se evalua en velocidad de combus-
5 tión en centímetros por minuto según el procedimiento ASTM
D-757-49.

El retraso de la inflamación después de envejecimiento
por el calor se determina siguiendo el procedimiento ASTM
sobre muestras envejecidas a 200^oC durante tres meses y dos
10 semanas. La resistencia al calor se evalua como resisten-
cia a la fractura en kilogramos por centímetro cuadrado
después de envejecimiento de una pieza moldeada cilíndrica
de 28,5 mm de diámetro y de 25,4 mm de longitud, sometida
a la temperatura de 200^oC durante un período determinado de
15 3 días, 1 semana, 2 semanas, 4 semanas, 8 semanas y 16 se-
manas.

El aplastamiento por compresión es la disminución de
longitud medida en centímetros de una pieza moldeada cilín-
drica de 15 mm de diámetro y 25,4 mm de longitud bajo una
20 carga fija de unos 159 kg a una temperatura dada y durante
un tiempo determinado. Las temperaturas elegidas para las
determinaciones son de 80, 100 ó 120^oC y la duración de una
media hora. La resistencia a la fractura es la presión ne-
cesaria en kilogramos por centímetro cuadrado, aplicada
25 por incrementos sucesivos de 70 kg/cm², con intervalos de
10 segundos, para reventar, fracturar o comprimir bajo pre-
siones constantes una pieza moldeada cilíndrica de 28,5 mm
de diámetro y 25,4 mm de longitud, medida a la temperatura
ambiente.

30 La resistencia a la fractura en caliente se expresa en



325638

1 kilogramos por centímetro cuadrado a 100°C.

Ejemplo 1

5 Se introducen 52,8 partes de etilenglicol y 90 partes de dietilenglicol en una vasija de esterificación o fabricación de resinas provista de un dispositivo de calefacción y/o refrigeración, un agitador, un dispositivo destinado a mantener una atmósfera gaseosa inerte sobre la mezcla reaccionante, un dispositivo de eliminación del agua de esterificación, un dispositivo registrador de la temperatura, conductos de entrada y salida, etc. Se coloca la carga bajo atmósfera inerte de nitrógeno, se agita y se calienta a una temperatura comprendida entre 80 y 100°C aproximadamente, y después se mezcla con los glicoles agitados 394,7 partes de anhídrido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico (designado en las tablas I y II con la abreviatura HET), preparado por un procedimiento consistente en la reacción de Diels-Alder del hexaclorociclopentadieno con anhídrido maleico. A continuación se mezclan con los reactivos introducidos 70,8 partes de anhídrido maleico, elevando la temperatura de la mezcla reaccionante hasta aproximadamente 160-170°C por aplicación de calor externo. El agua de esterificación liberada durante la reacción se separa y mide periódicamente y el índice de acidez de la mezcla reaccionante se mide igualmente periódicamente para determinar el progreso de la reacción. Cuando se llega cerca de un índice de acidez de 55 aproximadamente, se añade a la mezcla reaccionante 3,6 partes de alcohol tetrahidrofurfurílico. Cuando se alcanza un índice de acidez de 45 aproximadamente, se enfría toda la masa reaccionante y después se cuele en bandejas en atmósfera

10

15

20

25

30

- 13 -
325638



1 inerte. Se obtiene un material débilmente coloreado, duro,
quebradizo, soluble, con un contenido en cloro del 38,4 %
en peso aproximadamente, que funde a una temperatura compren-
5 dida entre la temperatura ambiente y 100°C y con un peso es-
pecífico de 1,45 aproximadamente.

Ejemplo 2

10 Se fragmenta en pequeños trozos 100 gramos del pro-
ducto moldeado recogido en el ejemplo 1, que se añade en
pequeñas porciones y agitando sobre 30g de estireno mante-
nido en atmósfera inerte, que contiene 0,03 g de hidroquino-
na, hasta disolución completa. La disolución completa re-
quiere más de 24 horas, incluso con agitación continua in-
tensa. La mezcla así obtenida es una solución transparente
y sensiblemente incolora de una viscosidad de unos 30 poises
15 a 25°C en el viscosímetro de bolas de Gardner.

Ejemplo 3

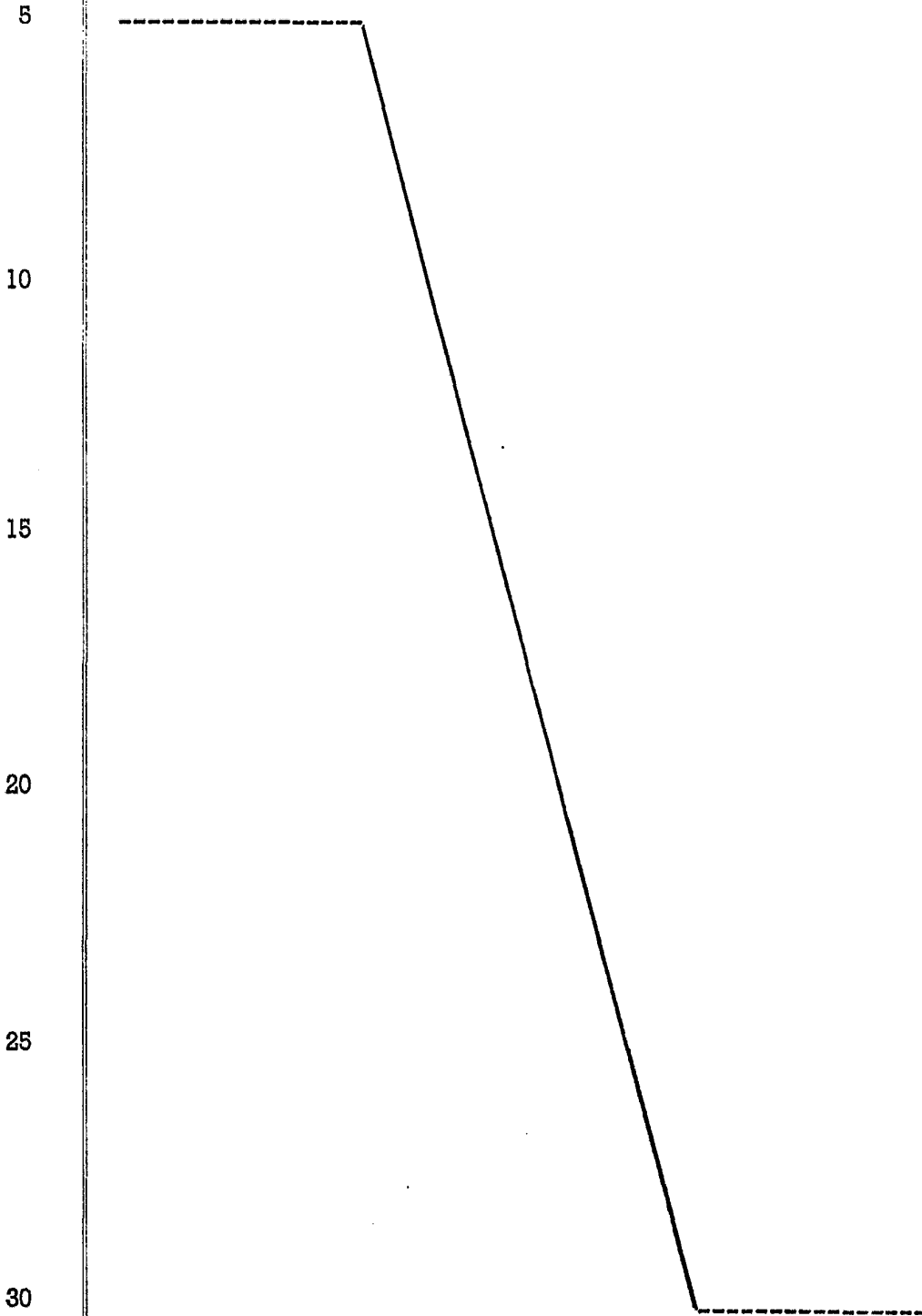
20 Se agitan 50 partes de la mezcla preparada en el Ejem-
plo 2 con 0,5 partes de una mezcla catalizadora formada
por 50 partes de peróxido de benzoilo y 50 partes de fosfa-
to de tricresilo. Se cuele la mezcla así obtenida en un tu-
bo de vidrio de 10 mm de diámetro y se le estabiliza calen-
tando a una temperatura de unos 80°C durante media hora apro-
ximadamente. Se obtiene una resina de poliéster dura, tenaz,
transparente, insoluble e infusible, sensiblemente incolo-
25 ra, con un contenido en cloro del 30 % en peso aproximada-
mente y que se extingue por sí sola cuando se la retira
de una llama oxidante.

30 Siguiendo los Ejemplos 1 a 3 y sensiblemente en las
mismas condiciones, salvo indicación en sentido contrario,
se preparan las composiciones que figuran en las Tablas 1

325638



1 y 2 con las proporciones de reactivos indicadas. Las Ta-
blas indican igualmente las propiedades de las composicio
nes finales determinadas por los procedimientos descritos
aquí.





15 bis - 8

325638

1

TABLA I

		Ejemplos										
		4	5	6	7	8	9	10	11			
5	HET (mol.-gramo)	1,75	1,42	1,95	1,89	1,89	1,616	1,89	1,89	1,89	1,89	
	Anhídrido maleico (moléculas-gramo)	1,09	1,42	0,650	0,952	0,952	1,097	0,952	0,952	0,952	0,952	
	Etilenglicol (moléculas-gramo)	1,37	1,37	1,25	2,74	-	-	1,37	1,37	1,37	1,37	
10	Diálenglicol (moléculas-gramo)	1,37	1,37	1,25	-	2,74	-	1,37	1,37	1,37	1,37	
	Propilenglicol (moléculas-gramo)	-	-	-	-	-	2,584	-	-	-	-	
	Alcohol tetrahidrofurfúrico (moléculas-gramo)	0,055	0,055	0,050	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055	
	Temp.reacción °C	155	155	155	155	155	160	155	155	155	155	
15	Índice acidez final	49	49	50	49	50	49	80	26	26	26	
	Relación en peso estireno/resina	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100	
	Viscosidad de la solución a 21°C en poises	-	64	62	300	44	-	38	303	303	303	
20	Contenido exóloro %	30	27	33	33	29	30	31	31	31	31	
	Peso específico	1,45	1,44	1,47	1,48	1,43	-	1,47	1,43	1,43	1,43	
	Retraso de la inflamación mm/minuto	4,75	4,68	2,89	1,45	7,29	-	3,30	3,30	3,30	3,30	
25	Resistencia a la fractura kg/cm ²	1505	1470	1085	-	1260	1610	980	1400	1400	1400	

30

325638

TABLA I

	Ejemplos						
	4	5	6	7	8	9	
5	HET (mol.-gramo)	1,75	1,42	1,95	1,89	1,89	1,616
	Anhídrido maleico (moléculas-gramo)	1,09	1,42	0,650	0,952	0,952	1,097
	Etilenglicol (moléculas-gramo)	1,37	1,37	1,25	2,74	-	-
10	Dietilenglicol (moléculas-gramo)	1,37	1,37	1,25	-	2,74	-
	Propilenglicol (moléculas-gramo)	-	-	-	-	-	2,584
	Alcohol tetrahidrofurfúrico (moléculas-gramo)	0,055	0,055	0,050	0,055	0,055	0,055
	Temp.reacción °C	155	155	155	155	155	160
15	Indice acidez final	49	49	50	49	50	49
	Relación en peso estireno/resina	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100
	Viscosidad de la solución a 21°C en poises	-	64	62	300	44	-
20	Contenido en cloro %	30	27	33	33	29	30
	Peso específico	1,45	1,44	1,47	1,48	1,43	-
	Retraso de la inflamación mm/minuto	4,75	4,68	2,89	1,45	7,29	-
	Resistencia a la fractura kg/cm ²	1505	1470	1085	-	1260	1610
25							
30							



1966

638

TABLA I

Ejemplos						
5	6	7	8	9	10	11
1,42	1,95	1,89	1,89	1,616	1,89	1,89
1,42	0,650	0,952	0,952	1,097	0,952	0,952
1,37	1,25	2,74	-	-	1,37	1,37
1,37	1,25	-	2,74	-	1,37	1,37
-	-	-	-	2,584	-	-
0,055	0,050	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055
155	155	155	155	160	155	155
49	50	49	50	49	80	26
30/ 100	30/ 100	30/ 100	30/ 100	30/ 100	30/ 100	30/ 100
64	62	300	44	-	38	303
27 1,44	33 1,47	33 1,48	29 1,43	30 -	31 1,47	31 1,43
4,68	2,89	1,45	7,29	-	3,30	3,30
1470	1085	-	1260	1610	980	1400

325638

16

TABLA II

Ejemplos

	12	13	14	15	16	17	18
HEFT (partes)	105,4	105,5	105,4	105,4	105,4	105,4	600
Anhídrido maleico (partes)	-	-	26,4	18,5	26,4	26,4	-
Acido fumárico (partes)	-	-	-	-	-	-	128
Acido itacónico (partes)	35,0	-	-	-	-	-	-
Anhídrido citracónico (partes)	-	30,5	-	-	-	-	-
Acido sebácico (partes)	-	-	-	16,3	-	-	-
Etilenglicol (partes)	16,7	16,7	-	16,7	-	-	80,6
Diétilenglicol (partes)	28,6	28,6	-	28,6	-	-	137,2
Trietilenglicol (partes)	-	-	81,0	-	-	-	-
Eter de alilglicol (partes)	-	-	-	-	71,1	-	-
Triodiglicol (partes)	-	-	-	-	-	65,8	-
Temp. reacción °C	148	148	148	148	158	158	165
Índice de acidez final	57	55	54	42	54	45	46
Relación en peso estireno/resina	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100
Propiedades de las resinas de poliéster							
Contenido en OI	27	27	22	26	25	24	30
Retraso de la inflamación	Se extinguen espontáneamente cuando se retiran de una llama oxidante.						



325638

16

TABLA II

Ejemplos

	12	13	14	15	16
HET (partes)	105,4	105,5	105,4	105,4	105,4
Anhídrido maleico (partes)	-	-	26,4	18,5	26,4
Acido fumárico (partes)	-	-	-	-	-
Acido itacónico (partes)	35,0	-	-	-	-
Anhídrido citracónico (partes)	-	30,5	-	-	-
Acido sebácico (partes)	-	-	-	16,3	-
Etilenglicol (partes)	16,7	16,7	-	16,7	-
Dietilenglicol (partes)	28,6	28,6	-	28,6	-
Trietilenglicol (partes)	-	-	81,0	-	-
Eter de alilglicol (partes)	-	-	-	-	71,1
Tiodiglicol (partes)	-	-	-	-	-
Temp. reacción °C	148	148	148	148	158
Índice de acidez final	57	55	54	42	54
Relación en peso estireno/resina	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100
Propiedades de las resinas de poliéster					
Contenido en Cl	27	27	22	26	25
Retraso de la inflamación	Se extinguen espontáneamente cuando se retira una llama oxidante.				



48

66

16

TABLA II

Ejemplos

13	14	15	16	17	18
105,5	105,4	105,4	105,4	105,4	600
-	26,4	18,5	26,4	26,4	-
-	-	-	-	-	128
-	-	-	-	-	-
30,5	-	-	-	-	-
-	-	16,3	-	-	-
16,7	-	16,7	-	-	80,6
28,6	-	28,6	-	-	137,2
-	81,0	-	-	-	-
-	-	-	71,1	-	-
-	-	-	-	65,8	-
148	148	148	158	158	165
55	54	42	54	45	46
30/ 100	30/ 100	30/ 100	30/ 100	30/ 100	30/ 100

resinas de poliéster

27	22	26	25	24	30
----	----	----	----	----	----

inguen espontáneamente cuando se retiran de
ama oxidante.

325638



1 Los ejemplos siguientes ilustran el empleo de diversos
 agentes olefínicos monómeros de formación de enlaces trans-
 versales en la formulación de las composiciones de la inven-
 ción, con un poliéster no saturado no moldeado semejante al
 5 obtenido en el Ejemplo 1. El producto moldeado se fragmenta
 en pequeños trozos de los cuales se mezclan 100 partes con
 30 partes en peso de los agentes olefínicos de formación
 de enlaces transversales indicados en los ejemplos que fi-
 guran en la Tabla III. Esta Tabla indica las características
 10 de las mezclas obtenidas así como ciertas propiedades físi-
 cas de las resinas polimerizadas finales, que se obtienen
 de la forma indicada en el Ejemplo 3.

Tabla III

15	Ejemplo No.	Olefina	Caracte- rísticas de la mez- cla	Conteni- do en cloro %	Retra- so de la in- flam.	Resisten- cia a la compre- sión
	19	Ftalato de dialilo	Muy viscosa	30	Se extinguen espontáneamen- te cuando se retiran de la llama oxidante.	kg/cm ² 1470
	20	Alilcarbonato de diglicol	Muy viscosa	30		1260
20	21	Metacrilato de metilo	viscosa	30		-
	22	Bencenofosfenato de dialilo	Muy viscosa	30		1190
	23	Benzoato de vinilo	viscosa	30		1330
	24	Maleato de dialilo	viscosa	30		1750
25	25	Acetato de vinilo	viscosa	30		840

Los ejemplos siguientes ilustran la utilización de los
 agentes olefínicos de formación de enlaces transversales que
 contienen el compuesto que comunica propiedades retardantes
 de la inflamación, por ejemplo un éster no saturado de un
 30 derivado de Diels-Alder del hexaclorociclopentadieno y anhí-



325638

1 drido maleico.

Ejemplo 26

5 Se disuelven 24,2 partes de una muestra del producto
moldeado soluble y fusible obtenido según los ejemplos ante-
riores, en particular en los Ejemplos 1 y 4, en 9,7 partes
de 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3,-dicar-
boxilato de dialilo, Se añade a la mezcla, que es una solu-
ción viscosa e incolora, 0,68 partes de peróxido de benzoilo.
10 Se "vulcaniza" o cuece la mezcla así obtenida por calefac-
ción y se obtiene una resina de poliéster moldeada rígida,
sensiblemente incolora, infusible, insoluble, con un conte-
nido en cloro del 41% aproximadamente que se extingue inme-
diatamente por sí misma cuando se retira de la llama oxidan-
te.

15 Ejemplo 27

Se disuelve otra muestra de un poliéster no saturado
moldeado análogo al del Ejemplo 26 en una mezcla 50/50 en
peso de estireno y 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hep-
20 teno-2,3-dicarboxilato de dialilo y se "vulcaniza" por adi-
ción de cantidades catalizadoras de peróxido de benzoilo y
calefacción exterior. Se obtiene una resina de poliester
insoluble e infusible, retardante de la inflamación, con un
contenido en cloro del 34 % aproximadamente, semejante a
la obtenida en el Ejemplo precedente.

25 El ejemplo siguiente ilustra la inactividad del enlace
olefínico en el producto de la reacción del anhídrido 1,4,5,
6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3,-dicarboxílico
con el etilenglicol durante la formación de los enlaces trans-
30 versales.

325638



1

Ejemplos 28

5

10

15

Se cargan 34 partes de etilenglicol y 200 partes de anhídrido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2, 3,-carboxílico en una vasija de esterificación. Se mantienen los reactivos en atmósfera inerte de nitrógeno, se agita y se calienta a una temperatura de 160°C. Se separa el agua de esterificación liberada durante la reacción y se mide periódicamente el índice de acidez de la mezcla reaccionante con objeto de determinar el progreso de la reacción. Cuando el índice de acidez de la mezcla reaccionante alcanza un valor de 30 aproximadamente, se enfría el contenido total de la vasija de reacción y se cuele en atmósfera inerte. Se obtiene un producto quebradizo, transparente, duro y débilmente coloreado que funde a una temperatura próxima a 100°C.

20

Se muelen 10 partes del producto así obtenido y se agita con 0,5 partes de un catalizador formado por 50 partes, de peróxido de benzoilo y 50 partes de fosfato de tricresilo. Se calienta la mezcla así obtenida en atmósfera inerte a una temperatura de 175°C durante un período de 16 horas. Se recoge un polímero marrón oscuro, que es líquido a temperatura elevada y sólido a la temperatura ambiente, soluble en benceno. No se obtiene resina infusible e insoluble, lo que indica la ausencia de enlaces transversales.

25

30

Se agitan 20 partes del poliéster obtenido por esterificación en la forma anterior con una parte de un catalizador formado por 50 partes de peróxido de benzoilo y 50 partes de fosfato de tricresilo. Se disuelve la mezcla así obtenida en 10 partes de estireno, después se calienta a una temperatura de unos 80°C durante un período de 16 horas, con lo que

325638



1 se obtiene una resina quebradiza y turbia, que funde a una temperatura de unos 175°C y que es soluble en benceno. No se obtiene un material insoluble e infusible, lo que indica la ausencia de enlaces transversales.

5 El ejemplo siguiente muestra la diferencia en los tiempos necesarios para realizar una disolución completa del poliéster no saturado del tipo producido en el Ejemplo 1 cuando se procede según el procedimiento preferido de la invención en lugar del procedimiento aplicado en el Ejemplo 2.

10

Ejemplo 29

Se sacan de la vasija de reacción unas 100 partes del poliéster fundido caliente con un índice de acidez de 45 aproximadamente preparado como en el Ejemplo 1, antes de enfriar y moldear, y se mezcla el poliéster fundido, cuya temperatura es entonces de 100 a 130°C, en atmósfera inerte, con 30 partes de estireno caliente que contiene 0,03 partes de hidroquinona, mantenido a una temperatura comprendida entre 80 y 100°C aproximadamente. Se obtiene en 1 minuto una disolución completa que forma un líquido transparente sensiblemente incoloro, viscoso, con una viscosidad aproximada de 30 poises a 25°C.

15

20

El Ejemplo siguiente ilustra un nuevo procedimiento de preparación de las composiciones resinosas de acuerdo con la invención.

25

Ejemplo 30

Se hacen reaccionar proporciones equimoleculares de etilenglicol y anhídrido maleico a una temperatura hasta de 220°C hasta que se haya alcanzado un índice de acidez de unos 125. Se enfría la mezcla reaccionante a unos 130°C y después se mezcla con la misma media molécula gramo de hexaclorociclo-

30



1 pentadieno por molécula-gramo de anhídrido maleico y 0,16
moléculas-gramo de hidroquinona por moléculagramo de anhí-
drido maleico esterificado al principio. Se deja que la
reacción prosiga a 130°C aproximadamente durante unas 8 horas
5 al cabo de las cuales se recoge una resina de poliéster
fusible y soluble en acetona y benceno, que contiene hexa-
clorociclopentadieno en estado de combinación química en la
cadena de poliéster y también, por lo menos el 50 % del nú-
mero primitivo de enlaces olefinicos capaces de reaccionar
10 para la formación de enlaces transversales.

Se mezclan alrededor de 100 partes del producto con
30 partes de estireno para obtener una solución y se polime-
riza esta mezcla por adición de 1,3 partes de peróxido de
benzoilo a la temperatura de 50°C aproximadamente. Se obtie-
15 ne un material infusible, insoluble, duro, tenaz y de color
ambarinó que se extingue espontáneamente cuando se aparta de
una llama oxidante.

El ejemplo siguiente indica la utilización del ácido
1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxí-
lico en lugar del anhídrido utilizado en algunos de los ejem-
20 plos anteriores.

Ejemplo 31

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se hacen reac-
cionar los reactivos siguientes en una vasija de reacción,
en las proporciones indicadas: ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-
biciclo-(2,2,1)-hepteno-2,3-dicarboxílico, 560 partes; anhí-
drido maleico, 95,6 partes; etilenglicol, 71,3 partes; dietilen-
glicol, 121,5 partes y alcohol tetrahidrofurfurílico, 4,6
partes.

30 Se hacen reaccionar los ingredientes anteriores hasta la

325638



1 obtención de un índice de acidez de 43,5, después de enfría
el contenido de la vasija de reacción y se cuele en atmósfera
inerte. Se obtiene un producto moldeado transparente, sen-
siblemente incoloro, duro y quebradizo, formado por un polies-
5 terno saturado que, disuelto en el 30% en peso de estireno
y copolimerizado con peróxido de benzoylo como catalizador,
da una resina de poliéster con un contenido en cloro del 30%
y una resistencia a la fractura de 1330 kg/cm².

10 Los ejemplos siguientes muestran diversos derivados de
los hexaclorociclopentadienos que son útiles en la prepa-
ración de las composiciones de la invención.

Ejemplo 32

15 Se introducen en una vasija de reacción análoga a la
descrita en el Ejemplo 1, 16,7 partes de etilenglicol y 28,6
partes de dietilenglicol, se coloca en atmósfera inerte, se
agita y se calienta a una temperatura de unos 100°C. A esta
carga sometida a agitación se añaden 105,4 partes de anhídri-
do 1,4,5,6,7,7-hexacloro-2-metilbicyclo-(2,2,1)-5-hepteno-
2,3-dicarboxílico. Entonces se mezclan con los reactivos in-
20 troducidos 26,4 partes de anhídrido maleico. Se eleva la tem-
peratura de la mezcla de reacción hasta 160-170°C por aplica-
ción de calor exterior y se separa el agua formada por es-
terificación. Cuando se alcanza un índice de acidez de 77
aproximadamente, se cuele la totalidad del contenido de la va-
25 sija de reacción en bandejas, en atmósfera inerte. Se ob-
tiene un poliéster no saturado transparente, de color lige-
ramente ambarino, duro y quebradizo, soluble, que funde a
una temperatura superior a la ambiente e inferior a 100°C,
y con un peso específico a la temperatura ambiente de 1,44
30 aproximadamente.

325638



1 Se fragmentan en pequeños trozos 105 partes del poliéster
no saturado así producido y se disuelve en 31,5 partes de
estireno que contiene 0,031 partes de hidroquinona. Se co-
5 polimeriza esta solución por acción de 0,5 partes de un ca-
talizador de polimerización constituido por peróxido de ben-
zoino y fosfato de tricresilo. Se cuele la mezcla así ob-
tenida en un tubo de ensayo de vidrio y se vulcaniza o cuece
a unos 50°C. Se obtiene una resina de poliéster dura, tenaz,
transparente, ambarina, infusible o insoluble, con un con-
10 tenido en cloro del 26 % y que se extingue espontáneamente
cuando se la retira de una llama oxidante.

El ejemplo siguiente muestra la utilización de un
semi-éster, por ejemplo un éster monoalcohílico, en lugar del
anhídrido o del ácido dicarboxílico utilizado en algunos de
15 los ejemplos anteriores.

Ejemplo 33

en
Se introduce un aparato de reacción semejante al del
Ejemplo 1, 16,6 partes de etilenglicol y 28,4 partes de die-
tilenglicol, se colocan en atmósfera inerte, se agita y se
20 calienta a la temperatura de unos 100°C. Sobre esta carga
sometida a agitación se añaden 114,4 partes de éster monome-
tílico del ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobícido-(2,2,1)-5-hep-
teno-2,3-dicarboxílico, estando preparado este compuesto
por el procedimiento Diels-Alder consistente en hacer reac-
25 cionar el hexaclorociclopentadieno con anhídrido maleico
seguido de esterificación del derivado así obtenido con la
cantidad de metanol necesaria para la producción del éster
monometílico. Se mezclan entonces 26,4 partes de anhídrido
maleico con los reactivos. Se eleva la temperatura de la mez-
30 cla reaccionante a 165°C aproximadamente, mediante aplicación



325638

1 de calor externo y se separa el agua de esterificación libera
da. Cuando se ha alcanzado un índice de acidez de 32 apro-
ximadamente, se cuele la totalidad de la mezcla reaccionan-
te en bandejas, en atmósfera inerte. Se disuelve el polies-
5 ter no saturado, duro y quebradizo, en 30 partes de esti-
reno. Se "vulcaniza" la solución procudida en presencia de un
catalizador de tipo peróxido a la temperatura de 80°C apro-
ximadamente durante unos 30 minutos y se obtiene una resina
de poliéster dura, infusible e insoluble. Esta resina de
10 poliéster posee un contenido en cloro del 30% aproximada-
mente y se extingue espontáneamente cuando se aparta de una
llama oxidante.

El ejemplo siguiente ilustra la utilización de un deri-
vado del hexaclorociclopentadieno con un polialcohol no sa-
15 turado en la preparación de composiciones según la invención.

Ejemplo 34

Se introducen en una vasija de reacción semejante a
la descrita en el Ejemplo 1, 24,5 partes de anhídrido malei-
co y 101,3 partes de 3-(1,4,5,6,7,7)-hexaclorobiciclo-(2,2,
20 1)-5-(hepteno-2-il)-metoxi-1,2-propanodiol, se coloca en
atmósfera inerte, se agita y se calienta a 160°C durante
16 horas. Se obtiene una resina amarilla muy pálida, dura y
quebradiza, con un índice de acidez de 43. Se mezcla esta
resina con 30 partes de estireno y 0,03 partes de hidroqui-
25 nona por cada 100 partes de resina; se obtiene así un líqui-
do viscoso ligeramente coloreado que contiene 33% de cloro.
La resina mezclada, catalizada con el 1% de su peso de pe-
róxido de benzoilo, se "vulcaniza" dando un polímero duro
y tenaz, débilmente coloreado, insoluble e infusible, que se
30 extingue espontáneamente cuando se aparta de una llama oxi-

325638



1 dante.

El ejemplo siguiente ilustra la utilización de un derivado mixto de halociclopentadieno para la preparación de las composiciones de la invención.

5 Ejemplo 35

Se introducen en un aparato de reacción semejante al descrito en el Ejemplo 1, 5,2 partes de etilenglicol y 8,9 partes de dietilenglicol que se colocan en atmósfera inerte; se agita y se calienta la mezcla a unos 100°C. Entonces se
10 añade a la mezcla de glicoles 30 partes de ácido 1,4,5,7-tetracloro-6,7-difluorbiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico y 8,3 partes de anhídrido maleico y se eleva la temperatura a 160°C, temperatura que se mantiene durante 16 horas. Se obtiene una resina amarilla, dura y quebradiza, con un
15 índice de acidez de 34 y un contenido en cloro del 23%. Se mezclan 100 partes de la resina con 30 partes de estireno y 0,03 partes de hidroquinona. Se obtiene una solución viscosa que se cataliza con el 1% de su peso de peróxido de benzoilo y se cuele. Se obtiene un producto moldeado duro,
20 tenaz y transparente. Esta resina endurecida posee una resistencia a la fractura de 1260 kg/cm² y esta resistencia se conserva después de 4 semanas de envejecimiento a 200°C. La pérdida de peso de materia al cabo de este tiempo es solamente del 7%. La resina se extingue espontáneamente cuando
25 se separa de una llama oxidante.

El ejemplo siguiente muestra la utilización de un derivado químico de hexaclorociclopentadieno y ácido fumárico para la preparación de las composiciones de la invención.

30 Ejemplo 36

Se introducen en una vasija de reacción semejante a la

325638



1 del Ejemplo 1, 6,2 partes de etilenglicol y 10,6 partes de
dietilenglicol, se colocan en atmósfera inerte, se agita y
se calienta a unos 100°C, y después se añaden 28,9 partes
5 de un derivado formado a partir de ácido fumárico y hexaclo-
rociclopentadieno y 9,8 partes de anhídrido maleico. La
temperatura de reacción es de 155°C y se eleva a 185°C en
el espacio de 20 horas. Al cabo de este tiempo, se obtiene
una resina ligeramente coloreada, transparente, dura y que-
bradiza. La mezcla de 100 partes de esta resina con 30
10 partes de estireno y 0,03 partes de hidroquinona da una
solución viscosa que se cataliza con el 1% en peso de pe-
róxido de benzoilo y se cuele. Se obtiene una resina dura
y tenaz con una resistencia a la fractura de 1260 kg/cm² que
se extingue espontáneamente cuando se retira de una llama
15 oxidante.

El ejemplo siguiente ilustra la utilización de un
derivado químico del hexaclorociclopentadieno y anhídrido
itaconico para la preparación de las composiciones de la
invención.

20 Ejemplo 37

Se introducen 13,2 partes de etilenglicol y 22,4 par-
tes de dietilenglicol en una vasija de reacción semejante a
la descrita en el Ejemplo 1, se coloca en atmósfera inerte,
se agita y se calienta a una temperatura de unos 100°C, se
25 añade a la mezcla de los glicoles 108 partes de anhídrido
1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2-carboxíli-
co y 17,4 partes de anhídrido maleico, después se calientan
los reactivos a 160°C durante 16 horas. Se obtiene una re-
sina dura y quebradiza. Se mezclan 100 partes de esta resina
30 con 30 partes de estireno y 0,08 partes de hidroquinona; se

325638



1 obtiene una solución viscosa con un contenido en cloro del
28% y un índice de acidez de 40. La solución, catalizada
con el 1% en peso de peróxido de benzoilo, da una resina
dura y tenaz que se extingue espontáneamente cuando se se-
5 para de una llama oxidante.

Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de pro-
ductos estratificados a partir de las composiciones de la
invención y dan igualmente algunas de las características
de los artículos producidos.

10 Ejemplo 38

A una muestra de una mezcla polimerizable preparada
según el Ejemplo 2, se añade el 1% en peso de peróxido de
benzoilo como catalizador de la polimerización. Se extiende
el producto así obtenido sobre 3 velos de fibra de vidrio,
15 y después se vulcaniza en un molde de un espesor de unos
3,1 mm y de 25 x 25 cm, a 121°C durante 4 minutos. El pro-
ducto estratificado que contiene la resina de poliéster así
obtenido tiene una buena transparencia. Descansando sobre
sus bordes, resiste a los choques repetidos con un martillo
20 sin romperse.

Otra muestra de la mezcla polimerizable según la in-
vención preparada como en el Ejemplo 2 y conteniendo el 1%
en peso de peróxido de benzoilo como catalizador de la poli-
merización, mezclada con el 30% en peso de carbonato cálcico
25 como carga, y moldeada después en forma de producto estrati-
ficado en la fibra de vidrio en la forma que acabamos de
describir, da un producto cuyas propiedades son las si-
guientes: espesor, 3,55 mm; peso específico 1,75; pérdida
de peso por ciento por combustión, 64,8; resistencia media
30 al choque en kgm para 25,4 mm de anchura, 2,19; resistencia

325638



1 a la tracción en seco en kg/cm^2 , 1820; resistencia a la
tracción después de una inmersión de 2 horas en agua hir-
viendo, 1617 kg/cm^2 ; módulo longitudinal de elasticidad
5 (en flexión), $0,109 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$. El ejemplo siguiente ilus-
tra las propiedades típicas de una composición preferida
según la invención obtenida por moldeo en la forma descrita.

Ejemplo 39

10 Una mezcla polimerizable de poliéster no saturado y
de estireno preparada de la misma forma que en los Ejemplos
1 y 2 posee las propiedades físicas siguientes:

Viscosidad a 25°C : alrededor de 27 poises;

Color: por debajo de 100 A P H A;

Olor: a estireno;

Limpidez: transparente;

15 Peso específico a 23°C : 1,36;

Índice de refracción a $21,5^{\circ}\text{C}$: 1,5517;

Concentración en poliéster: 77, %

Porcentaje de cloro: 30 %;

Índice de acidez: 35 aproximadamente.

20 Se comprueba que la resina solamente presenta una con-
tracción del 4,9% en volumen después de vulcanización total
en presencia del 1% en peso de peróxido de benzoilo a 80°C
durante media hora aproximadamente. La resina de poliéster
vulcanizada es un material transparente, duro y tenaz, con
25 un peso específico de 1,43 y una velocidad de combustión
A S T M de 6,35 mm por minuto inmediatamente después de su
preparación.

30 Después de envejecimiento al calor durante 3 días a
 200°C , su velocidad de combustión es de 4,06 mm por minuto
y al cabo de 2 semanas a esta temperatura de 3,55 mm. Esta

325638

18



1 interesante propiedad es por otra parte completamente inespe-
rada porque las resinas de poliéster ordinarias conocidas
pierden en lugar de ganar el efecto retardante de la infla-
mación con el tiempo y el uso, contrariamente al caso pre-
5 sente. La resistencia inicial a la fractura de la resina de
poliéster es de 1225 kg/cm² a la temperatura ambiente y de
910 kg/cm² a 100°C (resistencia a la compresión en caliente).
Las determinaciones de la resistencia a la fractura efectua-
das después de envejecimiento a 175°C al cabo de 1,2,4, y
10 8 semanas muestran que es por lo menos de 1190 kg/cm², inclu-
so al cabo de 8 semanas. El aplastamiento por compresión de
esta resina es de 4,22 mm a 80°C, de 6,68 mm a 100°C y de
6,93 mm a 120°C. La resina resiste a la exposición a los
rayos ultravioletas, incluso a la lámpara "solar" RS, sin
15 que su color se altere. Aunque el contenido en cloro de la
resina sea del 30%, no existen indicios de toxicidad como
ocurre generalmente en los compuestos clorados. Su manipula-
ción no produce dermatosis en el hombre. El examen de los
humos desprendidos por exposición de la resina vulcanizada
20 a temperaturas que llegan hasta 350°C no indica la presencia
de sustancias cloradas tóxicas perjudiciales, propiedad
verdaderamente desusada en las sustancias fuertemente clora-
das. Las propiedades eléctricas de la resina son las si-
guientes:

25	Frecuencia	Constante dieléctrica	Factor de disipación
	10 ²	3,36	0,0050
	10 ⁶	3,12	0,0135
	10 ⁹	2,85	0,0164
30	8,6 x 10 ⁸	2,76	0,0143

325638



1 El ejemplo siguiente muestra una fórmula para moldeo que contiene una composición de acuerdo con la invención y el producto moldeado que de ella resulta.

Ejemplo 40

5 Se prepara por mezclado una composición para moldeo con 80 g de resina de estireno preparada según el Ejemplo 2 y 1,6 g de una mezcla de 50 partes de peróxido de benzilo y 50 partes de fosfato de tricresilo añadiendo a intervalos en la solución 60 g de fibras de vidrio cortadas a una longitud de unos 50 mm. Se coloca el material en un molde de 50 mm de diámetro y después se somete a una temperatura de 120°C bajo una presión de 140 kg/cm². Se obtiene un disco duro de 12,7 mm de espesor. El producto moldeado obtenido se extingue espontáneamente cuando se retira de una llama oxidante. Resiste al choque cayendo de una altura de 2 pisos sobre un

10

15

Las técnicas de tratamiento y las reacciones químicas descritas aquí para la producción de los reactivos necesarios para la fabricación de las composiciones pueden ser modificadas e igualmente pueden variar las proporciones de los reactivos sin salirse del alcance de la invención.

20

La temperatura de reacción entre los polialcoholes y los poliácidos esté comprendida entre 100 y 200°C pero es posible utilizar temperaturas más altas o más bajas. Es conveniente operar entre 150 y 180°C aproximadamente.

25

Preferentemente, se hace pasar un gas inerte como el nitrógeno por la mezcla para acelerar el progreso de la reacción y para permitir la obtención de un producto de color satisfactorio. El progreso de la reacción se sigue midiendo la cantidad de agua liberada, la viscosidad de la resina,

30

325638 18



1 el índice de ácido, o por otros procedimientos corrientes en la industria. El grado de reacción conseguido depende de un cierto número de factores, tales como la viscosidad deseada, el punto de fusión, la duración de la reacción, etc.

5 Se pueden añadir a la mezcla reaccionante catalizadores de la esterificación tales como el ácido p-toluensulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido beta-naftalenosulfónico, etc., o aminas tales como la piridina, trietilamina, quinoleína, etc.

10 La proporción de polialcohol se determina aproximadamente por la proporción molecular total de ácidos presentes en la mezcla reaccionante de esterificación. Durante la fabricación de ciertas composiciones de acuerdo con la invención, es preferible hacer reaccionar los polialcoholes y los poliácidos en proporciones aproximadamente equimoleculares, pero es
15 posible, si se desea, obtener una resina de poliéster de bajo peso molecular utilizando el ácido o el alcohol en neto exceso. Se pueden añadir proporciones muy bajas de "agente de bloqueo" de la cadena según el peso molecular de la cadena de poliéster no saturado lineal deseado, de forma que se detenga rápidamente el crecimiento de la cadena de poliéster no saturada durante la reacción de esterificación y cuando se llega a las proximidades del índice de acidez deseado, para reducir el número de grupos carboxilo o hidroxilo li-
20 bres o para introducir un resto hidrocarbonado en los extremos de la cadena. Entre los compuestos utilizables, como "agentes de bloqueo" de la cadena durante la reacción de esterificación que da lugar a la cadena de poliéster no saturada, se puede citar una gran variedad de monoalcoholes tales como los alcoholes butílico, hexílico, octílico, dodecá-

25
30



1 lico, benoílico, tetrahidrofurfurílico, etc., o monoácidos
como los ácidos acéticos, propiónico, butírico, etilhexoico,
benzoico, etc.

5 La disolución o la mezcla de poliéster no saturado y
de agente olefínico de formación de enlaces transversales,
se realiza preferentemente mientras que el poliéster no sa-
turado está todavía caliente, como se ve en los ejemplos
que preceden, lo que acelera el proceso de disolución. El
10 poliéster no saturado también puede ser enfriado y almacena-
do; se le calienta entonces en el momento de su empleo para
facilitar la disolución de la olefina, que puede también estar
caliente. Naturalmente se puede realizar la disolución en
frío, especialmente si existe alguna posibilidad de explo-
sión en la manipulación del agente olefínico de formación
15 de enlaces transversales caliente o si la polimerización del
agente olefínico de formación de enlaces transversales no
puede ser evitada a temperatura elevada, incluso en presen-
cia de inhibidores de la polimerización. La proporción de
agente olefínico de formación de enlaces transversales con
20 relación al poliéster puede variar desde los límites infe-
riores hasta los límites superiores indicados, sin salirse
del alcance de la invención, durante la preparación de solucio-
nes o mezclas que pueden ser estabilizadas en forma de re-
sina de poliéster insoluble e infusible. Es suficiente,
25 por ejemplo, una baja proporción de agente olefínico de en-
lace cuando la proporción de enlaces olefínicos activos que
pueden formar enlaces transversales presente en el poliéster
no saturado es muy baja y se puede utilizar una cantidad to-
davía menor si se desea que la reacción solo se realice so-
30 bre una parte de estos enlaces no saturados, durante la reac-



1 ción de formación de enlaces transversales. Por otra parte,
se puede utilizar una mayor proporción de agente olefínico
de formación de enlaces transversales con relación al poliés-
ter no saturado cuando la proporción de enlaces olefínicos
5 activos que pueden formar enlaces transversales presente en
el poliéster es elevada y una proporción todavía mayor de
agente olefínico si se desea que la reacción interese a
la mayor parte de los enlaces no saturados presentes en el
poliéster durante la reacción de formación de enlaces trans-
10 versales. De una forma general, la concentración de poliéster
no saturado en el agente olefínico de formación de enlaces
transversales puede variar entre el 10 y el 90%. En ciertas
fórmulas, y para acentuarr un gran número de propiedades
interesantes de la resina de poliéster producida, es preferi-
15 ble utilizar entre el 15 y el 45% aproximadamente de agente
olefínico de formación de enlaces transversales, por ejemplo
de estireno, cuando el poliéster no saturado es semejante al
producido en el Ejemplo 1. No obstante, debe entenderse que
esta concentración preferida es una variable que depende de
20 las propiedades particulares de las sustancias utilizadas y
de las propiedades particulares deseadas para la resina de
poliéster producida.

Se pueden añadir inhibidores de la polimerización (gene-
ralmente del orden de 0,001 a 1% de la composición) para
25 evitar una polimerización prematura. Entre los inhibidores
que se pueden utilizar ventajosamente para evitar la polime-
rización prematura de la mezcla de poliéster no saturado y
agentes olefínicos de formación de enlaces transversales,
sobre todo si la mezcla ha de ser almacenada o transportada
30 antes de su vulcanización, se pueden citar sustancias como la

325638 18



1 hidroquinona, benzoquinona, p-terc-butilcatequina, p-fenilendiamina, trinitrobenceno, ácido pícrico, etc.

5 Preferentemente se añaden los catalizadores de polimerización a la mezcla de poliéster no saturado y agente olefínico de formación de enlaces transversales para obtener la estabilización o "vulcanización". Han resultado satisfactorios los catalizadores tales como el peróxido de benzilo, peróxido de acetilo, peróxido de laurilo, peróxido de metiltilcetona, hidroperóxido de cumeno, etc. Se utilizan estos catalizadores en una proporción del 0,01 al 10% según su eficacia y según si existen o no en la mezcla antes de formar los enlaces transversales inhibidores de polimerización. La reacción de polimerización puede acelerarse igualmente efectuando la operación en presencia de activadores tales como metales o sales metálicas, resinato de cobalto, maleato de cobalto, naftenato de cobalto, etc.; aminas como dibutilaminas; o mercaptanos como el dodecilmercaptano, etc. Se les utiliza en proporciones idénticas o inferiores a las indicadas para los catalizadores.

20 Las condiciones de polimerización adecuadas para formar enlaces transversales entre los poliésteres no saturados según la invención y un agente olefínico de formación de enlaces transversales pueden ser elegidas entre técnicas muy variadas, pero consiste habitualmente en la aplicación de calor o de luz. No es esencial realizar la polimerización de las mezclas polimerizables de acuerdo con la invención bajo presión para obtener resinas insolubles e infusibles claramente superiores a las resinas conocidas hasta ahora, pero a veces es conveniente hacerlo, sobre todo si se desea fabricar productos estratificados en estado preformado. Las pre-

25

30

325638



1 siones satisfactorias a este efecto son relativamente bajas
comparadas con las presiones necesarias para el moldeo o la
estratificación de las resinas de otros tipos utilizados has-
ta ahora y pueden ser del orden de las utilizadas cuando se
5 comprimen placas de vidrio sobre mantas de fibras de vidrio
o productos estratificados impregnados de resina de poliés-
ter interpuesta entre las diversas capas.

La temperatura a la cual se efectúa la polimerización
depende de diversos factores, en particular del punto de
10 ebullición del agente olefínico de formación de enlaces
transversales y de las características exotérmicas de la
mezcla de polimerización. Se elige una temperatura que
asegura una velocidad de polimerización adecuada sin provo-
car una volatilización notable y, si se fabrican productos
15 moldeados muy gruesos, que no de un producto irregular,
agrietado, etc.

Se pueden utilizar diversos hexahalociclopentadienos
durante la preparación de las composiciones de acuerdo con
la invención. El término "halo" designa aquí el cloro, bro-
20 mo o fluor y los ciclopentadienos sustituidos de la inven-
ción tienen la totalidad de sus átomos de hidrogeno susti-
tuidos por uno o varios de estos halógenos. Aunque el hexa-
clorociclopentadieno sea actualmente el hexahalociclopenta-
dieno que se encuentra más fácilmente en el comercio, son
25 interesantes los compuestos perhalogenados mixtos para la
preparación de los derivados de Diels-Alder que pueden ser
combinados químicamente con las composiciones de poliéster
saturados de esta invención.

De hecho, el hexaclorociclopentadieno en el que uno o dos
30 átomos de cloro están sustituidos por bromo, parece comunicar
un grado de retraso de la inflamación todavía más elevado a

325638



1 las resinas de poliéster. Las resinas de poliester obtenidas
a partir de un hexahalociclopentadieno en el cual algunos
átomos de cloro han sido sustituidos por átomos de fluor
parecen materiales extraordinariamente interesantes que po-
5 seen mayor resistencia al calor y al envejecimiento. Lo que
antecede se aplica igualmente al hexahalociclopentadieno
utilizado como materia prima en la preparación del poliester
lineal copolimerizable como en la de agente no saturado de
formación de enlaces transversales.

10 Son compuestos interesantes para la preparación de
los derivados de los hexahalociclopentadienos las sustancias
dienofilas que poseen varios grupos esterificables. Estos
grupos funcionales esterificables e interesantes en la espe-
cie se encuentran en los ácidos, anhídridos, haluros de
15 ácidos, alcoholes y ésteres, sustituidos o no, como se ha
indicado.

El radical hexahalociclopentadieno puede combinarse
con el elemento ácido policarboxílico de la cadena de poliés-
ter no saturada de diversas formas, por ejemplo efectuando
20 la reacción de Hels-Alder del hexahalociclopentadieno con
ácidos policarboxílicos no saturados tales como los ácidos
maleico o fumérico, los ácidos maleicos o fuméricos susti-
tuidos como el ácido citracónico, cloromaleico, mesacónico
y pirocincónico, los ácidos acetilendicarboxílicos y también
25 los anhídridos o ácidos succínicos de sustituyente etiléni-
co del tipo aconítico, itacónico, etc. En lugar de utilizar
ácidos o anhídridos policarboxílicos en la reacción de Diels-
Alder con los hexahalociclopentadienos, se puede recurrir
igualmente a sustancias que den una cadena de poliéster equi-
30 valente por reacción con un polialcohol, por ejemplo, cloru-

325638



1 ros de ácidos o ésteres. Una ilustración típica es la dada
por la siguiente reacción Diels-Alder de hexaclorociclopentadieno con el cloruro de fumarilo, de forma que se produzca el cloruro de 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-
5 hepteno-2,3-dicarbonilo seguida de esterificación con etilenglicol y anhídrido maleico para producir el poliéster no saturado. En lugar del cloruro de ácido, se pueden utilizar diésteres como el maleato de dimetilo.

10 El radical hexahalociclopentadieno puede combinarse con el elemento polialcohólico de la cadena de poliéster no saturada de diversas formas, por ejemplo efectuando la reacción de Diels-Alder con el hexaclorociclopentadieno y polialcoholes no saturados tales como el butenodiol o el pentenodiol, etc. Otros compuestos apropiados son los éteres y ésteres
15 derivados de los polialcoholes que contengan por lo menos 3 grupos hidroxilo de los cuales uno está eterificado o esterificado con un alcohol o un ácido no saturado que reacciona con el hexahalociclopentadieno en la síntesis diénica. Así se puede recurrir a los éteres alílicos o vi-
20 nílglícerilílicos, a los éteres alílicos o vinilpentaeritrolílicos y a los ésteres de ácidos no saturados de la glicerina o de la pentaeritrita, etc. tales como los ésteres acrílicos o metacrílicos. En lugar de utilizar un polialcohol en la reacción de Diels-Alder, se pueden utilizar igualmente
25 los derivados de los hexahalociclopentadienos con sustancias que produzcan una cadena de poliéster no saturada equivalente por reacción con un ácido policarboxílico, por ejemplo ésteres de los alcoholes.

30 Las cadenas de poliéster no saturadas producidas efectuando la reacción de Diels-Alder entre el hexahalociclopenta

325638



1 dieno y un ácido o policarboxílico o un polialcohol, seguida
de una esterificación del producto así obtenido con un alco-
hol o un ácido de función múltiple, pueden hacerse copolime-
5 rizables por combinación química de estas cadenas de polies-
ter con un reactivo químico no saturado que conserve activa
su insaturación después de combinarse químicamente con la
cadena de poliéster. Entre las materias cuyo empleo puede
tenerse en consideración para este fin, se pueden citar los
ácidos policarboxílicos no saturados tales como los ácidos
10 maleico, fumárico, citracónico, itacónico, acetilendicarboxí-
lico y sus derivados éster y halogenados, los polialcoholes
no saturados tales como el butenodiol, pentenodiol, etc.,
igualmente los hidroxietéres no saturados tales como los
éteres de los alcoholes alílico o vinílico y glicerina, del
15 alcohol alílico o vinílico y pentaeritrita, etd., finalmen-
te también otros compuestos químicos que contengan un enla-
ce etilénico o acetilénico, que no se vuelvan inactivos por
los otros grupos funcionales en la cadena de poliéster,
por reacción química con el poliéster, lo que da los éteres
20 mixtos de los derivados de los hexahalociclopentadienos.

Otro procedimiento utilizable para proporcionar la in-
saturación copolimerizable en la cadena de poliéster consis-
te en efectuar la síntesis diénica del hexahalociclopentadie-
no con un polialcohol, un ácido o un éster, o sus equivalen-
25 tes, que contenga por lo menos 2 enlaces olefínicos de los
cuales uno es activo en la síntesis diénica y los otros,
que no reaccionan, pueden ser copolimerizados durante la
formación de los enlaces transversales. Entre los compuestos
útiles para este fin, citaremos los compuestos acetilénicos
30 y los compuestos diolefínicos y poliolefínicos.

325638 18

1 Por otra parte se ha comprobado que independientemente
de la incorporación del constituyente que comunica el caso
de la inflamación al poliéster no saturado, se puede
o aumentar sensiblemente el contenido en cloro del producto
5 final complejo utilizando un agente de formación de enlaces
transversales que contenga igualmente el compuesto que comuni-
que a las composiciones finales de la invención la acción
de retraso de la inflamación. Entre estos agentes de formación
de enlaces transversales se pueden citar el 1,4,5,6,7,7-hexa-
10 clorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxilato de alilo,
el 1,4,5,6,7,7-hexacloro-2-metilbiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-
2,3-dicarboxilato de dialilo, el 1,2,4,5,6,7,7-heptaclorobi-
ciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxilato de dialilo y fi-
nalmente el 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-
15 2,acetato-2,3-dicarboxilato de trialilo. Se pueden preparar
estos compuestos haciendo reaccionar el hexaclorociclopenta-
diene con el ácido dicarboxílico indicado y esterificando
el producto así obtenido con un alcohol no saturado tal como
el alcohol alílico. Se pueden utilizar ventajosamente otros
20 agentes de formación de enlaces transversales. Los productos
de reacción del hexaclorociclopentadieno con el isopreno o
el butadieno, que conservan un enlace activo no saturado,
pueden ser utilizados por ejemplo directamente como agentes
de formación de enlaces transversales sin ninguna otra reac-
25 ción. Otros procedimientos de preparación de agentes no sa-
turados de formación de enlaces transversales aplicables a
reacciones conocidas industrialmente serán evidentes para los
especialistas. Además se puede recurrir a sustancias como el
cianurato de trialilo para mejorar la resistencia al calor e
30 igualmente son interesantes el divinilbenceno, el monocloro-

325638



1 estireno, dicloroestireno, ftalato de dialilo, maleato de
dialilo y derivados similares mono o polivinílicos o mono
o polialfílicos.

5 El examen de los ejemplos precedentes y la discusión
anterior demuestra que los reactivos químicos particulares
elegidos, así como sus proporciones, pueden variar dentro de
amplios límites, de forma que se pueden producir una gran
variedad de composiciones que entran dentro del alcance de
la invención. Se pueden introducir diversas variantes para
10 acentuar una propiedad dada o una combinación de propiedades
deseada. Así se puede modificar la dureza de la resina de
poliester final utilizando polialcoholes y ácidos de cadena
corta o polialcoholes y ácidos de cadena larga. La viscosidad
de la mezcla formada de poliéster no saturado y agente olefíni
15 co de formación de enlaces transversales puede modificarse
haciendo variar las proporciones relativas de poliéster no
saturado y agente olefínico de formación de enlaces transver-
sales. Finalmente, las características de vulcanización de
estas mezclas pueden modificarse cambiando la naturaleza y
20 la proporción del catalizador de polimerización utilizado.
Para acentuar a la vez el retraso de la inflamación y la
resistencia al calor, es preferible que el contenido en hexa-
clorociclopentadieno no sea inferior al 10% en peso de la
resina de poliéster. El límite superior del contenido en
25 hexaclorociclopentadieno está generalmente determinado por
la concentración mínima necesaria de glicoles y diácidos no
saturados que no sean derivados del hexaclorociclopentadieno
y de las olefinas para obtener compuestos resinosos que
puedan endurecer y este límite superior es del 60% aproxima-
30 damente. El retraso de la inflamación puede aumentarse afia-

325638 18



1 diendo al poliéster no saturado que contiene hexaclorociclo-
pentadieno un agente de formación de enlaces transversales
que contengan igualmente el agente retardante de la inflama-
ción y preparado a partir de hexaclorociclopentadieno por
5 combinación química con él. Todavía se puede aumentar más
el retraso de la inflamación esterificando un ácido carboxí-
lico y un polialcohol conteniendo ambos el compuesto retar-
dante de la inflamación a base de hexaclorociclopentadieno y
formando enlaces transversales con un agente resistente al
10 fuego. La resistencia mecánica puede aumentarse, por ejemplo,
utilizando un diglicolcarbonato de dialilo como agente de
formación de enlaces transversales con una resina de poliés-
ter no saturada lineal de acuerdo con la invención semejante
a la del Ejemplo 20, y fabricando productos estratificados
15 de tejidos de vidrio de unos 3,1 mm de espesor. La resisten-
cia a la flexión a la temperatura ambiente de una resina
estratificada de este tipo es entonces de 5950 kg/cm^2 y el
módulo de elasticidad es de $0,2012 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$.

Las propiedades de las composiciones de la invención
20 pueden ser sensiblemente modificadas por incorporación de
agentes modificantes antes, durante o después de una etapa
operatoria cualquiera. Por ejemplo, en lugar de producir ar-
tículos comerciales con las composiciones de la invención
en forma de objetos moldeados o estratificados como se ha
25 descrito, se puede preparar un objeto de tipo espumoso por
incorporación de una pequeña cantidad de un agente espumante
tal como el bicarbonato sódico en la solución de poliéster
no saturado en la mono-olefina, y después por copolimeriza-
ción en presencia de un catalizador y bajo la acción del calor,
30 de forma que se obtenga el artículo espumoso. Se pueden pre-

325638



1 preparar fórmulas útiles para la fabricación de objetos moldeados con las composiciones de la invención, mezclando con el poliéster lineal no saturado y el agente olefínico de formación de enlaces transversales una carga inerte, por ejemplo
5 mechas de fibras de vidrio cortadas, tejidos macerados, fibras de amianto, mica, etc., que sirven como medio fibroso de reforzamiento, e incorporando una pequeña proporción de un lubricante de los moldes, un catalizador y/o un activador.

10 De esta forma se pueden preparar una variedad infinita de productos que contengan las composiciones de la invención, copolimerizando los poliésteres no saturados producidos de acuerdo con la invención, como en el Ejemplo 1, con un agente mono-olefínico de formación de enlaces transversales en
15 presencia de otro poliéster lineal copolimerizable que posea una estructura diferente de la del obtenido según la invención. Por ejemplo, disolviendo 23,1 partes del producto del Ejemplo 1 y 4, 3 partes de una resina de poliéster no
20 colorada comercial disuelta en estireno especialmente adecuada para comunicar flexibilidad y vendida con el nombre comercial de "Paraflex P-13" por la compañía americana Rohm and Haas Company, Filadelfia, Pennsylvania, en 2,3 partes en peso de estireno, y efectuando la copolimerización de la mezcla con un catalizador, se obtiene una sustancia de mayor flexibilidad y con propiedades diferentes a la de todas las sustancias producidas hasta la fecha. Bien entendido que, sin salirse del alcance de la invención, se pueden incorporar colorantes, pigmentos, plastificantes, lubricantes y otros diversos agentes modificadores, con objeto de obtener o acentuar una propiedad dada cualquiera.

25
30

325638

31



- REIVINDICACIONES -

1
5
10
15
20
25
30

1. Un procedimiento de preparación de composiciones resinosas, insolubles e infusibles, caracterizado por hacer reaccionar una mezcla polimerizable de un poliéster lineal que posee una insaturación copolimerizable y un agente no saturado de formación de enlaces transversales, conteniendo uno de los constituyentes de dicha mezcla un compuesto químicamente combinado que produce el retraso de la inflamación de la resina de enlaces transversales procedente de la polimerización de la mezcla y está constituido por un producto químico derivado de hexahalociclopentadieno y un dienófilo que posee varios grupos funcionales esterificables.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado además porque la mezcla polimerizable presenta las particularidades conjugadas siguientes:

- a. Contiene un inhibidor de la polimerización;
- b. Contiene un catalizador de la polimerización;
- c. Está polimerizada en un estado original infusible e insoluble.
- d. Contiene una carga inerte;
- e. La proporción de derivado de hexahalociclopentadieno y dienófilo presente en la mezcla polimerizable es suficiente para dar una resina polimérica de enlaces transversales que contenga por lo menos el 10% en peso de halógeno;
- f. El hexahalociclopentadieno es hexaclorociclopentadieno;
- g. El derivado del hexahalociclopentadieno está combinado químicamente con un agente no saturado monómero para la formación de enlaces transversales en -

325638

31



- 1 la mezcla polimerizable;
- h. El derivado del hexahalociclopentadieno se combina químicamente con la porción poliéster lineal de la mezcla polimerizable;
- 5 i. La insaturación copolimerizable del poliéster lineal es suministrada por un éster mixto del derivado de hexahalociclopentadieno con un compuesto no saturado que posea varios grupos funcionales esterificables y conserve su insaturación copolimerizable después de la esterificación;
- 10 j. El derivado del hexahalociclopentadieno se combina químicamente con un elemento policarboxílico del poliéster lineal de insaturación copolimerizable;
- k. El derivado del hexahalociclopentadieno se combina químicamente con un elemento polialcohol del poliéster lineal de insaturación copolimerizable;
- 15 l. El dienófilo que reacciona con el hexahalociclopentadieno es del tipo dicarboxílico;
- m. El compuesto polihídrico es un glicol;
- 20 n. La proporción de derivado de hexahalociclopentadieno y dienófilo en la mezcla polimerizable es suficiente para que el contenido en cloro de la resina polimerizada de enlaces transversales esté comprendido entre el 15 y el 45% en peso;
- 25 o. El agente no saturado de formación de enlaces transversales es un compuesto olefínico monómero;
- p. Este compuesto contiene un enlace no saturado alílico;
- 30 q. Este compuesto contiene un enlace no saturado vinílico;

325638



- 1 r. Este compuesto es estireno, ftalato de dialilo, di
glicolcarbonato de alilo, bencenofosfenato de dia-
lilo o 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hep-
teno-2,3-dicarboxilato de dialilo;
- 5 s. El dienófilo no saturado policarboxílico es un die
nófilo dicarboxílico;
- t. Este dienófilo es anhídrido maleico, ácido fumárico,
anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, -
anhídrido cloromaleico o anhídrido endometilenta-
trahidroftálico;
- 10 u. El glicol es etilenglicol, dietilenglicol, propi-
lenglicol, dipropilenglicol o butenodiol.

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN
15 PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES RESINOSAS, IN-
SOLUBLES E INFUSIBLES".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente Memoria descriptiva, que consta de cuarenta y cinco pá-
ginas mecanografiadas.

20 Madrid, 18 Abril 1966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30