

No. 325.912



325912

325912

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: HOOKER CHEMICAL CORPORATION.....

RESIDENCIA: Niagara Falls, NEW YORK 14302,.....

ESTADOS UNIDOS.....

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA  
MEZCLA POLIMERIZABLE".

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

325912



1 La presente memoria se refiere a nuevas composicio-  
nes resinosas formadas por una mezcla polimerizable de un -  
poliéster no saturado (designado también industrialmente --  
con el nombre de resina alquídica no saturada o de resinas  
5 de poliéster lineales no saturadas) y un agente de reticu-  
lación no saturado, conteniendo esta mezcla un constituyen-  
te químicamente combinado que comunica una acción de retraso  
de la inflamación a la mezcla polimerizada, constituyente -  
que es un producto de adición, por reacción química, de un  
10 hexahalociclopentadieno con un ácido, anhídrido o haluro de  
ácido policarboxílico no saturado, o un alcohol polihídrico  
no saturado o sus ésteres; esta mezcla contiene también un  
compuesto fosforado, que es reactivo en la reacción de este-  
rificación, aunque el fósforo se encuentre químicamente com-  
15 binado en el poliéster. La presente memoria se refiere igua-  
lmente a composiciones polimerizadas, de combustión retarda-  
da, bajo su forma final que ya ha reaccionado, es decir, -  
en estado de composiciones resinosas, insolubles e infusi--  
bles, en las cuales el fósforo es químicamente combinado -  
20 con anterioridad a la reacción de reticulación ya sea en el  
poliéster no saturado, ya sea en el agente de reticulación  
no saturado.

25 El invento se refiere más particularmente a poliés-  
teres que contengan un halógeno del tipo descrito aquí, que  
contienen también fósforo combinado en la composición resi-  
nosa terminada, procediendo el fósforo ya sea de la porción  
poliéster de la resina, ya sea de la porción de agente de  
reticulación de la resina o de ambos a la vez.

30 La producción de resinas de poliéster infusibles e  
insolubles que presentan un retraso a la ignición y que ofre

- 3 -  
325912



1 cen una elevada resistencia al calor tiene una importancia  
industrial considerable. Por ejemplo, se exige o por lo me-  
5 nos se desea para numerosas aplicaciones piezas coladas, -  
piezas moldeadas, artículos espumosos o estructuras lamina-  
das, ligadas con resinas del tipo poliéster, que sean resis-  
tentes a la llama; también se exige que estas piezas sopor-  
ten el calor sin deteriorarse. Una ilustración típica de -  
una aplicación para la cual se formula parecida exigencia  
es en las piezas coladas para contactores eléctricos que no  
10 pueden inflamarse por las chispas ni pueden ser deteriora--  
dos por el calor que allí se desarrolla. Los órganos estruc-  
turales, tuberías, recubrimientos murales, paneles, cenice-  
ros, etc., son otros ejemplos de productos en los que es --  
deseable una acción de retraso de la ignición.

15 Anteriormente, han aparecido ciertos productos quí-  
micos de adición que pueden servir para la preparación de -  
las resinas de poliéster. Por ejemplo, es sabido que el pro-  
ducto de adición Diels-Alder anhídrido maleico-ciclopenta-  
dieno resultante de la síntesis diénica, y sus productos de  
20 reacción con ácidos o anhídridos carboxílicos no saturados  
en posición alfa y beta y glicoles forman composiciones re-  
sinosas que pueden volverse insolubles e infusibles hacién-  
dolas reaccionar de nuevo con olefinas copolimerizables pa-  
ra formar un polímero reticulado. Estas composiciones son -  
25 químicamente diferentes de los productos de la presente pa-  
tente, porque el doble enlace que subsiste en el poliéster  
lineal no saturado así producido es altamente reactivo y -  
puede entrar directamente en la reacción de reticulación,  
mientras que el enlace correspondiente en los derivados ha  
30 logenados empleados en la fabricación de las composiciones

325912



1 de la presente invención no es reactivo en la citada reac-  
ción de copolimerización. Además, estas resinas no poseen  
resistencia a la ignición. Se ha tratado de comunicar un -  
efecto retardante de la ignición a estas composiciones re-  
5 sinosas de poliéster, de tipo hidrocarbonado, incorporándo-  
les agentes ignífugos inertes, como el óxido de antimonio o  
la parafina clorada, como cargas que no entran en reacción  
química con los constituyentes de la resina; sin embargo es  
to conduce a una pérdida de propiedades interesantes, parti-  
10 cularmente en lo que respecta a la resistencia al calor, -  
propiedades que en general van asociadas con las resinas de  
poliéster; igualmente la propiedad de prestarse a la produc-  
ción de artículos comerciales satisfactorios puede ser se-  
riamente dañada. Aún más, la simple adición de compuestos -  
15 fosforados tales como el fosfato de trifenilo, fosfato de -  
tricresilo, fosfato de trietilo, fosfato de trixililo, etc.,  
como aditivos combinados físicamente tampoco es satisfacto-  
ria. Se conocen también otras tentativas para comunicar un  
efecto retardante de la ignición, que consiste en combinar  
20 químicamente con la resina de poliéster el ácido o el anhí-  
drido tetracloroftálico. Las composiciones así obtenidas  
no tienen ningún parentesco químico con los productos de la  
presente invención; solamente poseen propiedades ignífugas  
mediocres y normalmente solo poseen una baja estabilidad y  
25 una baja resistencia mecánica a temperaturas elevadas; por  
consiguiente no son completamente satisfactorias para nume-  
rosas aplicaciones. Tampoco han resultado satisfactorias -  
otras tentativas que consisten en la utilización de ciertos  
compuestos fosforados orgánicos no saturados como agentes  
30 de reticulación que comunican un retraso de la ignición a

325912



1

la resina de poliéster final.

5

Un objeto de la presente solicitud es proporcionar composiciones resinosas que son muy resistentes a la ignición, poseyendo no obstante muchas de las características - deseables asociadas comunmente con las resinas de poliéster.

10

Otro objeto es proporcionar composiciones resinosas que son muy resistentes a la exposición a temperaturas elevadas. -

15

Otro objeto más es preparar composiciones resinosas adecuadas para el colado, moldeo, espumado o laminado, caracterizadas porque poseen las propiedades deseadas, ordinariamente exigidas a las resinas utilizadas en la preparación de piezas coladas, piezas moldeadas, artículos espumosos y laminados; estas composiciones se caracterizan igualmente por que son capaces de formar artículos comerciales que tienen

20

un aspecto agradable y una amplia utilidad. Un objeto particular de la presente invención es proporcionar composiciones comerciales constituidas por una mezcla de un poliéster no saturado y un agente olefínico de reticulación, en presencia o no de catalizadores y/o inhibidores y/o promotores o acelerantes, composiciones que son capaces de polimerizar

25

dando una resina de poliéster insoluble, infusible y resistente a la llama. Otro objeto es proporcionar los procedimientos para combinar químicamente los hexahalociclopentadienos bajo la forma de un producto de adición con el poliéster. Otro objeto es también proporcionar procedimientos para preparar estos poliésteres no saturados y para combinarlos con agentes olefínicos de reticulación.

30

El principal objeto de la presente invención es incorporar químicamente fósforo a un constituyente de la mezcla polimerizable de los poliésteres no saturados citados,



1 o mediante el agente de reticulación olefínico, de forma  
que el copolímero final contenga fósforo en combinación --  
química, obteniendo así un copolímero final que posee una  
resistencia muy mejorada a la llama con respecto a las re-  
5 sinas sin fósforo, mayor resistencia a la intemperie con -  
respecto a las resinas no fosforadas y poseyendo también -  
buenas características de color entre otras ventajas.

Estos objetos y otros que se pondrán de manifiesto  
en el curso de la presente memoria y de las reivindicacio-  
10 nes son conseguidos con esta invención.

De acuerdo con la presente invención el poliéster  
no saturado puede contener el constituyente que ejerce el  
efecto retardante de la ignición en la unidad ácido o anhí-  
drido policarboxílico y/o en la unidad alcohol polihídrico  
15 del poliéster. El poliéster no saturado debe contener una  
insaturación que sea capaz de copolimerizar con la insatu-  
ración existente en el agente de reticulación. Esta insatu-  
ración copolimerizable es una característica esencial de la  
porción poliéster no saturada de la mezcla de la presente  
20 invención. Se ha encontrado que el doble enlace que subsiste  
en una cadena de poliéster que deriva de los productos de  
la reacción de adición de los hexahalociclopentadienos con  
los ácidos o anhídridos policarboxílicos olefínicos, o con  
alcoholes polihídricos mono-olefínicos o sus ésteres, com-  
25 prendidos los cloruros de ácido, no es suficientemente re-  
activo para entrar en la reacción de reticulación. Estos -  
poliésteres se hacen copolimerizables en la reacción de re-  
ticulación incorporando en el producto de la esterificación  
un compuesto químico no saturado y reactivo que conserve su  
30 insaturación activa después de haber sido químicamente com-



1

binado en la cadena de poliéster. O bien, o además de contener constituyente retardante de la inflamación en el poliéster no saturado, como se acaba de describir, y conforme a la presente memoria, el agente de reticulación puede contener el constituyente que comunica la resistencia a la ignición a las resinas de poliéster de la presente solicitud.

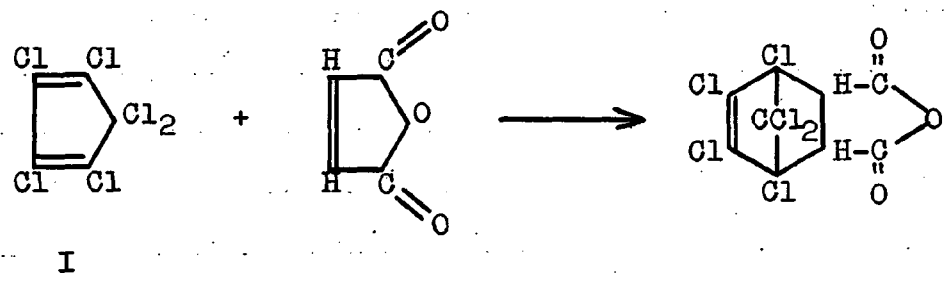
5

Los constituyentes reactivos que comunican resistencia a la ignición a las composiciones resinosas polimerizadas finales de la presente invención, es decir, a las resinas de poliéster, se obtienen en condiciones óptimas efectuando la adición química de un hexahalociclopentadieno, con un ácido, anhídrido o cloruro de ácido policarboxílico no saturado, o un alcohol polihídrico no saturado o sus ésteres, probablemente según las ecuaciones siguientes, respectivamente, en las cuales los reactivos específicos se dan únicamente a título de ilustración:

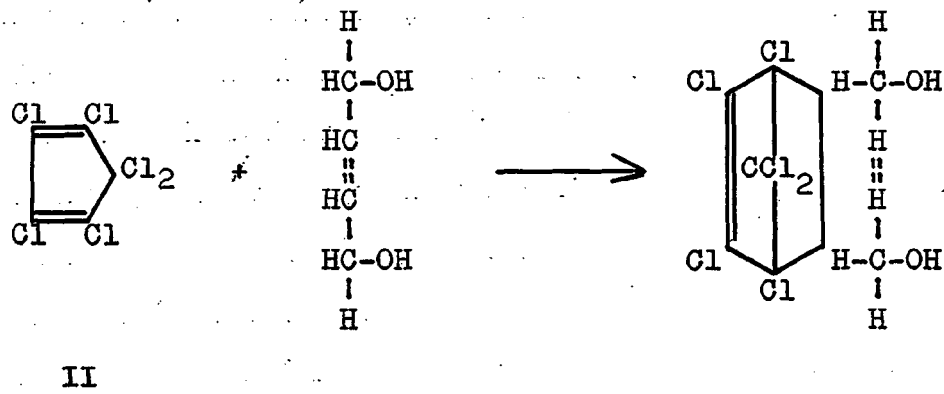
10

15

20



25

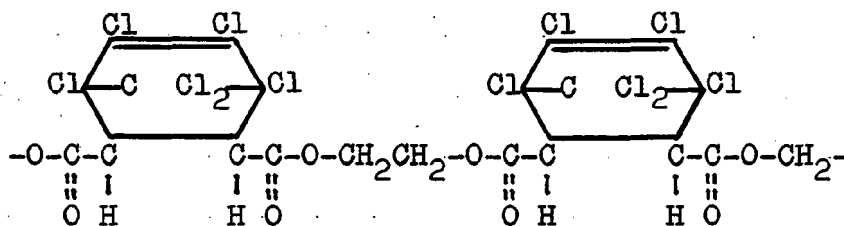


30



1                   Estos productos de reacción de adición del tipo --  
 Diels-Alder de los hexahalociclopentadienos y otros produc-  
 tos similares, los cuales se describen de forma más comple-  
 ta más adelante, pueden ser esterificados con un alcohol --  
 5 polihídrico o un ácido policarboxílico para producir una -  
 cadena de poliéster soluble que contiene el enlace olefíni-  
 co presente inicialmente en el producto de adición Diels-  
 Alder, siendo un ejemplo el producto siguiente formado por  
 esterificación del producto de reacción (I) con el etilen-  
 10 glicol:

III



15

20

25

30

Como se acaba de describir, el enlace olefínico, -  
 contenido en las cadenas de poliéster (III) que contiene -  
 cloro, no es reactivo en la reacción de copolimerización -  
 con los agentes olefínicos de reticulación tales como el -  
 estireno, los compuestos divinílicos, compuestos dialílicos  
 etc., incluso en presencia de los catalizadores más activos  
 para tales reacciones. Sin embargo, para hacer que los po-  
 liésteres que contienen los productos de adición Diels-Al-  
 der de los hexahalociclopentadienos sean copolimerizables  
 con los agentes olefínicos de reticulación para producir -  
 composiciones de ignición retardada, infusibles e insolu-  
 bles, se introduce una insaturación copolimerizable en la  
 cadena de poliéster esterificando los constituyentes prece-

325912



1 dentes en presencia de un compuesto químico no saturado re-  
activo que es capaz de hacer copolimerizable al poliéster,  
incluso después de que se encuentra combinado químicamente  
en la molécula de poliéster. Un compuesto particularmente -  
5 adecuado para este fin es el anhídrido maleico; no obstante  
se puede emplear cualquier ácido o anhídrido policarboxíli-  
co no saturado, o un alcohol polihídrico o sus ésteres, com-  
prendidos los cloruros de ácidos, capaces de esterificarse  
sin perder su aptitud para copolimerizarse con agentes ole-  
10 fínicos de reticulación. O bien, o suplementariamente al --  
aporte de una insaturación en esta forma, también se puede --  
prever esta insaturación empleando un reactivo Diels-Alder  
con el hexahalociclopentadieno que posea más de una insatu-  
ración mono-olefínica, por ejemplo, una dieolefina o un com-  
15 puesto acetilénico, que conserve después de la esterifica-  
ción en la cadena de poliéster un enlace no saturado capaz  
de reaccionar en la reacción de reticulación.

Esterificando así la sustancia precedente del tipo  
de la fórmula (III) con una sustancia capaz de hacerla copo-  
20 limerizable, se puede introducir una sustancia que contenga  
fósforo en el medio de esterificación, de forma que el fós-  
foro se incorpore químicamente a la mezcla polimerizable. -  
Sin embargo, si se desea se puede introducir el fósforo pos-  
teriormente mediante el agente de reticulación durante la -  
25 copolimerización. En los dos casos, se ha encontrado que, --  
aunque las materias resinosas copolimerizadas previamente -  
citadas tengan una excelente resistencia a la ignición sin  
que contengan fósforo químicamente combinado, se puede obte-  
ner una resistencia a la ignición mucho mayor todavía cuan-  
30 do el fósforo se incorpora de acuerdo con la presente inva

325912

23



1

ción.

5

10

15

20

25

30

Se ha hallado además, que las composiciones de la presente solicitud, que solamente tienen una resistencia moderada a la ignición debido a un contenido en halógeno menor, adquieren una resistencia a la ignición excelente cuando existe fósforo químicamente combinado en la composición. Aunque el contenido en halógeno de las resinas copolimerizadas finales en los ejemplos siguientes esté comprendido -- aproximadamente entre el 21 y el 29%, se pueden utilizar porcentajes de halógenos tan bajos como el 7% aprovechando las propiedades de resistencia a la ignición comunicadas a la composición por el fósforo químicamente combinado, conservando la buena resistencia a la ignición de estas resinas. El límite superior del contenido en halógeno está determinado por el límite molar del compuesto halogenado que se puede utilizar en el poliéster conservando sin embargo la insaturación copolimerizable en la cadena de poliéster. Este límite superior se sitúa en las proximidades del 57% si el -- agente de reticulación es del tipo no halogenado y del 59% cuando tanto el poliéster como el agente de reticulación es tán halogenados.

Quando el contenido en halógeno de los poliésteres se disminuye, se añaden cantidades crecientes de fósforo -- con el fin de mantener las buenas características de resistencia a la ignición de la resina polimerizada final. Solamente son necesarias cantidades relativamente pequeñas de fósforo en proporción con la resina copolimerizada final, para conservar la buena resistencia a la ignición. Estos -- porcentajes varían normalmente entre el 0,1% y el 2,5% -- aproximadamente aunque también las composiciones en las --

325912 2<sup>a</sup>



1

que se utilizan solamente el 0,05% son suficientes para presentar una cierta mejora de la resistencia a la ignición y aunque a veces se pueda incorporar totalmente químicamente cantidades de fósforo tan elevadas como el 10% aproximadamente, según los tipos de poliéster, de agente de reticulación y del compuesto químico inductor del fósforo que se utilicen.

5

10

15

20

Entre las sustancias que contienen fósforo que pueden utilizarse con objeto de combinar éste químicamente con la resina copolimerizada introduciendo el fósforo como parte de la porción poliéster de las resinas de la presente in ven ción, se encuentra el oxiclорuro de fósforo, el pentacloruro de fósforo, ácido hidroximetilfosfónico, ácido fosforoso, triclорuro de fósforo, ácido fosfórico, ácido bencenofosfónico, óxido de trimetilolfosfina, ácido bis-hidroximetilfosfónico, etc. Algunas de estas sustancias que contienen fósforo se incorporan a la porción ácido del poliéster, -- mientras que otras lo hacen en la porción alcohólica del -- mismo y el ácido hidroximetilfosfónico se combina con las -- dos porciones del poliéster.

25

30

Entre las sustancias que contienen fósforo que se pueden utilizar para combinar químicamente éste con la resi na cop ol imer izada introduciéndolo como parte del agente de reticulación monómero, se encuentra el bencenofosfonato de dialilo, el vinilfosfonato de bis-(beta-cloroetilo), propenilfosfonato de di-(cloropropilo), fosfato de trialilo, fosfato de dialilo y etilo, fosfato de alilo y dietilo, fosfato de alilo y propilo, fosfato de alilo y dipropilo, etc.

Las composiciones resinosas de la presente solicitud pueden prepararse efectuando en primer lugar la esterifi

325912



1 cación de los ácidos policarboxílicos elegidos con los alco  
holes polihídricos deseados en presencia de una de las sus-  
tancias que contienen fósforo enumeradas en el parrafo ante-  
rior, en presencia del constituyente químico no saturado re-  
5 activo, formando así un poliéster no saturado. Se mezcla en  
tonces la composición resultante con el agente olefínico de  
reticulación copolimerizable elegido y a continuación se co-  
polimeriza la mezcla para formar una resina de poliéster in-  
soluble e infusible. Otro procedimiento que se puede emplear  
10 para producir las composiciones resinosas de la presente in-  
vención, que está de acuerdo con el presente descubrimiento  
consiste en realizar la adición química del hexahalociclo-  
pentadieno en cantidad inferior al número teórico total de  
enlaces olefínicos contenidos en una molécula de poliéster  
15 no saturado en presencia de una de las sustancias que con-  
tienen fósforo enumeradas anteriormente. Por ejemplo, efec-  
tuando la reacción Diels-Alder de una molécula de hexahalo-  
ciclopentadieno con una molécula de maleato de polietilen-  
glicol, se obtiene un producto que contiene el hexahaloci-  
20 clopentadieno combinado químicamente en la cadena de poli-  
éster y que contiene igualmente una insaturación activa que  
es copolimerizable en la reacción de reticulación; el pro-  
ducto así obtenido se combina a continuación con el agente  
olefínico de reticulación elegido y después se copolimeriza.  
25 La esterificación de los constituyentes deseados puede ha-  
cerse en presencia de catalizadores de la esterificación y/  
o de agentes de terminación de cadenas, etc. Un procedimien-  
to preferido consiste en introducir los constituyentes ele-  
gidos para esterificar, lo mismo que la sustancia que con-  
30 tiene el fósforo, en proporciones previamente determinadas,

325912

23



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

en una vasija de esterificación apropiada provista de medios de calefacción y/o refrigeración, un agitador, un dispositivo para hacer pasar un gas inerte, tal como el nitrógeno o el anhídrido carbónico, a través de la mezcla de reacción, un dispositivo para separar el agua de esterificación, un conducto de admisión, otro de evacuación y todos los accesorios necesarios para la reacción. Los reactivos introducidos son protegidos con una atmósfera inerte, después se agitan y se calientan para efectuar la reacción durante el intervalo de tiempo especificado. Cuando se ha alcanzado el grado de reacción deseada, determinado cómodamente empleando la técnica del índice de acidez con medida de la cantidad de agua liberada, se enfría la mezcla de reacción. El producto resultante, cuando es sólido y se ha preparado conforme al primer procedimiento descrito, se desmiga y después se mezcla con el agente de reticulación olefínico a la temperatura ambiente, de preferencia en presencia de un inhibidor de la polimerización. En el caso de la preparación, según el segundo procedimiento se fija químicamente un hexahalociclopentadieno sobre una molécula de poliéster no saturado soluble en una cantidad insuficiente para reaccionar con todos los dobles enlaces del poliéster, la sustancia resultante de este tratamiento se mezcla a continuación con el agente de reticulación olefínico.

Se ha hallado que el agente de reticulación puede combinarse ventajosamente con los poliésteres no saturados preparados según estos procedimientos, mientras que el poliéster no saturado se encuentra a temperatura elevada, y que el agente de reticulación olefínico puede estar también a temperatura elevada, lo que facilita la disolución y el -



1  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

mezclado. Para evitar una polimerización prematura en este estado, es conveniente añadir un inhibidor de polimerización a la mezcla ó preferentemente, a uno de sus constituyentes antes de mezclarlos, especialmente si la mezcla debe ser al macenada o transportada al mercado antes del endurecimiento o realización de la reacción de copolimerización para dar la resina de poliéster insoluble e infusible. O bien, o suplementariamente a la introducción de un inhibidor de copolimerización, se puede añadir un catalizador y/o un promotor de la copolimerización, particularmente si se desea introducir en el mercado una composición dispuesta para ser polimerizada que no requiera otras adiciones químicas para su empleo, cosa bien conocida en este campo.

Con el fin de comprender mejor la presente invención y de ilustrar más ampliamente los detalles de la misma, se dan los ejemplos siguientes que presentan las composiciones preferidas de la presente solicitud y los procedimientos para su preparación. Algunos de los productos de adición Diels-Alder de hexahalociclopentadieno descritos aquí son composiciones nuevas de sustancias que se describen con más detalle, comprendidos sus procedimientos de preparación, y reivindicadas al final de la presente memoria.

En los ejemplos siguientes, en los que las partes se expresan en peso salvo indicación en sentido contrario, se expresa el retraso de la ignición en velocidad de combustión en pulgadas por minuto (cm/minuto) determinada según el método ASTM D 757-49, siendo las especificaciones para este ensayo las siguientes: la temperatura de una barra incandescente se lleva a 950°C mediante una corriente alterna o continua, cuya potencia eléctrica se regula a -



1

350 ± 20 wátios. Una probeta de ensayo de 5 x 1/2 x 1/8 pulgadas (12,7 x 1,27 x 0,317 cm) se fija en un soporte con su longitud horizontal y en ángulo recto con respecto al eje de la barra de ignición y su anchura en un plano vertical. La --

5

longitud de la probeta que puede quemarse es de 4 pulgadas (10,16 cm). El extremo anterior de la probeta se pone en contacto con la barra de ignición y se la deja en esta posición durante 3 minutos. Al cabo de 3 minutos se debe extinguir la ignición, se toma la probeta y se mide la longitud quemada.

10

La longitud quemada dividida por tres da la velocidad de combustión en pulgadas por minuto (o en centímetros por minuto).

15

La temperatura de deformación en caliente, definida como la temperatura en grados centígrados de una probeta de materia plástica de 1/8 a 1/2 de pulgada (0,317 a 1,27 cm) x 1/2 pulgada (1,27 cm) x 5 pulgadas (12,7 cm) sostenida por su lado más estrecho por unos soportes metálicos separados 4 pulgadas (10,16 cm) y sumergida en un medio líquido transmisor del calor adecuado, cuya temperatura se eleva a razón de 2 grados por minuto, bajo una carga (fiber stress load) de 264 lb/in<sup>2</sup> (1848 kg/cm<sup>2</sup>) en el centro, es aquella que produce una desviación en el centro sobre una distancia de 10 mils o 0,01 pulgadas (0,254 mm). Este ensayo se realiza según la norma ASTM D 648-45T titulada "Heat Distortion Temperature of Plastics".

20

25

El "color Hazen", determinado sobre el compuesto resinoso de poliéster líquido antes de la copolimerización, se traduce en unidades de color producido por el platino en forma de ión cloroplatinato por litro de agua. Cada unidad de color es la producida por un miligramo de platino en forma de ión cloroplatinato por litro. Un "color Hazen" de 200

30



1

equivale por consiguiente al producido por 200 mg de platino por litro. Este método de preparación del color está sacado del parrafo 3.2, página 88 de "Standard Methods for the Examination of Water Sewage and Industrial Wastes", 10ª edición, 1955, preparada y publicada por la American Health -- Association, Inc.

5

EJEMPLO 1

10

Se introducen 52,8 partes de etilenglicol y 90 partes de dietilenglicol en una vasija de esterificación o preparación de la resina provista de un sistema de calefacción y/o refrigeración, un agitador, un medio para mantener una atmósfera de gas inerte sobre la mezcla de reacción, un dispositivo de eliminación del agua de esterificación, un sistema registrador de la temperatura, conductos de entrada y salida, etc. La carga se cubre con una atmósfera inerte de nitrógeno, se agita y se calienta a una temperatura comprendida entre unos 80 y 100°C, y después se mezclan con los glicoles agitados 394,7 partes de anhídrido 1,4,5,6,7,7,-hexaclobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico (designado de aquí en adelante con la abreviatura HET) preparado por el método consistente en la reacción Diels-Alder del hexaclorociclopentadieno con el anhídrido maleico. Se mezclan entonces 70,8 partes de anhídrido maleico con los reactivos introducidos, mientras se eleva la temperatura de la mezcla de reacción a unos 160-170°C por aplicación de calor externo. El agua de esterificación desprendida durante la reacción se separa y se mide periódicamente; igualmente se mide periódicamente el índice de acidez de la mezcla de reacción para determinar el estado de desarrollo de la reacción. Cuando se llega a las proximidades de un índice de acidez de 55,

15

20

25

30



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

se añaden 3,6 partes de alcohol tetrahidrofurfurílico a la mezcla de reacción. Cuando se alcanza un índice de acidez de 45 aproximadamente, se enfría todo el contenido de la vasija de reacción y después se cuela en bandejas en atmósfera inerte. Se obtiene un material soluble, frágil, duro, debilmente coloreado y transparente, con un contenido en cloro del 38,4% en peso que funde en un intervalo de temperatura superior a la temperatura ambiente e inferior a 100°C y que tiene una densidad a la temperatura ambiente de 1,45 - aproximadamente.

EJEMPLO 2

Se trituran 100 g. del producto colado, obtenido en el ejemplo 1 en pequeños trozos; a continuación se añade en pequeñas porciones sin dejar de agitar, sobre 30 g. de estireno mantenido en atmósfera inerte, que contiene 0,03 g de hidroquinona, hasta disolución completa. Esto exige un periodo de más de 24 horas, incluso con agitación intensa - continua. La mezcla resultante es una solución prácticamente incolora, transparente, con una viscosidad de unos 30 -- poises a 25°C en el viscosímetro de burbuja de Gardner.

EJEMPLO 3

Se agitan 50 partes de la mezcla preparada en el ejemplo 2 con 0,5 partes de una mezcla catalítica formada por 50 partes de peróxido de benzoilo y 50 partes de fosfato de tricresilo. Se cuela la mezcla resultante en un tubo de vidrio de 40 cm de longitud, con un diámetro interior de 3 cm; se endurece por calefacción a una temperatura de unos 80°C durante aproximadamente media hora. Se obtiene una resina de poliéster prácticamente incolora, infusible, insoluble, transparente, tenaz y dura, que posee un contenido -

325912



1

en cloro del 30% en peso y que se extingue por sí sola tan pronto como se la aparta de una llama oxidante, dando un resultado de 0,18 pulgadas por minuto (0,46 cm/minuto) en el ensayo ASTM D 757-49, un "color Hazen" de 120 y una temperatura de deformación en caliente de 82°C.

5

Los datos sobre la preparación del poliéster y de la resina reticulada de los ejemplos 1, 2 y 3 están reproducidos en la solicitud de patente española nº 235.638 de la firma solicitante, Los ejemplos 4 y 5 que siguen están basados en el ejemplo 22 de dicha patente.

10

EJEMPLO 4

Se trituran en pequeños trozos 100 g del producto colado obtenido en el ejemplo 1, a continuación se añaden - en pequeñas porciones, con agitación, sobre 30 g. de benceno-fosfonato de dialilo, hasta disolución completa. La mezcla resultante es muy viscosa.

15

EJEMPLO 5

Se agitan 50 partes de la mezcla preparada en el ejemplo 4 con 0,5 partes de una mezcla catalítica formada por 50 partes de peróxido de benzoilo y 50 partes de fosfato de tricresilo. Se cuele la mezcla resultante en un tubo de vidrio de 40 cm x 3 cm de diámetro interior y se endurece por calentamiento a una temperatura de unos 80°C durante media hora aproximadamente. Se obtiene una resina de poliéster prácticamente incolora, infusible, insoluble, transparente y dura, con un contenido en cloro del 30% en peso y que se extingue por sí sola tan pronto como se aparta de una llama oxidante; en el ensayo ASTM D. 757-49 da un resultado de 0,12 pulgadas por minuto (0,30 cm/minuto), un "color Hazen" de 150 y una temperatura de deformación en ca--

20

25

30

325912



1  
liente de 82°C.

5  
El ejemplo siguiente muestra la utilización del --  
ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-  
dicarboxílico (designado a continuación como ácido HET) en  
lugar del anhídrido indicado en el ejemplo 1 y se reproduce  
este ejemplo como el ejemplo 31 de la citada patente.

EJEMPLO 6

10  
Como en el ejemplo 1, se hacen reaccionar los com-  
puestos siguientes en una vasija de resinificación en las -  
proporciones indicadas: ácido HET 560 partes, anhídrido ma-  
leico 95,6 partes, etilenglicol 71,3 partes, dietilenglicol  
121,5 partes y alcohol tetrahidrófurfurílico 4,6 partes. Se  
15 hacen reaccionar los constituyentes precedentes hasta que -  
se obtiene un índice de acidez de 43,5, después de lo cual  
se enfría el contenido de la vasija de reacción y se cuela  
a continuación en atmósfera inerte. El material colado es  
un poliéster no saturado frágil, duro, prácticamente inco-  
loro, transparente, que por disolución en 30 partes en pe-  
so de estireno y copolimerización utilizando el cataliza-  
20 dor peróxido de benzoilo, da una resina de poliéster con un  
contenido en cloro del 30%, un resultado de 0,18 pulgadas  
por minuto (0,46 cm por minuto) en el ensayo ASTM D 757-49  
un "color Hazen" de 165 y una temperatura de deformación en  
caliente de 82°C.

25 El ejemplo siguiente ilustra el empleo de un pro-  
ducto de adición química de hexaclorociclopentadieno y áci-  
do fumárico en la preparación de las composiciones y los -  
copolímeros de la presente solicitud.

EJEMPLO 7

30 Se introducen 6,2 partes de etilenglicol y 10,6

325912 2<sup>o</sup>

1 partes de dietilenglicol en una vasija de resificación se  
mejante a la descrita en el ejemplo 1 y se protegen con una  
atmósfera inerte, se agita y se calienta a una temperatura de  
unos 100°C, después de lo cual se añaden 38,9 partes de un  
5 producto de adición obtenido a partir del ácido fumárico y  
hexaclorociclopentadieno, y 9,8 partes de anhídrido maleico.  
La temperatura de reacción es de 155°C; se aumenta hasta --  
185°C durante 20 horas. Al final de este período se obtiene  
una resina frágil y dura, transparente, ligeramente coloreada.  
10 Mezclando 100 partes de esta 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 una resina dura y tenaz con un contenido en cloro del 26% en peso, que da un resultado de 0,22 pulgadas por minuto (0,56 cm/minuto) en el ensayo ASTM D 757-49, un "color Hazen" de 150 y una temperatura de deformación en caliente de 82°C.  
15

El ejemplo 8 es semejante a los ejemplos 6 y 7 precedentes y representa una fórmula típica de las resinas de poliéster de la presente invención, sin la presencia de un compuesto que contenga fósforo; se menciona este ejemplo para presentar un resultado típico de resistencia a la ignición obtenido por el ensayo ASTM D 757-49 descrito más arriba, con el fin de comparar este resultado con los obtenidos con las composiciones ensayadas de los ejemplos 9, 10 y 11, que tienen la misma composición que el ejemplo 8 excepto en que el fósforo se ha combinado químicamente con la resina polimerizada mediante un agente de reticulación.  
20  
25

EJEMPLO 8:

30 En una vasija de reacción adecuada, se introducen

3259 12 23



1 152 partes de etilenglicol, 11,6 partes de dietilenglicol,  
388,8 partes de ácido HET, 152 partes de ácido adípico y --  
5 59,2 partes de ácido fumárico. Se efectúa la esterificación  
a 160°C en atmósfera inerte de anhídrido carbónico, hasta -  
llegar a un índice de acidez de 17,5. Sobre 1000 partes de  
la resina polimerizable no saturada se añaden 400 partes de  
estireno que contiene 0,14 partes de hidroquinona como inhi-  
bidor. Se realiza la polimerización como en el ejemplo 3. -  
Se obtiene un material resinoso duro y transparente con un  
10 contenido en cloro de 22,5% y una velocidad de combustión,  
según la norma ASTM D 757-49, de 0,52 pulgadas por minuto -  
(1,32 cm/minuto).

EJEMPLOS 9 - 10 y 11

15 Los ejemplos 9, 10 y 11 son semejantes al ejemplo  
5 en que el fósforo se introduce químicamente en la resina  
copolimerizada por medio de un agente de reticulación. La  
Tabla I que sigue muestra el efecto sobre la velocidad de  
combustión de los materiales de estos ejemplos cuando se --  
añaden cantidades variables de fósforo; muestra también que  
20 la velocidad de combustión puede disminuir sustancialmente -  
mediante el empleo de cantidades crecientes de fósforo, a -  
pesar de que el contenido en cloro de la resina disminuya al  
mismo tiempo. Las composiciones de los ejemplos 9, 10 y 11  
se obtienen añadiendo vinilfosfonato de bis-(beta-cloroeti  
25 lo) en las cantidades variables indicadas en la T<sub>a</sub>bla I a  
porciones de la resina estirenada del ejemplo 8, antes de  
su polimerización. A las composiciones resinosas transparen  
tes obtenidas en cada caso se añade el 1% en peso de una --  
mezcla 50/50 de peróxido de benzoilo y fosfato de tricresi  
30 lo. Se realiza la polimerización como en el ejemplo 3, lle

325912 23



1 gando en cada caso a materiales resinosos duros y transparentes. El ejemplo 8 se reproduce en la tabla a manera de control.

TABLA I

5 Fósforo procedente del agente de reticulación

<u>Ejem- plo nº</u>	<u>Composi- ción re- sinosa de poliéster y estireno</u>	<u>Vinilfosfo nato de bis -(beta-clo ro-etilo)</u>	<u>Contenido en cloro de la re- sina poli merizada</u>	<u>Velocidad de com- bustión ASTM D- 757-49, pulgadas /minuto (cm / minuto)</u>
	partes	partes	%	
10 8	100	-	22,5	0,52 (1,32)
9	100	3,85	22,1	0,30 (0,76)
10	100	7,7	21,8	0,23 (0,58)
11	100	15,0	21,3	0,10 (0,25)

15 El exámen de la Tabla I revela que añadiendo 15 - partes de vinilfosfonato de bis-(beta-cloroetilo) a 100 partes de las composiciones polimerizables de la presente solicitud y más particularmente del ejemplo 8, la resistencia a la ignición mejora en más de 5 veces, es decir, la velocidad de combustión se hace inferior a 1/5 de la velocidad del material de control. Igualmente, la mejora de la resistencia a la ignición es sensiblemente proporcional a la cantidad añadida de sustancia que contiene fósforo; dicho de otra forma cuanto mayor es la cantidad de esta sustancia -

20

25 añadida, mayor es la mejora de la resistencia a la ignición.

EJEMPLO 12

30 En una vasija de reacción apropiada, se introducen 91 partes de etilenglicol, 22,2 partes de dietilenglicol, 388,87 partes de ácido HET y 78,8 partes de ácido fumárico. La esterificación se realiza a 160°C en atmósfera inerte de

325912



1  
5  
10

anhídrido carbónico hasta que se obtiene un índice de áci-  
dez de 35. A 500 partes de la resina polimerizable no satu-  
rada, se añaden 200 partes de estireno conteniendo 0,07 par-  
tes de hidroquinona como inhibidor. Se realiza la polimeriza-  
ción como en el ejemplo 3. Se obtiene un material resinoso,  
duro y transparente con una velocidad de combustión según  
la norma ASTM D 757-49, de 0,19 pulgadas por minuto (0,48  
cm/minuto), un contenido en cloro del 28,9 % en peso, un  
"color Hazen" de 120 y una temperatura de deformación en ca-  
liente de 92°C.

EJEMPLOS 13 - 14 - 15 y 16

15  
20

A unas porciones de la resina estirenada del ejem-  
plo 12, antes de su polimerización, se añade propenilfosfo-  
nato de di-(cloropropilo) en las cantidades variables indi-  
cadas en la Tabla II que sigue a estos ejemplos. A las com-  
posiciones resinosas transparentes obtenidas en cada caso  
se añade el 1% en peso de una mezcla 50/50 de peróxido de  
benzoilo y fosfato de tricresilo. Se efectúa la polimeriza-  
ción como en el ejemplo 3, lo que conduce en cada caso a -  
un material resinoso, duro y transparente.

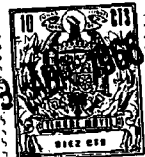
TABLA II

Fósforo procedente del agente de reticulación

25  
30

<u>Ejem- plo nº</u>	<u>Composi- ción re- sinosa de poliéster y estireno</u>	<u>Propenilfos fonato de - di-(cloro- propilo)</u>	<u>Contenido en cloro de la re- sina poli- merizada final</u>	<u>Temperatura de deformación en caliente</u> °C.
	partes	partes	%	
12	100	-	28,9	92
13	100	1,0	28,9	92
14	100	3,0	28,3	92
15	100	5,0	28,0	90
16	100	10,0	27,1	71

325912 2



1 La Tabla II muestra el efecto sobre la temperatura  
de deformación en caliente de las resinas copolimerizadas -  
finales formadas cuando se llega a la cantidad máxima de pro-  
penilfosfonato de di-(cloropropilo) que puede reaccionar qui-  
5 micamente con la porción poliéster de la resina y después -  
que se sobrepasa. Volverá a hablarse de la importancia de -  
estos datos en una parte posterior de esta exposición.

10 Los siguientes ejemplos 17 a 25 son ejemplos de --  
fórmulas en las cuales el fósforo se introduce en la compo-  
sición resinosa copolimerizada final o en las composiciones  
resinosas de poliéster no polimerizadas por introducción de  
un compuesto fosforado particular en la vasija de reacción  
de esterificación con las sustancias a esterificar. En los  
15 ejemplos 17 y 18, el fósforo procede de una sustancia que -  
reacciona con la porción ácida del poliéster. En el ejemplo  
19, el fósforo procede de una sustancia que reacciona a la  
vez con las porciones ácida y alcohólica del poliéster, mien-  
tras que en los ejemplos 20 a 25, el fósforo procede de una  
sustancia que reacciona con la porción alcohólica del poli-  
20 éster. Los compuestos fosforados enumerados en estos ejem-  
plos son representativos de los que se pueden utilizar en -  
la realización de la presente invención; sin embargo, no se  
debe suponer que sean los únicos que pueden ser utilizados.  
Los resultados típicos obtenidos en los ensayos de los ma-  
25 teriales representativos de los ejemplos 17 a 25 se repro-  
ducen en la Tabla III. Esta Tabla reproduce igualmente como  
control los resultados obtenidos en el ensayo del material  
del ejemplo 12, cuya fórmula es muy semejante a la de los  
ejemplos 17 a 25, excepto en que no contiene fósforo.

30 EJEMPLO 17

325912

23



1

5

10

En una vasija de reacción apropiada se introducen 116,7 g de ácido HET, 18,8 g de ácido fumárico, 24,3 g. de propilenglicol y 15,0 g de óxido de tri-metilolfosfina. Se realiza la esterificación a una temperatura elevada de 160 °C en atmósfera inerte de nitrógeno, hasta llegar a un límite de acidez de 15,2. A 100 partes de la resina polimerizable no saturada obtenida se añaden 40 partes de estireno - conteniendo 0,14 partes de hidroquinona como inhibidor. Se efectua la plimerización como en el ejemplo 3, obteniendo - un material resinoso transparente y duro, con las propiedades indicadas en la Tabla III.

EJEMPLO 18

15

20

En una vasija de reacción apropiada, se introducen 427 partes de etilenglicol, 112 partes de dietilenglicol, 111 partes de ácido bis-(hidroximetano)-fosfónico, 1955 partes de ácido HET y 396 partes de ácido fumárico. Se efectua la esterificación a 160°C en atmósfera inerte de nitrógeno hasta que se obtiene un índice de acidez de 38. A 1000 partes de la resina polimerizable no saturada obtenida se añaden 400 partes de estireno conteniendo 0,14 partes de hidroquinona como inhibidor. Se lleva a cabo la polimerización - como en el ejemplo 3 obteniéndose un material resinoso, duro y transparente, con las propiedades indicadas en la Tabla III.

25

EJEMPLO 19

30

Se introducen 364 partes de etilenglicol, 89 partes de dietilenglicol, 41,5 partes de ácido hidroximetilfosfónico, 314 partes de ácido fumárico y 1550 partes de ácido HET en una vasija de reacción adecuada. Se esterifican los reactivos en atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatu

325912



1 ra elevada de 160°C hasta obtener un índice de acidez de --  
33,4. A 1000 partes del poliéster no saturado polimerizable  
obtenido se añaden 400 partes de estireno conteniendo 0,14  
partes de hidroquinona como inhibidor. Se realiza la polime  
5 rización como en el ejemplo 3 obteniéndose un material resi-  
noso duro y transparente, con las propiedades indicadas en  
la Tabla III.

EJEMPLO 20

10 Se introducen en una vasija de reacción apropiada  
943,3 partes de etilenglicol, 230,8 partes de dietilengli-  
col, 34 partes de ácido fosfórico, 766,6 partes de ácido fu  
márico y 4025,6 partes de ácido HET. Se esterifican los re-  
activos en atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura  
elevada de 160°C hasta obtener un índice de acidez de 33,5.  
15 A 5000 partes del poliéster no saturado polimerizado obte-  
nido se añaden 2000 partes de estireno conteniendo 0,70 par  
tes de hidroquinona como inhibidor. Se realiza la polimeri-  
zación como en el ejemplo 3 dando un material resinoso duro  
y transparente, con las propiedades indicadas en la Tabla  
20 III.

EJEMPLO 21

25 En una vasija de reacción apropiada, se introducen  
943,27 partes de etilenglicol, 230,75 partes de dietilengli  
col, 56,87 partes de tricloruro de fósforo, 766,57 partes  
de ácido fumárico y 4025,58 partes de ácido HET. Los reacti  
vos se esterifican en atmósfera inerte de nitrógeno a una  
temperatura elevada de 160°C hasta que se obtiene un índice  
de acidez de 32,3. A 5000 partes del poliéster no saturado  
polimerizable obtenido se añaden 2000 partes de estireno con  
30 teniendo 0,70 partes de hidroquinona como inhibidor, La po-

325912



1 limerización se realiza como en el ejemplo 3 obteniéndose un material resinoso duro y transparente, que posee las propiedades mencionadas en la Tabla III.

EJEMPLO 22

5 En una vasija de reacción apropiada, se introducen 236 partes de etilenglicol, 58 partes de dietilenglicol, 11,2 partes de ácido fosfórico (al 85%), 1006 partes de ácido HET y 192 partes de ácido fumárico. La esterificación se realiza a una temperatura elevada de 160°C en atmósfera  
10 inerte de nitrógeno hasta obtención de un índice de acidez de 34. A 1000 partes de la resina polimerizable no saturada se añaden 400 partes de estireno conteniendo 0,14 partes de hidroquinona como inhibidor. Se realiza la polimerización como en el ejemplo 3, dando un material resinoso, duro y  
15 transparente, con las propiedades indicadas en la Tabla III.

EJEMPLO 23

Se introducen 959,4 partes de etilenglicol, 234,5 partes de dietilenglicol, 756 partes de ácido fumárico, 198,3 partes de ácido bencenofosfónico y 3851,8 partes de  
20 ácido HET en una vasija de reacción apropiada. Se esterifican los reactivos en atmósfera inerte de nitrógeno y a una temperatura elevada de 160°C hasta obtener un índice de acidez de 28,2. A 3000 partes del poliéster no saturado polimerizable obtenido se añaden 1200 partes de estireno conteniendo 0,42 partes de hidroquinona como inhibidor. Se realiza  
25 la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 3 obteniéndose un material resinoso duro y transparente, con las propiedades indicadas en la Tabla III.

EJEMPLO 24

30 En una vasija de reacción apropiada, se introducen

325912 23



1 91 partes de etilenglicol, 23 partes de dietilenglicol, 74  
partes de ácido fumárico, 47 partes de oxiclорuro de fósfo-  
ro y 389 partes de ácido HET. Los reactivos se esterifican  
en atmósfera inerte de nitrógeno y a una temperatura eleva-  
5 da de 160°C hasta obtención de un índice de acidez de 36,1.  
A 100 partes del poliéster no saturado polimerizable se aña  
den 40 partes de estireno conteniendo 0,014 partes de hidro  
quinona como inhibidor. La polimerización se realiza como -  
en el ejemplo 3, lo que da un material resinoso duro y trans  
10 parente, con las propiedades indicadas en la Tabla III.

EJEMPLO 25

Se introducen en una vasija de reacción adecuada  
91 partes de etilenglicol, 23 partes de dietilenglicol, 74  
partes de ácido fumárico, 64,5 partes de pentacloruro de -  
15 fósforo y 389 partes de ácido HET. Se esterifican los reac  
tivos en atmósfera inerte de nitrógeno y a una temperatura  
elevada de 160°C, hasta que se obtiene un índice de acidez  
de 35,5. A 100 partes del poliéster no saturado polimeriza-  
ble se añaden 40 partes de estireno conteniendo 0,014 par--  
20 tes de hidroquinona como inhibidor. La polimerización se re  
aliza de la forma descrita en el ejemplo 3, obteniéndose un  
material resinoso duro y transparente con las propiedades  
indicadas en la Tabla III.

25

30

-----  
--  
--  
--  
--  
--  
-----

325912

TABLA III

Fósforo procedente de la porción poliestéer de la resina

Ejemplo ng	Compuesto que contiene el fósforo	Contenido en cloro antes y después de la estirenación.		Contenido en fósforo antes y después de la estirenación.		Velocidad de combus- tión en pulgadas/mi- nuto (cm/minuto) se- gún ASTM D 757-49.
		Antes	Después	Antes	Después	
12		40,4	28,9	-	-	0,19 (0,48)
17	Oxido de tri-metilolfosfina	40,0	28,0	2,1	1,5	-
18	Acido bis-hidroxi-metano fosfónico	39,3	28,1	1,0	0,72	-
19	Acido hidroxi-metilfosfónico	45,8	32,7	0,54	0,39	0,10 (0,25)
20	Acido fosforoso	40,5	28,9	0,24	0,17	0,10 (0,25)
21	Tricloruro de fósforo	40,6	29,0	0,24	0,17	0,12 (0,30)
22	Acido fosfórico	37,7	26,9	0,21	0,15	0,12 (0,30)
23	Acido benceno-fosfónico	39,0	27,9	0,72	0,51	0,12 (0,30)
24	Oxocloruro de fósforo	39,6	28,3	1,8	1,3	-
25	Pentacloruro de fósforo	41,9	29,9	1,7	1,2	-



1

5

10

15

20

25

30

325912 23



1

El estudio de la Tabla III demuestra que la resistencia a la ignición de las resinas de la presente invención puede mejorarse en el mismo grado cuando el fósforo - químicamente combinado de la resina copolimerizada final - deriva de la porción poliéster de la resina. Por ejemplo - la velocidad de combustión es aproximadamente justo la mitad (0,19 a 0,10 pulgadas por minuto - 0,48 a 0,25 cm/minuto), cuando se utiliza ácido hidroximetilfosfónico o ácido fosforoso, obteniéndose mejoras ligeramente menos importantes cuando se emplean los restantes compuestos fosforados indicados.

5

10

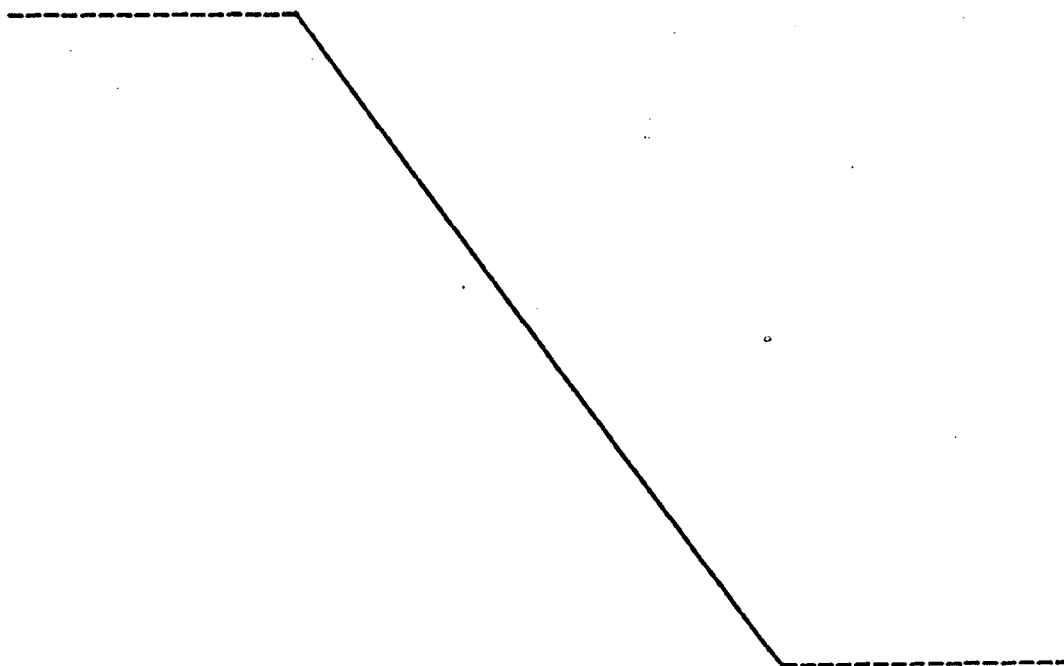
15

Los ejemplos siguientes indicados en la Tabla IV muestran como cambian diversas propiedades cuando la proporción de estireno en las resinas copolimerizadas finales de la presente solicitud varía. La resina tipo A es semejante a la del ejemplo 12. Estas composiciones resinosas - son estirenadas y polimerizadas en la forma descrita anteriormente.

20

25

30



325912

- 31 -

23

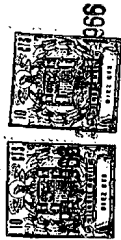


TABLA IV

Ejemplo nº	Resina tipo	Compuesto fosfo- rado añadido a - los reactivos de esterificación		% de fósforo añ- tes y después de la estirena- ción		Estireno en partes por 100 de resina	Indice de acidez	ASTM D 757-49	% de cloro añ- tes y después de la estire- nación		Viscosidad en poises a 25°C
		Antes	Después	Antes	Después						
26	A	Acido fosforoso	0,20	0,14	40	35,5	0,10 (0,25)	40	28,6	25,7	
27	A	"	0,20	0,13	50	35,5	0,11 (0,27)	40	26,6	7,4	
28	A	"	0,20	0,13	55	35,5	0,10 (0,25)	40	25,8	-	
29	A	"	0,20	0,12	60	35,5	0,11 (0,27)	40	25,0	1,3	

1

5

10

15

20

25

30

325912

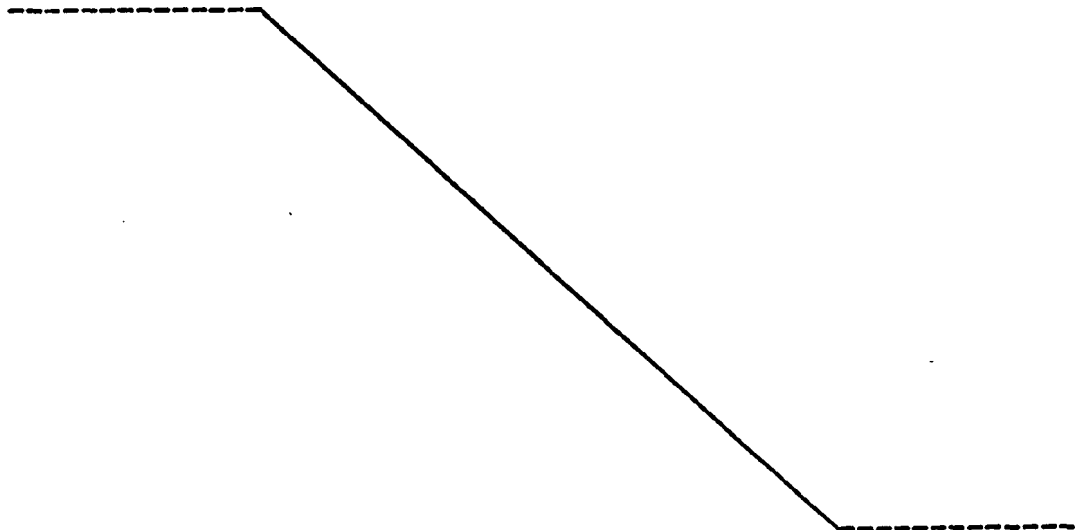
23 h



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

La Tabla demuestra que cuando se añade estireno, antes de la polimerización, la viscosidad se reduce casi 20 veces sin sufrir pérdida de la resistencia a la ignición. Esto es importante porque en numerosos procesos comerciales son necesarias composiciones resinosas de baja viscosidad. La Tabla demuestra también que, aunque el contenido en cloro de las resinas copolimerizadas finales sea disminuido - por las cantidades crecientes de estireno, la resistencia a la ignición de las resinas no es desfavorablemente influida. Por el contrario, el mismo tipo A de resina sin incorporación de fósforo, da velocidades de combustión de 0,19, - 0,21, 0,22 y 0,23 pulgadas/minuto (0,48, 0,53, 0,56, 0,58 cm/minuto), respectivamente, en los ejemplos 26, 27, 28 y 29.

Las composiciones resinosas de poliéster siguientes, mencionadas en la Tabla V son semejantes a las descritas previamente y también pueden presentar mejores propiedades de resistencia a la ignición por la adición de fósforo por medio de una cualquiera de las sustancias fosforadas previamente citadas.



325912

- 33 -

2

33 TABLA V

Ejemplo no	Etilen- glicol	Dietilen- glicol	Anhídrido maleico	Producto de adición de hexahalociclopentadieno y un dienófilo distinto del anhídrido HET o del ácido HET.	Partes
30	6,2	10,6	9,8	Producto de adición de hexahalociclopentadieno y ácido fumárico	28,9
31	-	-	-	Material colado del ejemplo 4	24,2
32	16,7	28,6	26,4	+ 1,4,5,6,7,7-hexaclorobis(ciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxilato de dialilo (producto de adición de hexaclorociclopentadieno y anhídrido maleico diesterificado con alcohol alílico)	9,7
33	16,6	28,4	26,4	Anhídrido 1,4,5,6,7,7-hexa-oro-2-metilbicyclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico (producto de adición de hexahalociclopentadieno y anhídrido citracónico)	105,4
34	-	-	24,5	Ester monometílico del ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobicyclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico (producto de adición de hexahalociclopentadieno y anhídrido maleico semisterificado con metanol)	114,4
35	5,2	8,9	8,3	3-(1,4,5,6,7,7-hexaclorobicyclo-(2,2,1)-5-hepteno-2-il)-metoxi-1,2-propenodiol (producto de adición de hexahalociclopentadieno y alfa-alilgliceroléter)	101,3
36	13,2	22,4	17,4	Acido 1,4,5,6-tetracloro-7,7-difluorbicyclo-(2,2,1)-hepteno-2,3-dicarboxílico (producto de adición de 1,2,3,5-tetracloro-5,5-difluorciclopentadieno y anhídrido maleico)	30
37	-	-	24,5	Anhídrido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobicyclo-(2,2,1)-5-hepteno-2-acético-2-carboxílico (producto de adición del hexahalociclopentadieno y anhídrido itacónico)	108
38	13,2	22,4	17,4	2-3-dimetilol-1,4,5,6,7,7-hexaclorobicyclo-(2,2,1)-5-hepteno-(producto de adición de hexahalociclopentadieno y 2-buteno-1,4-diol)	90,2
				Anhídrido 1,4,5,6,7,7-hexa-oro-2-clorobicyclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico (producto de adición de hexahalociclopentadieno y anhídrido cloromaleico)	110

30

325912 28



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Los siguientes ejemplos 39 a 44 se dan con el fin de demostrar que, cuando se procede según la invención, el fósforo se combina químicamente con la resina polimerizada, Los ejemplos 39, 40, 41 y 42 demuestran que cuando se incorporan a la resina de poliéster por los procedimientos descritos fosfato de trietilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo o fosfato de tributilo, estos compuestos no se combinan químicamente con la resina polimerizada final, sino que simplemente se combinan físicamente a la composición resinosa como aditivos, porque en todos los casos las temperaturas de deformación en caliente de las resinas polimerizadas finales formadas son desfavorablemente influidas. La comparación de las temperaturas de deformación en caliente de estos ejemplos con la temperatura de deformación en caliente del producto de la presente invención, dado en el ejemplo 43, establecido de forma que se puedan hacer comparaciones específicas, y de las resinas que no contienen fósforo, dadas en el ejemplo 44 que es realizado por razones de control, demuestra que las resinas polimerizadas de la presente memoria tienen el fósforo químicamente combinado con ellas, lo que se pone en evidencia por su elevada temperatura de deformación en caliente.

EJEMPLO 39

Se prepara una resina utilizando la siguiente proporción de materias:

Acido HET 633,1 partes, ácido fumárico 128,1 partes, etilenglicol 148,3 partes, dietilenglicol 36,2 partes, fosfato de trietilo 60,0 partes. Se introduce esta mezcla en una vasija de reacción de un litro con admisión de nitrógeno hasta el fondo de la vasija, un agitador, un termo

325912

23



1 metro y un sistema para destilar el agua de esterificación.  
Se calienta la muestra, agitando y haciendo pasar nitrógeno  
a través de la misma, a una temperatura de 160°C, hasta que  
se obtiene un índice de acidez de 32,5. Se vierte esta mez-  
5 cla en bandejas y se disuelven 100 partes de la misma en 40  
partes de estireno. Se mezclan 100 partes de la solución es-  
tirénica de la resina con 2 partes de Luperco ATC, mezcla de  
50 partes de fosfato de tricresilo y 50 partes de peróxido  
de benzoilo. Se cuela la mezcla en un tubo y se calienta en  
10 baño maría a 50°C durante 24 horas, y después se calienta -  
durante 24 horas más a 120°C. Una muestra de esta pieza co-  
lada se corta entonces en probetas para la determinación de  
la deformación en caliente. La temperatura de deformación -  
en caliente de esta resina es de 89°C.

15 EJEMPLO 40

Se prepara una resina haciendo reaccionar 633,1  
partes de ácido HET, 128,1 partes de ácido fumárico, 148,3  
partes de etilenglicol y 36,2 partes de dietilenglicol. Se  
introducen estas sustancias en una vasija de reacción de 1  
20 litro provista de una entrada de nitrógeno, un agitador, un  
termómetro y un sistema para destilar el agua de esterifi-  
cación. La reacción se efectúa a 160°C agitando y haciendo  
pasar nitrógeno a través de la mezcla. Cuando se alcanza -  
un índice de acidez de 34, se vierte la resina en una bande-  
25 ja y se deja enfriar. A 100 partes de esta resina se añade  
40 partes de estireno y se agita hasta disolución completa.  
A 100 partes de esta resina estirenada se añaden entonces  
10 partes de fosfato de tricresilo. Se cataliza esta mez-  
cla mediante la adición de 2 partes de Luperco ATC, mezcla  
30 de 50 partes de fosfato de tricresilo y 50 partes de peróxi

325912

- 36 -

23



1 do de benzoilo. La resina adicionada de catalizador se vier-  
te en un tubo y se endurece a 50°C en baño maría durante 24  
horas, después se endurece durante otras 24 horas a 120°C.  
Se determina entonces la deformación en caliente y se obser-  
5 va que es de 83°C.

#### EJEMPLO 41

La composición de resina estirenada del ejemplo 40  
se utiliza igualmente en este ejemplo 41. A 100 partes de -  
esta composición resinosa estirenada se añaden 10 partes -  
10 de fosfato de trifenilo. La adición del catalizador y el en-  
durecimiento de esta resina se realizan en la misma forma -  
que en el ejemplo 40. En este caso, la temperatura de defor-  
mación en caliente resulta ser de 83°C. El fosfato de trife-  
nilo y el fosfato de tricresilo son bien conocidos en este  
15 dominio como aditivos ignífugos para resinas y materias plás-  
tivas. Igualmente es bien sabido que ejercen una acción plás-  
tificante y que disminuyen la temperatura de deformación en  
caliente de los productos termoendurecidos rígidos a los --  
que han sido adicionados.

#### EJEMPLO 42

20 Se introducen 803,4 g. de ácido HET, 162,6 g. de -  
ácido fumárico, 169,6 g. de etilenglicol, 40,0 g. de dieti-  
lenglicol y 39,9 g. de fosfato de tributilo en una vasija -  
de reacción de 1 litro provista de un dispositivo de intro-  
25 ducción de nitrógeno hasta el fondo de la mezcla reaccionan-  
te, un agitador, un termómetro y un conducto de salida para  
la destilación del agua de esterificación. Se calienta la  
vasija de reacción agitando y haciendo pasar nitrógeno has-  
ta una temperatura de 160°C, hasta la obtención de un índice  
30 de acidez de 43. Entonces se cuela el contenido en bandejas.

325912

- 37 -

23



1 Se disuelven 100 partes de esta resina base en 40 partes de  
estireno. Se determina el alcohol butílico en el agua de es-  
terificación de esta reacción. Se comprueba que por destila-  
ción han abandonado la mezcla de reacción 0,5 g. de alcohol  
5 butílico. Si hubiera tenido lugar una esterificación comple-  
ta con el fosfato de tributilo, se hubieran recogido en el  
destilado 66,7 g. de alcohol butílico en total. El hecho de  
que el alcohol no pase al destilado indica que el fosfato -  
de tributilo ha reaccionado muy poco o nada. Se catalizan  
10 100 g. de la composición resinosa estirenada de este ejem-  
plo con 2 partes de Luperco ATC, mezcla de 50 partes de fos-  
fato de tricresilo y 50 partes de peróxido de benzoilo. Es-  
ta resina adicionada de catalizador se cuele en tubos y se  
endurece a 50°C en baño maría durante 24 horas y después se  
15 endurece durante otras 24 horas a 120°C en estufa. Se deter-  
mina la temperatura de deformación en caliente de una mez-  
cla de este material colado y se observa que es de 89°C.

#### EJEMPLO 43

20 Se prepara una resina utilizando las siguientes -  
proporciones de sustancias:

Acido HET 633,1 partes, ácido fumárico 128,1 par-  
tes, etilenglicol 162,6 partes, dietilenglicol 36,2 partes  
y ácido fosforoso 18,9 partes. Se introduce esta mezcla en  
una vasija de reacción de 1 litro provista de un dispositi-  
25 vo de introducción de nitrógeno hasta el fondo de la vasi-  
ja, un agitador, un termómetro y un sistema para destilar  
el agua de esterificación. Se calienta la mezcla agitando  
y haciendo pasar nitrógeno a través de la misma, a la tem-  
peratura de 160°C hasta obtención de un índice de acidez  
30 de 32,5. Se vierte esta mezcla en bandejas y se disuelven -



1 100 partes en 40 partes de estireno. Se mezclan 100 partes  
de la solución estirénica de resina con 2 partes de Luperco  
ATC, mezcla de 50 partes de fosfato de tricresilo y 50 par-  
tes de peróxido de benzoilo. Se cuele el producto en un tubo  
5 y se calienta en baño maría a 50°C durante 24 horas y des-  
pués durante otras 24 horas a 120°C. Una muestra de este --  
producto colado se corta a continuación en probetas para la  
determinación de la deformación en caliente. La temperatura  
de deformación en caliente de esta resina es de 105°C.

#### 10 EJEMPLO 44

Se prepara una resina utilizando las proporciones  
siguientes de sustancias:

Acido HET 633,1 partes, ácido fumárico 128,1 par-  
tes, etilenglicol 148,3 partes y dietilenglicol 36,2 partes.  
15 Se introduce la mezcla en una vasija de reacción de 1 litro  
provisto de un dispositivo de introducción de nitrógeno -  
hasta el fondo de la vasija, un agitador, un termómetro y  
un sistema para destilar el agua de esterificación. Se ca-  
lienta la vasija a una temperatura de 160°C hasta obtener  
20 un índice de acidez de 34. Entonces se vierte la mezcla en  
bandejas y se deja enfriar. Se disuelven 100 partes de esta  
resina base en 40 partes de estireno. Se mezclan 100 partes  
de la solución estirénica con 2 partes de Luperco ATC, mez-  
cla de 50 partes de fosfato de tricresilo y 50 partes de -  
25 peróxido de benzoilo. La resina adicionada de catalizador  
se cuele en tubos y se endurece a 50°C en baño maría duran-  
te 24 horas y después a 120°C durante otras 24 horas. A par-  
tir de este producto colado se cortan muestras para la defor-  
mación en caliente. La temperatura de deformación en calien-  
30 te de esta resina es de 105°C.



29 ABR

1 No solamente los resultados de la temperatura de  
deformación en caliente son desfavorablemente influidos cuan  
do se añaden sustancias que contienen fósforo no reactivo,  
incluso en pequeñas cantidades sino que igualmente son per-  
5 judicados cuando sustancias fosforadas con una aptitud limi  
tada para entrar en combinación química con la resina, son  
utilizadas en exceso sobre la cantidad que puede combinarse.  
Esto se deduce de la Tabla I, que indica los resultados ob-  
tenidos para las temperaturas de deformación en caliente --  
10 cuando se varía la cantidad de fósforo añadido (procedente  
del propenilfosfonato de di-(cloropropilo)). En los ejemplos  
donde se ha llegado cerca del límite máximo de fósforo com-  
binado químicamente, los resultados de la temperatura de de  
formación en caliente indican una mejora con relación a las  
15 resinas a las que no se ha incorporado fósforo o, por lo me-  
nos, son aproximadamente tan buenos como los de las resinas  
sin fósforo incorporado, mientras que en el ejemplo en el -  
que se ha sobrepasado el límite de fósforo combinado quími-  
camente, el propenilfosfonato de di-(cloropropilo) funciona  
20 entonces como plastificante y el valor de la temperatura de  
deformación en caliente disminuye considerablemente.

Las técnicas de tratamiento y las reacciones quími-  
cas descritas aquí para producir los constituyentes neces-  
rios que deben utilizarse en la preparación de las composi-  
25 ciones de la presente invención, están sujetas a diversas  
modificaciones y las proporciones de los constituyentes pue-  
den modificarse sin apartarse del alcance de la presente in-  
vención.

La temperatura a la cual se realiza la reacción en  
30 tre los alcoholes polihídricos y los ácidos polibásicos es

325912

23



1 de 100 a 200°C, aunque se pueden utilizar temperaturas más elevadas o más bajas; es conveniente utilizar preferentemente una temperatura de unos 150 a unos 180°C.

5 En una realización preferida se hace pasar un gas inerte como el nitrógeno a través de la mezcla para acelerar la reacción y para obtener un buen color del producto. El progreso de la reacción se sigue midiendo la cantidad de agua desprendida. La viscosidad de la resina, el índice de acidez o por cualquier otro método conocido corrientemente  
10 en este campo. El grado de la reacción dependerá de un cierto número de factores, por ejemplo de la viscosidad deseada el punto de fusión, la duración de la reacción, etc.

Se pueden añadir a la mezcla reaccionante catalizadores de la esterificación tales como el ácido p-toluensulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido beta-naftaleno-sulfónico, etc., o aminas como la piridina, trietilamina, quino-  
15 leina, etc.

La proporción de alcohol polihídrico se regula -- aproximadamente por la proporción molar total de los ácidos en la mezcla de reacción de esterificación. En la preparación de ciertas composiciones de la presente solicitud, se prefiere hacer reaccionar los alcoholes polihídricos y los ácidos polibásicos en proporciones aproximadamente equimoleculares; no obstante los ácidos o los alcoholes pueden en-  
20 contrarse en gran exceso si se desea formar una resina de poliéster de bajo peso molecular.

Se puede añadir un agente de terminación de cadenas en una proporción pequeña según el peso molecular que se desee para la cadena de poliéster lineal no saturado, -  
25 para detener rápidamente el crecimiento de la cadena de po-  
30

325912

23



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

liéster no saturado durante la reacción de esterificación y cuando se llega a las proximidades del índice de acidez deseado, o para reducir el número de grupos carboxilo o hidroxilo libres, o para introducir un residuo hidrocarbonado terminal. Entre los compuestos que se pueden utilizar como agentes de terminación de cadenas durante la reacción de esterificación, con producción de una cadena de poliéster no saturada, se encuentran una gran variedad de alcoholes monohídricos, tales como los alcoholes butílicos, hexílicos, octílico, dodecílico, bencílico, tetrahidrofurfurílico, etc. o ácidos monobásicos como el ácido acético, propiónico, butírico, etilhexoico, benzoico, etc.

La disolución o mezcla del poliéster no saturado y el agente olefínico de reticulación se realiza preferentemente cuando el poliéster no saturado está todavía caliente, facilitando así una disolución rápida. O bien, se puede enfriar el poliéster no saturado y almacenarlo; en el momento de la mezcla, se vuelve a calentar para facilitar la disolución en la olefina, que igualmente puede estar caliente. Naturalmente se puede realizar la disolución en frío, especialmente si existe alguna posibilidad de explosión en la manipulación del agente de reticulación olefínico caliente o si la polimerización del agente de reticulación olefínico no puede evitarse cuando éste se calienta a temperaturas elevadas, a pesar de la presencia de inhibidores con este fin.

La proporción de agente de reticulación olefínico con respecto al poliéster no saturado, puede variar dentro de los límites máximos de cada uno sin apartarse del alcance de la presente invención, con objeto de producir la so-

-42- 325912

23



1      lución o mezcla de esta invención que puede ser endurecida  
para dar una resina de poliéster insoluble e infusible. Por  
ejemplo, solamente es necesaria una pequeña proporción del  
5      agente de reticulación olefínico cuando la proporción de en-  
laces olefínicos reticulables reactivos en el poliéster no  
saturado es muy pequeña; también se puede emplear una propor-  
ción todavía más pequeña de agente olefínico de reticulación  
cuando se desea que solamente reaccione una parte del total  
de los enlaces no saturados de este poliéster en la reacción  
10      de reticulación. Por otra parte, se puede utilizar una pro-  
porción mayor del agente olefínico de reticulación con res-  
pecto al poliéster no saturado cuando la proporción de en-  
laces olefínicos reticulables reactivos en el poliéster no  
saturado es elevada y será necesaria una proporción todavía  
15      mayor de agente olefínico de reticulación si se desea hacer  
reaccionar una proporción mayor del total de los enlaces no  
saturados del poliéster en la reacción de reticulación.

En general, la concentración de poliéster no satu-  
rado en el agente olefínico de reticulación puede variar -  
20      entre el 10 y el 90% aproximadamente. En ciertas fórmulas -  
con objeto de acentuar un determinado número de propiedades  
deseables en la resina de poliéster obtenida, es preferible  
emplear entre el 15 y el 45% aproximadamente de agente ole-  
fínico de reticulación, por ejemplo estireno, cuando el po-  
25      liéster no saturado es semejante al preparado en el ejemplo  
1; no obstante, debe entenderse que esta concentración pre-  
ferida es una variante que puede ser impuesta por las pro-  
piedades particulares de las sustancias empleadas y las --  
propiedades particulares deseadas en la resina de poliés-  
30      ter obtenida.

325912 23



1           Para evitar la polimerización prematura, se pueden  
añadir inhibidores de la polimerización, generalmente a ra-  
zón de 0,001 a 1% de la composición. Entre los inhibidores -  
que se pueden utilizar ventajosamente para impedir la poli-  
5           merización prematura de la mezcla de poliéster no saturado  
y agentes olefínicos de reticulación, particularmente si la  
mezcla debe ser almacenada o transportada al mercado antes  
de su endurecimiento, están las sustancias tales como hidro-  
quinona, benzoquinona, p-terc-butilcatecol, p-fenilendiami-  
10          na, trinitrobenceno, ácido pícrico, etc.

          Para efectuar la solidificación o endurecimiento,  
se añaden preferentemente catalizadores de la polimerización  
a la mezcla de poliéster no saturado y agente olefínico de  
reticulación. Se ha encontrado que son satisfactorios los -  
15          catalizadores como el peróxido de benzoilo, peróxido de ace-  
tilo, peróxido de laurilo, peróxido de metiletilcetona, hi-  
droperóxido de cumeno, etc. Estos catalizadores se utilizan  
en la proporción de 0,01 a 10%, según la eficacia de su ac-  
ción y según que haya presentes o no sustancias que inhiban  
20          la polimerización en la mezcla a reticular. La reacción de  
polimerización puede también ser acelerada efectuándola en  
presencia de promotores tales como metales o sales metáli-  
cas: maleato de cobalto, naftenato de cobalto, etc. o aminas  
tales como las dibutilaminas, o mercaptano como el dodecil-  
25          mercaptano, etc. Estas sustancias se utilizan en proporcio-  
nes similares o menores que las mencionadas para los cata-  
lizadores.

          Las condiciones de polimerización para la realiza-  
ción de la reacción de reticulación entre los poliésteres  
30          no saturados de la presente memoria y el agente olefínico -

325912

23



1 de reticulación pueden ser elegidas entre una amplia varie-  
dad de técnicas, las cuales, no obstante, comprenden gene-  
ralmente la aplicación de calor o de luz. Aunque la presión  
5 no sea una condición requerida para efectuar la polimeriza-  
ción de las mezclas polimerizables consideradas en el pre-  
sente invento, lo que constituye una ventaja importante con  
relación a las otras resinas insolubles e infusibles conoci-  
das hasta ahora, a veces es conveniente emplearla, particu-  
larmente cuando se desea fabricar laminados de un perfil pre-  
10 formado. Las presiones adecuadas para esta aplicación son  
relativamente bajas en comparación con las requeridas para  
el moldeo ó la-minado de otros tipos de resinas distintos de  
las consideradas aquí; pueden ser del orden de las obtenidas  
en el prensado de placas de vidrio formadas por un velo de  
15 fibras de vidrio o laminado impregnado de resina de poliés-  
ter emparedado entre las placas.

La temperatura a la cual se realiza la polimeriza-  
ción depende de una gran variedad de factores, particular-  
mente del punto de ebullición del agente olefínico de reti-  
culación y de las características exotérmicas de la mezcla  
20 de polimerización. Se elige una temperatura que de una velo-  
cidad de reacción adecuada pero sin producir una volatiliza-  
ción excesiva, y en el caso de la fabricación de piezas co-  
ladas muy gruesas, sin que se forme un producto agrietado,  
25 con fisuras, etc.

Se pueden utilizar diversos hexahalociclopentadie-  
nos en la preparación de las composiciones de la presente  
invención, por ejemplo los ciclopentadienos sustituidos con  
cloro, bromo y fluor, en los cuales todos los átomos de hi-  
30 drógeno están sustituidos por uno o varios de los halógenos



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

citados. Aunque el hexaclociclopentadieno sea hoy el hexahalociclopentadieno más fácilmente asequible, se ha encontrado que los compuestos perhalogenados mixtos son interesantes en la preparación de los productos de adición Diels-Alder que pueden ser combinados químicamente en las composiciones de poliéster no saturado del presente invento.

De hecho, el hexaclorociclopentadieno en el cual se han sustituido 1 ó 2 átomos de cloro por bromo parece comunicar un grado todavía mayor de retraso de la ignición a las resinas de poliéster. Las resinas de poliéster preparadas a partir de un hexahalociclopentadieno, en el cual una cierta parte del cloro del hexaclorociclopentadieno ha sido sustituido por átomos de fluor, son materiales extraordinariamente interesantes que poseen una mayor resistencia al calor y mejores propiedades de envejecimiento. Todo lo que antecede se observa tanto si el hexahalociclopentadieno se utiliza como materia prima en la preparación del poliéster lineal copolimerizable, como si se utiliza en la del agente de reticulación no saturado.

Los compuestos utilizables en la preparación de los productos de adición de los hexahalociclopentadienos son dienófilos que poseen varios grupos esterificables. Estos grupos funcionales capaces de esterificación que desempeñan un papel aquí, se encuentran en los compuestos como los ácidos, anhídridos, haluros de ácidos, alcoholes, y ésteres sustituidos o no, como se ha ilustrado anteriormente.

El radical hexahalociclopentadieno puede ser combinado en la unidad ácido policarboxílico de la cadena de poliéster no saturada de diversas formas, por ejemplo efectuando la reacción de Diels-Alder del hexahalociclopenta--

325912

23



1 dieno con ácidos policarboxílicos no saturados tales como  
el ácido maleico o fumárico, ácidos maleicos o fumáricos -  
sustituídos como el ácido citracónico, cloromaleico, mesa-  
cónico y pirocincónico, los ácidos acetilendicarboxílicos  
5 y también los anhídridos o ácidos succínicos de sustitución  
etílica, como el ácido aconítico e itacónico, etc. En lugar  
de emplear los ácidos o anhídridos policarboxílicos en la -  
reacción de Diels-Alder, se pueden utilizar productos de -  
adición del hexahalociclopentadieno con sustancias que pro-  
10 duzcan una cadena de poliéster equivalente por reacción con  
un alcohol polihídrico, por ejemplo se podrán emplear cloru-  
ros de ácidos, ésteres de estos ácidos o anhídridos. Un ejem-  
plo típico es la reacción Diels-Alder del hexaclorociclopent-  
tadieno con el cloruro de fumarilo para producir el cloruro  
15 de 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicar-  
bonilo, seguida de la esterificación de este compuesto con  
el etilenglicol y el anhídrido maleico para producir el po-  
liéster no saturado. En lugar del cloruro de ácido, se pue-  
den emplear diésteres tales como el maleato de dimetilo.

20 El radical hexahalociclopentadieno puede combinar-  
se en la unidad alcohol polihídrico de la cadena de poliés-  
ter no saturado de diversas formas, por ejemplo realizando  
la reacción Diels-Alder del hexahalociclopentadieno con al-  
coholes polihídricos no saturados, como el butenodiol o el  
25 pentenodiol, etc. Otros compuestos adecuados son los ésteres  
o ésteres derivados de alcoholes polihídricos que contengan  
por lo menos 3 grupos hidroxilo, de los cuales 1 es esterifi-  
cado o eterificado con un ácido o un alcohol no saturado  
que reaccione con el hexahalociclopentadieno en la síntesis  
30 diénica. Por ejemplo, se pueden utilizar alil o vinilglice

325912 23



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

rol éteres, alil o vinilpentaeritritol éteres y ésteres de ácidos no saturados de glicerol o pentaeritritol, etc., como sus ésteres acrílicos o metacrílicos. En lugar de emplear un alcohol polihídrico en la reacción de Diels-Alder, se pueden también utilizar productos de adición de los hexahalociclopentadienos con sustancias que produzcan una cadena de poliéster no saturada equivalente por reacción con un ácido policarboxílico; por ejemplo se pueden utilizar ésteres de los alcoholes.

Las cadenas de poliéster no saturadas producidas realizando la reacción Diels-Alder del hexahalociclopentadieno con un ácido policarboxílico o un alcohol polihídrico no saturado, seguida de la esterificación del producto así obtenido con un alcohol o ácido polifuncional, pueden hacerse copolimerizables combinando químicamente con tales cadenas de poliéster un constituyente químico no saturado y reactivo que conserve su insaturación activa después de su combinación química en la cadena de poliéster. Entre las sustancias que pueden utilizarse ventajosamente con este objeto, están los ácidos policarboxílicos no saturados tales como el ácido maleico, fumárico, citracónico, itacónico acetilendicarboxílico, sus ésteres y derivados sustituidos con halógenos, etc.; los alcoholes polihídricos no saturados, tales como el butenodiol, pentenodiol, etc., y también los hidroxieéters no saturados como los alil o vinilglicerol éteres, los alil o vinilpentaeritritol éteres, etc., y aún otros compuestos químicos que contengan un enlace etilénico o acetilénico que no se vuelvan inactivos en la cadena polimérica por su combinación química en la cadena de poliéster con otros grupos funcionales, produciendo así los éste





1 ejemplo, se pueden utilizar los productos de reacción del -  
hexaclorociclopentadieno con isopreno o butadieno, que con-  
serva un enlace no saturado reactivo, directamente como --  
agente de reticulación sin ninguna otra reacción. De lo que  
5 antecede se deducirán otros métodos de preparación de agen-  
tes de reticulación no saturados en los que se utilizan re-  
acciones típicas conocidas en este dominio. Además se pue--  
den emplear sustancias como el cianurato de trialilo para -  
mejorar la resistencia al calor; igualmente presentan inte-  
10 rés el divinilbenceno, monocloroestireno, dicloroestireno,  
ftalato de dialilo, maleato de dialilo y otros derivados si-  
milares mono o polivinílicos o mono o polialfílicos.

De la lectura de los ejemplos anteriores y de la -  
exposición que precede, se deduce que los constituyentes quí-  
15 micos particulares elegidos y sus proporciones relativas pue-  
den modificarse dentro de amplios límites para producir una  
gran variedad de composiciones que entran dentro del alcance  
de la invención. Se señalará que se pueden introducir modi-  
ficaciones para acentuar cualquier propiedad dada o combina-  
20 ción de propiedades deseada. Por ejemplo, se puede variar la  
dureza de la resina de poliéster final utilizando un alcohol  
polihídrico y ácidos de cadena corta o alcoholes polihídri-  
cos y ácidos de cadena larga; la viscosidad de la mezcla --  
que comprende el poliéster no saturado y el agente olefíni-  
25 co de reticulación se puede variar alterando la relación de  
poliéster no saturado a agente de reticulación olefínico; -  
las características de endurecimiento de estas mezclas se -  
pueden variar cambiando la naturaleza y las proporciones del  
catalizador de polimerización empleado. Con objeto de aumen-  
30 tar a la vez el retraso de la ignición y la resistencia al

325912 23



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

calor, es preferible que el contenido en hexaclorociclopentadieno no represente menos del 7% en peso de la composición resinosa de poliéster; el límite superior del contenido en hexaclorociclopentadieno está dictado generalmente por los límites prácticos determinados por la concentración mínima necesaria de glicoles y ácidos dibásicos no saturados, que no sean productos de adición del hexahalociclopentadieno, y de olefinas para dar compuestos resinosos susceptibles de ser endurecidos; este límite superior es del 60% aproximadamente. Se puede acentuar el retraso de la ignición añadiendo al poliéster no saturado, que contiene el constituyente hexaclorociclopentadieno, un agente de reticulación que contenga igualmente el constituyente retardante de la ignición obtenido a partir del hexaclorociclopentadieno y en combinación química con él. Igualmente se puede aumentar el retraso de la ignición esterificando un ácido policarboxílico y un alcohol polihídrico que contengan ambos el constituyente retardante de la ignición a base de hexahalociclopentadieno del presente invento, y reticulando este producto con un agente de reticulación resistente a la ignición. Todavía se puede acentuar más esta propiedad incorporando fósforo químicamente, siguiendo los diversos métodos descritos anteriormente en esta memoria.

Las propiedades de las composiciones del presente invento pueden ser modificadas considerablemente incorporando agentes modificantes antes, durante o después de una cualquiera de las fases operatorias. Por ejemplo en lugar de producir artículos comerciales, a partir de las composiciones del presente invento, en forma de piezas coladas o laminadas como se ha descrito anteriormente, se puede fabri

325912

23



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

car un artículo de tipo espumoso mediante la incorporación de un pequeño porcentaje de un agente espumante tal como el bicarbonato sódico a la solución del poliéster no saturado disuelto en la mono-olefina y efectuando a continuación la copolimerización en presencia de un catalizador y de calor para producir el artículo espumoso. Pueden obtenerse fórmulas adecuadas para la fabricación de artículos moldeados a base de las composiciones del presente invento mezclando en la mezcla de poliéster lineal no saturado y agente olefínico de reticulación una carga inerte tal como trozos de fibras de vidrio cortadas, tejido macerado, fibras de amianto, mica, etc., que sirven como medio fibroso reforzante, e incorporando un bajo porcentaje de un lubricante para moldeo, de catalizador y/o de promotor.

También se puede preparar una variedad infinita de productos a partir de las composiciones del presente invento, copolimerizando las sustancias de poliéster lineal no saturado obtenidas de acuerdo con esta memoria, como en el ejemplo 1, con un agente de reticulación mono-olefínico en presencia de otro poliéster lineal copolimerizable con una estructura diferente a la producida en el presente invento. Por ejemplo, disolviendo 23,1 partes del producto del ejemplo 1 y 4,3 partes de una resina de poliéster comercial no clorada disuelta en estireno, resina especialmente concebida para comunicar flexibilidad, denominada Paraflex P-13 (fabricada por Rohm and Haas Company, Filadelfia Pennsylvania), y 2,3 partes en peso de estireno, y efectuando la copolimerización de la mezcla con un catalizador, se obtiene un material con mayor flexibilidad y propiedades diferentes a las de los otros materiales producidos anteriormente. De-

325912



1

be entenderse que se considera la incorporación de colorantes, pigmentos, plastificantes, lubricantes y otros agentes modificadores diversos en ciertas fórmulas para producir composiciones que entran dentro del alcance de esta invención, considerando esta incorporación la obtención o la -- acentuación de una propiedad dada.

En resumen, la Patente de Introducción que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10

1. Un procedimiento de preparación de una mezcla polimerizable constituida por A, una resina de poliéster lineal polimerizable constituida por un ácido policarboxílico y un alcohol polihídrico, poseyendo esta resina una insaturación copolimerizable; y B, un compuesto polimerizable conteniendo una insaturación alifática carbono-carbono, conteniendo un constituyente (I) de esta mezcla un compuesto químicamente combinado que es un producto de adición, por reacción química, de un hexahalociclopentadieno, en el cual el halógeno está seleccionado entre el grupo formado por cloro, bromo, fluor y sus mezclas, con un dienófilo con varios grupos funcionales capaces de esterificación, y conteniendo un constituyente (II) de esta mezcla un compuesto de fósforo siendo combinados químicamente tanto el producto de adición de (I) y el fósforo de (II) en la resina polimerizada cuando -- esta mezcla polimerizable se copolimeriza, estando caracterizado dicho procedimiento porque presenta las particularidades siguientes, tomadas por separado o formando las diversas combinaciones posibles:

15

20

25

a. El hexahalociclopentadieno es hexaclorociclopentadieno;

30

325912 81



1

b. Se añade un inhibidor de polimerización;

c. La composición se polimeriza dando una composición resinosa insoluble e infusible;

d. La composición se mezcla con una carga inerte y se polimeriza dando una composición resinosa insoluble e in fusible;

e. La composición tiene por lo menos el 7% en peso de contenido en halógeno con respecto a la mezcla total, en la cual el fósforo químicamente combinado se encuentra pre sente en una proporción comprendida entre el 0,05 y el 10% en peso de mezcla total;

f. El constituyente (I) está contenido en la porción ácida de A;

g. El constituyente (I) está contenido en la porción alcohólica de A:

h. El producto de adición es el producto de adición por reacción química de un hexahalociclopentadieno y un compuesto policarboxílico que contiene una insaturación alifática carbono-carbono, siendo seleccionado el halógeno entre el grupo formado por cloro, bromo, fluor y sus mezclas;

i. El fósforo está combinado en B, el compuesto - polimerizable que contiene una insaturación alifática carbono-carbono;

j. El fósforo está combinado en A, la resina de - poliéster lineal polimerizable;

k. El producto de adición es el producto de adición por reacción química de un hexahalociclopentadieno y un alcohol polihídrico que contiene una insaturación alifática carbono-carbono, estando seleccionado el halógeno entre el grupo formado por cloro, bromo, fluor y sus mezclas;

15

20

25

30

325912 31



1

l. El compuesto polimerizable B, que contiene la insaturación alifática carbono-carbono, es el bencenofosfato de dialilo;

5

m. El fósforo se obtiene a partir de un grupo de sustancias formado por óxido de tri-metilolfosfina, ácido bis-(hidroximetil)fosfínico, ácido hidroximetilfosfónico, ácido fosforoso, tricloruro de fósforo, ácido fosfórico, ácido benceno fosfónico, oxiclорuro de fósforo y pentacloruro de fósforo;

10

n. Una composición de un material formada por una resina de poliéster lineal polimerizable, constituida por un ácido policarboxílico y un alcohol polihídrico, teniendo esta resina una insaturación copolimerizable, conteniendo un constituyente (I) de esta composición un componente químicamente combinado que es un producto de adición, por reacción química, de un hexahalociclopentadieno, en el cual el halógeno está seleccionado entre el grupo formado por cloro, bromo, fluor, y sus mezclas, con un dienófilo con varios grupos funcionales capaces de esterificación, y conteniendo un constituyente (II) de esta mezcla un compuesto de fósforo, siendo químicamente combinados tanto el producto de adición de (I) como el fósforo de (II) cuando esta composición de sustancias se copolimerizan con un agente de reticulación;

15

20

25

o. El hexahalociclopentadieno es hexaclorociclopentadieno;

p. La composición se mezcla con una carga inerte;

30

q. El producto de adición es el producto de adición por reacción química de un hexahalociclopentadieno y un compuesto policarboxílico que contiene una insaturación

32591231



1

alifática carbono-carbono, estando seleccionado el halógeno entre el grupo formado por cloro, bromo, fluor y sus mezclas;

r. El producto de adición es el producto de adición por reacción química de un hexahalociclopentadieno y un alcohol polihídrico que contiene una insaturación alifática - carbono-carbono, estando seleccionado el halógeno entre el grupo formado por cloro, bromo, fluor y sus mezclas.

s. El compuesto de fósforo pertenece a un grupo de sustancias formado por óxido de trimetilfosfina, ácido bis(hidroximetil)-fosfínico, ácido hidroximetilfosfónico, ácido fosforoso, tricloruro de fósforo, ácido fosfórico, ácido benzenofosfónico, oxiclорuro de fósforo y pentacloruro de fósforo.

15

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA MEZCLA POLIMERIZABLE".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cincuenta y cinco páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 23 de abril de 1.966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

25

30