



280159

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don Angel Hernández López, de nacionalidad española, residente en Barcelona, Calle Farigola, 20 por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS DE POLIESTER".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de resinas de poliéster.

Ya ha sido propuesta la preparación de resinas de poliéster a base de alcoholes polivalentes y

5. ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como los ácidos ftálico, isoftálico y terftálico. Se presentan, no obstante, grandes dificultades en el proceso de esterificación, ya que la solubilidad de los ácidos dicarboxílicos aromáticos en los alcoholes polivalentes

10. es muy reducida. Una proposición destinada a solucionar



280159

- este problema consiste en el empleo de un agente de disolución para la transposición, pero las velocidades de reacción obtenidas de esta manera son muy reducidas y dejan mucho que desear. Esta dificultad de transposición es especialmente importante en los casos
5. en que se emplea los ácidos isoftálico y tereftálico. Las resinas de poliéster obtenidas mediante el empleo de los ácidos ftálico, isoftálico o tereftálico como ácidos polifuncionales, no presentan una resistencia
10. suficientemente alta contra la acción de los medios hidrolizantes.

- Ahora se ha hecho el sorprendente descubrimiento de que los ácidos alcoxibenzoldicarboxílicos con alcoholes de valencia superior, como glicoles y alcoholes trivalentes o de valencia superior, son muy solubles en ellos y que esta solubilidad facilita la obtención de resinas de poliéster con mayor velocidad de reacción, sin que sea preciso emplear disolvente para formar la mezcla reaccional. Además, se ha encontrado que las resinas de poliéster obtenidas presentan una mayor estabilidad contra los agentes de efecto hidrolítico, que los correspondientes materiales comparables a base de los ácidos ftálico, isoftálico o tereftálico. Las resinas de poliéster obtenidas de acuerdo con la invención pueden ser empleadas
15. para aislar conductores eléctricos destinados a servir de hilos para bobinas electromagnéticas. Así, se ha observado que las resinas de poliéster obtenidas a ba-
- 20.
- 25.



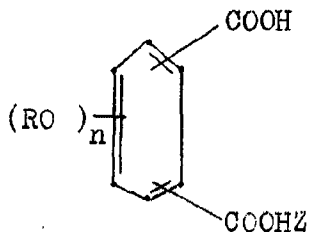
280159

se de ácidos alcoxiisoftálticos o alcoxiterftálticos, pueden ser empleadas para aislantes de conductores para bobinas electromagnéticas que han de trabajar a temperaturas de 135°C y superiores. Las resinas de poliéster obtenidas a partir del ácido alcoxiftáltico pueden ser utilizadas para las mismas aplicaciones, a temperaturas de aproximadamente 105°C.

5. El procedimiento de acuerdo con la invención para obtener resinas de poliéster, se caracteriza por el hecho de transponer un ácido benzoldicarboxílico, que se halla substituído en el anillo por 1 a 3 grupos alcoxi, con un alcohol divalente y un alcohol al menos trivalente, a alta temperatura y de acuerdo con una reacción de esterificación.

10. Los grupos alcoxi del ácido dicarboxílico pueden presentar de 1 a 10 o más átomos de carbono y, por tanto pueden consistir en grupos metoxi, propiloxi, etoxi, isopropiloxi, butiloxi, etc., aunque el radical preferido es el metoxi, que puede estar presente en el anillo en número de 1 a 3, y preferiblemente igual a la unidad.

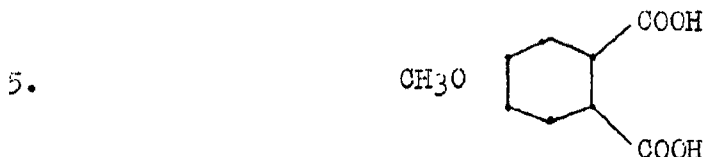
Los ácidos alcoxibenzoldicarboxílicos empleados de acuerdo con la invención corresponden a la fórmula siguiente:





280159

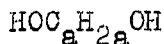
en la que R. es un radical alquilo y n un número entero de 1 a 3. El tipo preferido de ácido benzoldicarboxílico es el ácido monometoxibenzoldicarboxílico de fórmula general:



Ácidos alcoxibenzoldicarboxílicos típicos, correspondientes a las fórmulas anteriores, son, por ejemplo:

10. Ácido metoxitereftálico,
 ácido 2-metoxiisoftálico,
 ácido 4-metoxiisoftálico,
 ácido 5-metoxiisoftálico,
 ácido 3-metoxiftálico,
15. ácido 4-metoxiftálico,
 ácido 2,4-dimetoxiisoftálico,
 ácido 4,5-dimetoxiisoftálico,
 ácido n-butiloxitereftálico,
 ácido 4-etoxiisoftálico, y similares.

20. Como alcoholes polivalentes se puede emplear glicoles de la fórmula general:



en la que a representa un número entero comprendido entre 2 y 10. A los glicoles representados por esta última fórmula corresponden los polimetilenglicoles, tales como el etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, etc., así como los del tipo del propilenglicol,



280159

neopentilglicol y similares. El alcohol divalente preferido es el etilenglicol.

Como alcoholes al menos trivalentes se puede emplear cualquiera de los usuales en la obtención de

5. resinas de poliéster, tales como la glicerina, pentaeritrita, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, diglicerina, dipentaeritrita, sorbita y similares, de entre los que el preferido es la glicerina.

10. En la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con la invención, el ácido alcoxibenzoldicarboxílico, el alcohol divalente y el alcohol al menos trivalente, son introducidos en un recipiente de reacción apropiado y calentados hasta la temperatura de reacción. La mezcla reaccional es mantenida entonces

15. a la temperatura de transposición hasta que se alcanza un grado de esterificación suficientemente alto. La temperatura para la esterificación no es crítica y puede oscilar entre temperaturas bajas, del orden de 50-75°C hasta temperaturas situadas al nivel de los

20. 250°C, pero la temperatura preferida se encuentra situada entre 190 y 210°C. Dentro de esta última gama de temperaturas la velocidad de reacción obtenida es relativamente buena y la temperatura es, por otra parte, suficientemente baja para no hacer necesario el

25. empleo de reactores complicados. A temperaturas situadas por encima de esta gama indicada últimamente, sucede que una parte de los componentes de la reacción se evapora de la mezcla, en cuyo caso es conveniente uti-

13 AGO



280159

- lizar un refrigerante de reflujo para devolver a la mezcla en reacción las partes que se evaporen. La transposición puede ser llevada a cabo en recipiente abierto, en comunicación con la atmósfera, o bien en atmósfera i
5. inerte, por ejemplo de nitrógeno. La reacción puede ser llevada a cabo en presencia de un exceso de alcoholes, y, como que es conveniente separar estos componentes alcohólicos del poliéster final, el producto de reacción es calentado, ventajosamente, después de haberse terminado
 10. prácticamente la transposición, a una temperatura superior a la de reacción, a fin de separar por destilación de la mezcla reaccional, los alcoholes no transpuestos y otras sustancias volátiles. La temperatura necesaria para la separación de estos componentes volátiles no es
 15. crítica, y se obtiene resultados suficientemente buenos cuando la temperatura es llevada a 250-300°C, bajo presión atmosférica o presión reducida y durante un periodo de unos minutos hasta una hora o más. Como que la transposición de acuerdo con el invento es llevada a cabo
 20. en ausencia de medios de disolución especiales, la resina de poliéster resulta prácticamente pura después de la separación de las partes volátiles, y la mezcla reaccional puede, entonces, ser enfriada hasta la temperatura ambiente, con lo que se obtiene una resina de poliéster dura y translúcida, que puede ser disuelta en
 25. un disolvente adecuado o ser convertida al estado pulverulento por molido, o bien mezclada con otros componentes, de acuerdo con las finalidades de empleo del



280159

producto final.

- Las proporciones de los tres componentes de la reacción pueden oscilar dentro de límites extremadamente amplios, aunque, en la práctica se emplea, por regla general, una relación gravimétrica tal que el número de los grupos hidroxilo sea igual, por lo menos, al número de los grupos carboxilo. Esto es conveniente porque la reacción tiene lugar más deprisa cuando para cada grupo carboxilo está presente al menos un grupo hidroxilo. Si bien no existen límites precisos en cuanto a las proporciones ponderales de las partes componentes, se ha encontrado que se obtiene resinas de poliéster particularmente convenientes cuando la mezcla reaccional contiene aproximadamente 1 a 6 grupos hidroxilo por cada grupo carboxilo, y cuando está presente 0,1 a 7x0 equivalentes, aproximadamente, de alcohol de valencia superior por cada equivalente de alcohol divalente.

- El tiempo necesario para la formación de la resina de poliéster de acuerdo con la presente invención depende de los componentes de reacción empleados y de las cantidades de los mismos, así como de la temperatura de reacción. En general se obtiene resultados convenientes dentro de un lapso de tiempo que oscila entre 4 y 24 horas. Si se quiere acelerar esta reacción se puede trabajar en presencia de un catalizador de esterificación. Para llevar a la práctica este procedimiento se puede utilizar los catalizadores



220159

de esterificación típicos, de los cuales se conoce un gran número, tales como el óxido y el acetato de plomo, óxido de zinc, acetatos de cadmio, cobre, zinc, magnesio, berilio, estaño-(4), hierro-(3), níquel, etc.

5. La cantidad de catalizador no es importante y puede oscilar dentro de una amplia gama de acuerdo con cada sistema de poliéster. Por regla general se emplea de 0,01 a 0,5% en peso de catalizador de esterificación, referido al peso del ácido alcoxibenzoldicarboxílico.
10. Ventajosamente se emplea aproximadamente 0,1% en peso del componente metálico del catalizador, referido a la cantidad total de ácido dibásico. Con el empleo de estos catalizadores de esterificación se obtiene un acortamiento importante del tiempo necesario para llevar a cabo la reacción, de forma que la transposición de acuerdo con el invento ya puede ser terminada dentro de 45 minutos, y, a lo sumo, dura de 3 a 5 horas.

- La transposición de acuerdo con el invento puede ser llevada a cabo en ausencia de agentes de disolución, aunque, como es natural, en caso deseado también se puede utilizar disolventes para ello. Así, esta transposición puede ser llevada a término en presencia de algún disolvente que resulte inerte bajo las condiciones del procedimiento, por ejemplo alguno de los distintos isómeros del xilol, toluo, así como las fracciones de hidrocarburos del petróleo que hiervan a unos 250°C.
- 20.
 - 25.

Los siguientes ejemplos ilustran ulterior-



280159

mente la invención, sin limitarla, y en ellos las partes están indicadas como partes en peso.

E J E M P L O 1.

Se introduce 75 partes de sulfato de dimetilo a gotas, agitando y a la temperatura de 80°C, en una mezcla de 122 partes de 3,5-dimetilfenol y 45 partes de hidróxido sódico, disueltos en 500 partes de agua. Después de calentar esta mezcla durante 4 horas, se separa la capa orgánica de la capa acuosa; destilando se obtiene el 3,5-dimetilanol.

Por otra parte se prepara una solución de 158 partes de permanganato cálcico y 20 partes de solución al 10% de hidróxido sódico en 3500 partes de agua y se calienta la solución a 80°C. A esta solución se le añade a gotas y agitando, 64 partes del 3,5-dimetilanol, al mismo tiempo que otras 158 partes de permanganato potásico. Después de calentar ulteriormente la mezcla reaccional durante 8 horas a 80°C, se separa por filtración el bióxido de manganeso que se ha precipitado. Después de acidificar el filtrado con ácido sulfúrico frío y diluido, se obtiene ácido 5-metoxiisoftálico.

Se forma una mezcla de ácido 5-metoxiisoftálico, etilenglicol y glicerina, en la que están presentes 2,81 grupos hidroxilo por cada grupo carboxilo, y 0,57 equivalente de glicerina por equivalente de etilenglicol. Esta mezcla es calentada a 210°C durante 24 horas, y luego la resina obtenida es calentada a 230°C y 1 mm de Hg. a fin de separar el etilenglicol, la gli-

280159



cerina u otros productos volátiles que no hayan reaccionado. Cuando el producto purificado de esta manera, es enfriado a la temperatura ambiente, constituye una resina transparente y dura.

5. EJEMPLO 2.

Operando como en el ejemplo anterior, a partir de 2,4-dimetilfenol se obtiene el 2,4-dimetilanol que es convertido por oxidación en el ácido 4-metoxiisoftálico.

10. Se forma una mezcla de ácido 4-metoxiisoftálico, etilenglicol y glicerina, que contiene 2,61 grupos hidroxilo por cada grupo carboxilo, y 0,57 equivalente de glicerina por equivalente de etilenglicol. Esta mezcla es calentada durante 24 horas a 210°C, y luego a 230°C y 1mm de Hg a fin de separar el exceso de etilenglicol, glicerina y otras sustancias volátiles.
15. Después de este tratamiento se enfría hasta la temperatura ambiente, con lo que se obtiene una resina dura y translúcida.

20. EJEMPLO 3.

- Se emplea ácido 4-metoxiftálico como ácido dicarboxílico, el cual puede ser obtenido por oxidación de 3,4-dimetilanol, a su vez obtenible del 3,4-dimetilfenol. Se prepara una mezcla a base de ácido 4-metoxiftálico, etilenglicol y glicerina, en la cual están presentes 3,84 radicales hidroxilo por cada grupo carboxilo y 1,14 equivalentes de glicerina por equivalente de etilenglicol. La mezcla es calentada a 200°C
- 25.

143



280159

- durante 24 horas después de lo cual el etilenglicol y la glicerina no transformados, así como otros productos volátiles son separados de la resina para calentamiento de la misma a 200°C durante 4 horas a 1 mm de Hg.
- 5.
- Tal como se ha indicado anteriormente, las resinas de poliéster obtenidas de acuerdo con la invención son particularmente valiosas como materiales de aislamiento para conductores eléctricos destinados a ser empleados en la construcción de bobinas para máquinas dinamoeléctricas. En el empleo de estas resinas como agentes de aislamiento para conductores, las mismas pueden ser aplicadas sobre dichos conductores por cualesquiera de los métodos usuales. En el método contínuo, estas resinas son disueltas en un disolvente adecuado y el conductor es sumergido o estirado a través de esta solución y calentado después de cada paso. De entre los disolventes apropiados para formar esta solución se menciona los diferentes cresoles, xilenoles, polioxibenzoles, xilol y otros polialquilbenzoles, hidrocarburos de petróleo de alto punto de ebullición y similares. El calentamiento del conductor después del recubrimiento tiene dos finalidades. La primera consiste, naturalmente, en el efecto de eliminar el disolvente de la resina y dejar a esta última en forma prácticamente pura sobre la superficie del conductor. La segunda finalidad se basa en el hecho de que al calentar la resina sobre el conductor a una temperatura ade-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

280159

143



- cuadramente elevada tiene lugar una segunda policon-
densación y reticulación de la resina, de manera que
esta última resulta insoluble en diversos disolventes
y, al mismo tiempo, se aumenta considerablemente su es-
tabilidad térmica. Las soluciones empleadas para el re-
cubrimiento de los conductores pueden presentar concen-
traciones muy diferentes. Se obtiene resultados muy
satisfactorios con el empleo de soluciones con un con-
tenido en resina de aproximadamente 25-50% en peso re-
ferido al peso total de la solución. Las temperaturas
de calentamiento pueden, en todo caso, variar dentro
de amplios límites y, de acuerdo con ello, el tiempo
de tratamiento puede ser variado en la forma correspon-
diente. Una gama de temperaturas adecuadas es la com-
prendida entre 275 y 350°C, a la cual corresponderá
una gama correspondiente de tiempo de tratamiento, por
ejemplo, desde unos pocos segundos hasta varios minu-
tos. Como se ha indicado, el tiempo de tratamiento pue-
de ser reducido esencialmente si se adiciona a la so-
lución de resina un catalizador de esterificación ade-
cuado, de la misma naturaleza de los empleados para la
formación de la resina. Las cantidades de catalizador
a emplear pueden variar dentro de límites relativamente
amplios, por ejemplo entre 0,001 y 0,01 partes en peso
de catalizador por cada parte en peso de resina. La can-
tidad de resina aplicada sobre el conductor varía de
acuerdo con el contenido en resina de la solución y con
el número de pasadas de dicho conductor a través de la

280159

13



solución. Se puede obtener recubrimientos de 0,0127 a 0,0127 mm con un contenido de resina en la solución comprendido entre 25 y 50% y con una a seis pasadas del conductor a través de la solución.

5. Los conductores aislados de esta manera se distinguen por poseer una elevada resistencia eléctrica, así como estabilidad contra el agua y los disolventes orgánicos. Además, la película aislante es muy flexible y extremadamente resistente a la abrasión. Las propiedades térmicas del recubrimiento de resina sintética dependen en primer lugar del ácido benzoldicarboxílico empleado. Cuando se trata de un alcoxiderivado de los ácidos isoftálico o tereftálico, el aislamiento de resina de poliéster tiene una estabilidad térmica eminentemente elevada, sin que presente ninguna tendencia al reblandecimiento hasta temperaturas de 175 a 180°C. A estas altas temperaturas, estas resinas conservan sus propiedades mecánicas y eléctricas de la misma manera que su resistencia contra los disolventes orgánicos.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Las resinas de poliéster que han sido obtenidas a base de alcoxiderivados del ácido ftálico no alcanzan las mismas buenas propiedades térmicas que las anteriores, ya que el ácido ftálico tiene cierta tendencia a la formación de anhídrido a las temperaturas elevadas. Sirven, no obstante, perfectamente, para empleos o temperaturas de aproximadamente 105°C, para las cuales conservan su flexibilidad, su resis-



280110

tencia a la abrasión y sus propiedades eléctricas, y no presentan tendencia a la degradación.

EJEMPLO 4

- Se forma una mezcla de ácido 4-metoxiisof-
tálico, etilenglicol y glicerina, en la que se encuen-
tran presentes 4,00 grupos hidroxili por cada grupo
carboxilo, y 0,142 equivalentes de glicerina por equi-
valente de etilenglicol. Esta mezcla reaccional es man-
tenida durante 9 horas a una temperatura de 200°C.
5. Durante los primeros 15 minutos la totalidad
del ácido 4-metoxiisof-
tálico pasa a la solución y al
terminar el periodo de calentamiento, la mezcla de la
reacción es descargada, con lo que se obtiene una re-
sina dura, no pegajosa, amarillo claro y transparente,
la cual es calentada posteriormente a 205°C y 1 mm Hg
durante 30 minutos a fin de separar el etilenglicol y
la glicerina no empleados en la reacción, así como otros
materiales volátiles. El punto de reblandecimiento de
la resina queda comprendido entre 65 y 67°C. Ahora se
prepara una solución al 33,33% de esta resina disolvien-
do una parte de resina en dos partes de cresol a 190°C.
Después de enfriar esta solución de cresol hasta la tem-
peratura ambiente, se sumerge en ella alambres de co-
bre de sección redonda, de 1 mm. de diámetro, los cua-
les, después de dejar escurrir el exceso de resina,
son calentados a 250°C durante 5 minutos para eliminar
el disolvente. Se repite este tratamiento varias veces
y, al final los alambres son calentados durante 15 mi-



280159

5. nutos a 290°C para llevar a cabo el endurecimiento de la resina sobre el conductor. Se obtiene un recubrimiento de 0,076 mm, elástico y de color oscuro. Estos alambres presentan excelentes propiedades en todos los aspectos.

Serán independientes del objeto de la invención los detalles y características accesorias empleadas en la puesta en práctica del procedimiento, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las siguientes reivindicaciones.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

15. 1. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster, caracterizado por el hecho de transponer ácidos benzoldicarboxílicos sustituidos en el anillo por uno a tres grupos alcoxi, con un alcohol divalente y un alcohol al menos trivalente, a alta temperatura y de acuerdo con un proceso de esterificación.
20. 2. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de emplear un ácido monometroxibenzoldicarboxílico.

15 Ago



280159

3. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster, según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por el hecho de emplear un ácido monometoxiisoftálico.
5. 4. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster, según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por el hecho de emplear el ácido 4-metoxiisoftálico.
10. 5. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de emplear el ácido 5-metoxiisoftálico.
15. 6. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster, según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por el hecho de emplear el ácido monometoxitereftálico.
20. 7. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de emplear un ácido monometoxiftálico.
25. 8. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster, según las reivindicaciones 1, 2 y 7, caracterizado esencialmente por el hecho de emplear el ácido 4-metoxiftálico.
25. 9. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de transponer el ácido 4-metoxiisoftálico con etilenglicol y glicerina.

43



280159

10. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster.

La presente memoria descriptiva consta de diecisiete hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Barcelona, a 13 de agosto de 1962

Angel BERNÁNDEZ DÍAZ

p.a.