

283156

283156

PATENTE DE INVENCION

Our Order No. FA/13462

P.D. File 5600-166 A & B.

Memoria Descriptiva

sobre:



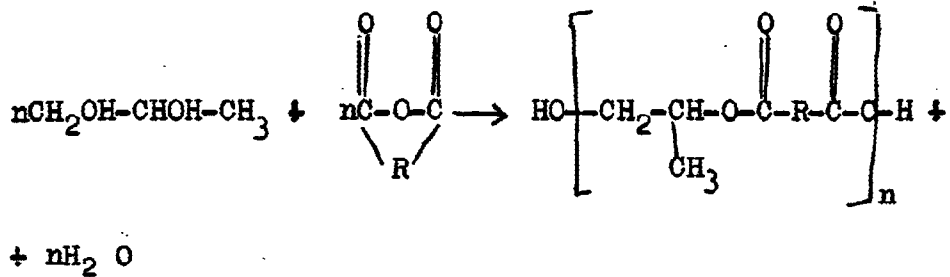
"Procedimiento de obtención de resinas
de poliéster insaturado"

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 61, Broadway, New York 6, New York, EE.
UU. de A.

La presente invención se relaciona con la
producción de poliésteres lineales que contengan re-
siduos de ácido dicarboxílico o anhídrido etilénica-
mente insaturados en la cadena polímera.

5. Convencionalmente, las resinas de poliés-

terres insaturados se preparan mediante reacci3n de un glicol o glicoles con una mezcla de 3cidos dicarboxilicos etil3nicamente insaturados y saturados o sus anh3dridos, seg3n ilustra la siguiente ecuaci3n general:



- T3picos de tales poli3steres y que encuentran una amplia aplicaci3n, por ejemplo, en los terrenos de fundici3n y laminaci3n general y especialmente en la fabricaci3n de productos tales como embarcaciones, paneles de vidrio fibroso y carrocer3as para camiones y autom3viles de sport, son los poli3steres insaturados preparados mediante la reacci3n de glicol propil3nico con una mezcla de anh3dridos de los 3cidos maleico y ft3lico. Bajo condiciones t3picas de esterificaci3n para tal reacci3n, es corriente el calentamiento a temperaturas elevadas del orden de 200°C; tal calentamiento puede degradar al producto. Como la reacci3n de esterificaci3n comprende un mecanismo de condensaci3n, el agua formada ha de ser eliminada, lo cual requiere frecuentemente la aplicaci3n de vacio. Como el proceso requiere la aplicaci3n de las elevadas temperaturas referidas y de reflujo por lo menos en las fases iniciales de la esterificaci3n, -

así como la separación y retirada del agua formada, el equipo necesario es complicado y costoso.



- Se ha propuesto la producción de poliésteres mediante reacción de óxidos alquilénicos con anhídridos ácidos, evitándose así la necesidad de eliminar agua, que no es producida por esta reacción. Se ha propuesto también la introducción de catalizadores alcalinos o ácidos para acelerar la reacción y la de agua para facilitar la catálisis. Sin embargo los productos anteriormente preparados mediante tales procesos no han presentado todas las características deseables de los productos poliestéricos obtenidos de glicoles.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- De acuerdo con la presente invención, se producen resinas de poliésteres insaturados mediante reacción conjunta a una temperatura de 30 a 150°C, de (1) anhídrido maleico o una mezcla de anhídridos dicarboxílicos que contenga por lo menos un 10% molar de anhídrido maleico, y (2) un óxido alquilénico, en proporciones tales que se obtenga un poliéster de un número ácido de 40 a 240, y el tratamiento térmico del poliéster a 180-250°C. Se ha observado que el tratamiento térmico del producto poliestérico insaturado lo convierte inesperadamente en un producto de perfeccionadas propiedades; por ejemplo, es eminentemente adecuado para curarse con monómeros etilénicamente insaturados, tales
- 20.
 - 25.
 - 30.

como el estireno. 2 83156 6



- El proceso se lleva a cabo preferible -
mente en presencia de agua, un compuesto dihidró-
xido o un ácido dicarboxílico, como iniciador. El
5. iniciador puede suplementarse o sustituirse por -
un catalizador consistente en una sal o hidróxido
de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o
una amina orgánica, presentes en una cantidad de
hasta el 5% en peso de los componentes (1) y (2).
10. En una versión preferida de la inven -
ción, el número ácido del producto se reduce a 20
-40 después del tratamiento térmico. Preferible -
mente esto se consigue añadiendo más óxido alqui-
lénico. Por ejemplo, en la carga inicial se em -
15. plea preferiblemente una cantidad esencialmente
estequiométrica del óxido alquilénico, y después
del tratamiento a elevada temperatura del poliés-
ter dotado de un número ácido de 40 a 240, se aña
de una cantidad de óxido alquilénico suficiente -
20. para reducir el número ácido a un valor compendi
do entre 20 y 40, que es el habitual orden comer-
cialmente aceptable. Como variante, la reducción
del número ácido puede conseguirse mediante adi -
25. ción de una sustancia alcalina al producto polies
térico térmicamente tratado para darle un número
ácido de 20 a 40.
- Es convencional en el arte de los po -
liésteres el incluir anhídridos de ácidos dicarbo
xílicos orgánicos distintos al ácido maleico en
30. las mezclas de reacción, de manera que tales otros

283156



- 5 -

- residuos de anhídridos ácidos sean incluidos en la cadena poliestérica. Esto se realiza para dar flexibilidad, resistencia a la llama y/u otras deseables propiedades al producto enlazado transversalmente por monómeros y finalmente curado y/o para fines relacionados con la disminución de los costos de materiales. Entre los ejemplos de anhídridos ácidos adecuados para los citados fines y otros, figuran el anhídrido ftálico, el anhídrido succínico, el anhídrido glutárico el anhídrido octenil succínico, el anhídrido de ácido diglicólico, el anhídrido de ácido tiodiglicólico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido tetracloroftálico y similares anhídridos ftálicos mono-, di-, o tri-sustituídos y productos de aducción Diels-Alder de ciclopentadieno (o derivados de los mismos, por ejemplo exaclorados). Se ha observado que en el proceso de la presente invención la inclusión de anhídridos ácidos distintos al anhídrido de ácido maleico tiene por resultado unos útiles poliésteres insaturados siempre que la proporción del anhídrido de ácido maleico no sea inferior al 10% molar del total de anhídrido ácido empleado. Sin embargo, se ha observado que para la mayoría de las aplicaciones comerciales es preferible que la proporción no sea inferior al 20% molar. Se obtiene un producto particularmente valioso usando una mezcla de anhídridos maleico y ftálico en una relación molar de 1:1 a 1,5:1.
5. mente por monómeros y finalmente curado y/o para fines relacionados con la disminución de los costos de materiales. Entre los ejemplos de anhídridos ácidos adecuados para los citados fines y otros, figuran el anhídrido ftálico, el anhídrido succínico, el anhídrido glutárico el anhídrido octenil succínico, el anhídrido de ácido diglicólico, el anhídrido de ácido tiodiglicólico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido tetracloroftálico y similares anhídridos ftálicos mono-, di-, o tri-sustituídos y productos de aducción Diels-Alder de ciclopentadieno (o derivados de los mismos, por ejemplo exaclorados). Se ha observado que en el proceso de la presente invención la inclusión de anhídridos ácidos distintos al anhídrido de ácido maleico tiene por resultado unos útiles poliésteres insaturados siempre que la proporción del anhídrido de ácido maleico no sea inferior al 10% molar del total de anhídrido ácido empleado. Sin embargo, se ha observado que para la mayoría de las aplicaciones comerciales es preferible que la proporción no sea inferior al 20% molar. Se obtiene un producto particularmente valioso usando una mezcla de anhídridos maleico y ftálico en una relación molar de 1:1 a 1,5:1.
10. co, el anhídrido glutárico el anhídrido octenil succínico, el anhídrido de ácido diglicólico, el anhídrido de ácido tiodiglicólico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido tetracloroftálico y similares anhídridos ftálicos mono-, di-, o tri-sustituídos y productos de aducción Diels-Alder de ciclopentadieno (o derivados de los mismos, por ejemplo exaclorados). Se ha observado que en el proceso de la presente invención la inclusión de anhídridos ácidos distintos al anhídrido de ácido maleico tiene por resultado unos útiles poliésteres insaturados siempre que la proporción del anhídrido de ácido maleico no sea inferior al 10% molar del total de anhídrido ácido empleado. Sin embargo, se ha observado que para la mayoría de las aplicaciones comerciales es preferible que la proporción no sea inferior al 20% molar. Se obtiene un producto particularmente valioso usando una mezcla de anhídridos maleico y ftálico en una relación molar de 1:1 a 1,5:1.
15. tituídos y productos de aducción Diels-Alder de ciclopentadieno (o derivados de los mismos, por ejemplo exaclorados). Se ha observado que en el proceso de la presente invención la inclusión de anhídridos ácidos distintos al anhídrido de ácido maleico tiene por resultado unos útiles poliésteres insaturados siempre que la proporción del anhídrido de ácido maleico no sea inferior al 10% molar del total de anhídrido ácido empleado. Sin embargo, se ha observado que para la mayoría de las aplicaciones comerciales es preferible que la proporción no sea inferior al 20% molar. Se obtiene un producto particularmente valioso usando una mezcla de anhídridos maleico y ftálico en una relación molar de 1:1 a 1,5:1.
20. co tiene por resultado unos útiles poliésteres insaturados siempre que la proporción del anhídrido de ácido maleico no sea inferior al 10% molar del total de anhídrido ácido empleado. Sin embargo, se ha observado que para la mayoría de las aplicaciones comerciales es preferible que la proporción no sea inferior al 20% molar. Se obtiene un producto particularmente valioso usando una mezcla de anhídridos maleico y ftálico en una relación molar de 1:1 a 1,5:1.
25. nes comerciales es preferible que la proporción no sea inferior al 20% molar. Se obtiene un producto particularmente valioso usando una mezcla de anhídridos maleico y ftálico en una relación molar de 1:1 a 1,5:1.
30. El óxido de propileno es el preferido -

283156



- óxido alquilénico para uso en la invención, pero también son muy adecuados el óxido etilénico y el óxido butilénico. Pueden usarse mezclas de óxidos alquilénicos. Durante la reacción entre el anhídrido de ácido dicarboxílico orgánico y el óxido alquilénico, este último, si se halla presente en cantidades sensiblemente superiores al equivalente estequiométrico del anhídrido usado, tiende a condensarse consigo mismo en cierto grado formando unidades estéricas diglicólicas y poliglicólicas en la cadena poliestérica. Por consiguiente, en ciertos casos puede ser conveniente que haya una relación molar entre óxido alquilénico y anhídrido ácido tan elevada como de 4:1 para obtener el deseado número ácido. Como no parece haber ninguna tendencia por parte de los anhídridos ácidos a condensarse consigo mismos y por consiguiente a repetirse en la cadena, no parece obtenerse ninguna ventaja con la reducción de la relación molar entre óxido alquilénico y anhídrido por debajo de 0,9:1,0.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

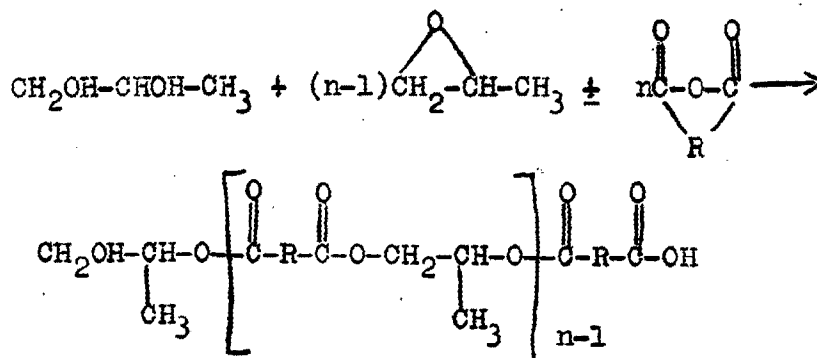
- Para producir bajo normales condiciones operatorias una resina de número ácido final de 30 aproximadamente en el convencional orden de pesos moleculares de 1000 a 1500, se ha observado la conveniencia de establecer una relación molar de 1,17:1 entre el óxido alquilénico y el anhídrido ácido. Cuando el óxido alquilénico se añade en dos partes, una antes y otra después del tratamiento térmico, la cantidad estequiomé-
- 25.
 - 30.

trica más un 5% de exceso se añade preferiblemente en la carga inicial del reactor y el resto se agrega una vez completado el tratamiento a elevada temperatura.



5. La función del agua, compuesto dihidróxido o ácido dicarboxílico es la de iniciar la reacción entre el epóxido y el anhídrido para producir un poliéster. Se ha observado que se requiere una molécula-gramo de iniciador por cada molécula-gramo de poliéster a producir. Aunque puede usarse cualquier compuesto dihidróxido como iniciador, alcoholes particularmente adecuados son los glicoles, por ejemplo los glicoles etilénico y propilénico y el glicol dipropilénico. Análogamente, puede seleccionarse como iniciador cualquier ácido dicarboxílico; ejemplos de ácidos adecuados son el maleico, fumárico, succínico, glutárico y ftálico. Las siguientes ecuaciones equilibradas (en las que R representa un grupo alquilénico o alquenílico) son ilustrativas del mecanismo del proceso en cuestión cuando se utilizan los diversos tipos de iniciadores de polimerización de adecuación comprobada:
- 10.
- 15.
- 20.

Iniciado con glicol.



283156



Aunque se ha observado que el óxido propilénico, por ejemplo, reacciona con una mezcla de anhídridos maleico y ftálico en ausencia de todo catalizador, la resultante resina contiene

- 5. una suspensión de anhídrido ftálico sólido. En presencia de una pequeña cantidad de un adecuado catalizador, por ejemplo hidróxido sódico, la reacción progresa más suavemente y produce una resina clara. Es preferible que el catalizador se emplee en una proporción comprendida entre el 0,05 y el 5% basado en el peso de la mezcla en reacción. Catalizadores adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, al hidróxido sódico, cloruro sódico, acetato sódico, ftalato sódico, etóxido sódico, cloruro bórico, cloruro cálcico, hidróxido cálcico, nitrato potásico, dietilcicloexilamina, morfolina, dimetilamina y dietilenotriamina.

Como se ha indicado anteriormente, se requiere una molécula-gramo de iniciador por cada molécula-gramo de polímero a producir. La carga total de iniciador para una carga de reacción puede calcularse por consiguiente con la siguiente ecuación:

25. moléculas-gramo de iniciador = $\frac{W}{M}$

en la que W es el peso de los constitutivos anhídridos y óxidos de la carga de reacción y M es el peso molecular del poliéster deseado.

La carga efectiva de iniciador que ha de incluirse en la masa de reacción es igual al

30.

283156

valor anterior menos el número de moléculas gramo de catalizador empleadas en la reacción.



5. Así, para producir una resina de peso molecular comprendido entre 1000 y 1500, la cantidad molar de iniciador (I) y de catalizador (C) debe estar relacionada con la masa total de reacción R por la ecuación:

$$I-C = \frac{R}{n}$$

en la que n = 1000 a 1500.

10. Cuando se use un glicol o ácido dicarboxílico como iniciador, entonces las cantidades de óxido alquilénico o anhídrido a emplear para dar una determinada relación deben ser reducidas por la cantidad del glicol o ácido dicarboxílico.

15. Se ha observado que resinas de viscosidad igual a G a I en la escala Gardner-Holdt (60% de sólidos en Cellosolve metílico) se obtienen basando los cálculos del iniciador sobre un peso molecular de 1200. Para la producción de poliésteres de un peso molecular de 1000 a 1500, se ha observado la conveniencia de incluir un mínimo del 0,5% de iniciador basado en el peso total de reactivos anhídridos y óxidos presentes. Preferiblemente, la cantidad de iniciador presente no excederá de una proporción de 4 moléculas-gramo por 1000 g de anhídrido y óxido, puesto que los poliésteres de inferior peso molecular, bastante bajo, (del orden de 250 ó inferior) se producen normalmente cuando se usan mayores cantidades de iniciador.

283156

Sin embargo, es posible producir poliésteres de superiores pesos moleculares aun cuando puedan hallarse inicialmente presentes cantidades de iniciador comparativamente mayores mediante ca



5. lentamiento prolongado, con lo que la esterificación continúa eventualmente con eliminación de agua al acumularse cadenas poliestéricas. Para la producción de poliésteres de pesos moleculares muy superiores, tal como del orden de 100.000, es necesaria la presencia de una cantidad mínima total de catalizador e iniciador en la proporción de 0,0075 molécula-gramo, por lo menos, por 1000 gramos de anhídrido y óxido.
- 10.

- En la puesta en práctica del método de
15. la invención, puede usarse un equipo muy simple. Por ejemplo, cualquier caldera para reacciones que sea cerradiza y suficientemente fuerte para resistir moderadas presiones generadas por los óxidos alquilénicos bajo condiciones de reacción y que
20. pueda dotarse de medios convencionales de calentamiento y refrigeración y de medios para agitación, puede emplearse. Preferiblemente, la caldera debe estar también equipada para su puesta al vacío, ya que el producto de la reacción es sensible al oxígeno. Para tal fin, ha resultado ser adecuado un
25. eyector de chorro de vapor de agua capaz de reducir la presión en 75-76 cm de Hg.

- Los reactivos sólidos, por ejemplo anhídrido ácido maleico y anhídrido ácido ftálico, así
30. como el iniciador y el catalizador elegidos, se -

283156

cargan preferiblemente en el reactor, que es luego herméticamente cerrado y preferiblemente sometido a vacío. Discrecionalmente, el reactor puede pur-
garse con gas inerte antes del vacío. Luego puede



5. bombearse el óxido alquilénico en el reactor e ini
ciarse la agitación y el calentamiento.

- La reacción, indicada por el desprendi -
miento de calor de reacción y por cambio de presión
en el reactor, empieza a un orden de temperatura -
de 70 a 80°C. La presión del vapor de la masa en
reacción no debe exceder en este momento preferi -
blemente de 1,4 a 2,1 kg/cm² aproximadamente. Como
comprenderán los expertos en el arte, puede extraer
se todo exceso de calor de reacción mediante un me
canismo standard de transferencia térmica. General
mente, durante el período de reacción anterior a
la operación de tratamiento térmico que se descri -
be con detalle más adelante, la temperatura debe -
mantenerse dentro del orden de 30 a 150°C y prefe -
riblemente de 70 a 110°C, en cuyo orden puede lle -
varse a cabo toda la reacción rápida y conveniente
mente.

- Al progresar la reacción, la temperatura
puede elevarse continuamente de manera que la pre
sión del vapor de reacción se mantenga aproxima
mente a 2,1 kg/cm². La temperatura en continua -
elevación compensa, en parte al menos, el efecto
de deceleración de la disminución de las concentra
ciones en la solución de óxido alquilénico y áci -
do dicarboxílico sobre el ritmo de la reacción, de

283156

manera que puede conseguirse un ritmo aceptable - mente bueno durante todo el intervalo de la reacción. Después de una hora aproximadamente de reacción, en cuyo tiempo se hace ascender la temperatura preferiblemente a 100-110°C, la presión del reactor empieza normalmente a descender con rapidez, indicando un consumo esencialmente completo del óxido alquilénico.



5. Durante la subsiguiente operación de -
10. tratamiento térmico, la temperatura de la reacción se eleva preferiblemente a unos 210°C y la masa en reacción se mantiene a esta temperatura durante dos horas aproximadamente, y preferiblemente durante no menos de hora y media. Aunque, como -
15. queda dicho, el número ácido del producto a tratar térmicamente debe ser del orden de 40 a 240, se obtienen los mejores resultados cuando dicho número se encuentra en el orden preferido de 65 a 125. Al elevarse la temperatura hacia 210°C, la presión
20. del vapor en el reactor continúa descendiendo hasta alcanzarse un vacío de 63,5 a 76 cm de Hg aproximadamente. Luego empieza a ascender la presión gradualmente y alcanza un valor de 0,7 kg/cm² aproximadamente después de dos horas a 210°C. El tiempo
25. de tratamiento térmico puede disminuirse considerablemente incluso a una operación de calentamiento por centelleo bajo condiciones adecuadamente elegidas. Por ejemplo, pueden incrementarse -
30. las superficies de presión y/o calentamiento, utilizándose la transferencia de calor a delgadas pe

283156

lículas de la masa en reacción para conseguir tal fin.



Al completarse el tratamiento térmico, la masa en reacción es enfriada preferiblemente a

5. unos 100°C y si se desea se añade entonces el segundo incremento de óxido alquilénico. El óxido alquilénico adicional puede consumirse en unos 30 minutos, tras lo cual puede tratarse la resina resultante con hidroquinona y cortarse con estireno de

10. la manera convencional para producir la composición final de monómero de poliéster.

En ciertos casos puede ser deseable emplear una purga de gas inerte durante el tratamiento a elevada temperatura. En tal caso, la masa en

15. reacción debe mantenerse en un orden de temperaturas de 100 a 125°C hasta que se haya consumido todo el óxido, indicado por la consecución de un buen vacío en el reactor. Entonces puede iniciarse la aplicación del gas purgador y llevarse a cabo

20. el tratamiento térmico en la forma habitual. Sin embargo, se ha observado que la purga descrita puede causar una pérdida del 10% aproximadamente de la masa en reacción, pero que el número ácido de la resina queda reducido al orden de 20 a 30 durante tal purga.

25.

Se ha observado que el tiempo total del proceso de preparación de una carga de resina de poliéster térmicamente acondicionada de acuerdo con la presente invención es normalmente del orden

30. de 5 a 6 horas, cuyo tiempo puede reducirse consi-

283156

derablemente mediante la utilización de técnicas de aumento del calentamiento y/o la presión que anteriormente se ha hecho referencia, en tanto que con los procedimientos convencionales en los



5. que se utilizan glicoles, en los cuales es necesaria la retirada del agua de condensación, el tiempo del proceso es del orden de 11 a 13 horas.

Aunque es conveniente usar presiones de a lo sumo 2,1 kg/cm², esto es simplemente por que los recipientes de reacción convencionales de los productores de resinas de poliésteres están normalmente calculados para resistir 2,1 kg/cm², entendiéndose que pueden emplearse si se desea superiores presiones de reacción.

15. Como es sabido en el arte de los poliésteres, los cambios en la relación molar entre anhidrido ácido insaturado y anhidrido ácido saturado afectan a la reactividad de la resina respecto al estireno. Por ejemplo, una relación molar entre anhidrido ácido maleico y anhidrido ácido ftálico de 1:1, como en el Ejemplo I, producirá una resina generalmente equivalente a las actualmente disponibles en el comercio. Puede obtenerse una resina más resistente, más dura y de curado más rápido (corto tiempo de gel, superior exotermia máxima) incrementando la proporción de anhidrido maleico.

En una modificación de la invención, el componente óxido alquilénico es parcialmente sustituido por el correspondiente glicol. Por ejem-

plo, mezclas conteniendo óxido propilénico y glicol dipropilénico y los habituales anhídridos ácidos han resultado dar poliésteres de particular interés. Sin embargo, es necesario entonces retirar el agua producida por la reacción de condensación a fin de alcanzar el deseado peso molecular.

5. En tal caso, el proceso puede llevarse a cabo en forma similar a la anteriormente descrita hasta que se complete el tratamiento térmico. Seguidamente, mientras se mantiene la temperatura a 210°C por ejemplo, puede purgarse el reactor con gas inerte hasta el nivel deseado. El progreso de la reacción de condensación puede seguirse mediante mediciones convencionales de la viscosidad.

15. La invención es ilustrada por los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

Se preparó un poliéster con los ingredientes seguidamente enumerados:

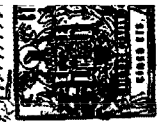
20.	<u>Partes en peso Moléculas-gramo</u>	
	Glicol propilénico	61 0,802
	Anhídrido maleico	263 2,68
	Anhídrido ftálico	397 2,68
	Oxido propilénico	280 4,828
25.	NaOH	1,25 0,0313

- (A) Los ingredientes sólidos fueron cargados en un reactor herméticamente cerrado capaz de resistir presiones del orden de 2,1 kg/cm² y equipado con medios para efectuar el vacío en el mismo, para la introducción de reactivos líquidos -
- 30.



- bajo presión de una bomba y para la agitación y cambio térmico de su contenido. Luego se cerró herméticamente el reactor y se efectuó el vacío en el mismo. Se bombearon a su interior los reactivos líquidos y se iniciaron la agitación y calentamiento. La reacción empezó en el orden de temperatura de 70 a 80°C, durante cuyo tiempo la presión de vapor de la masa en reacción fué aproximadamente de 1,05 a 1,4 kg/cm².
- 5.
10. Al progresar la reacción, la temperatura fué continuamente elevada a un ritmo tal que la presión del vapor en el reactor se mantuvo siempre a la presión de trabajo de aquél, que era de 2,1 kg/cm². Las superiores temperaturas fueron usadas a fin de acelerar la reacción, que tiende a disminuir al progresar, debido al consumo de óxido de propileno. Después de una hora aproximadamente de tiempo de reacción, con la temperatura del orden de 100 a 110°C, empezó a descender rápidamente la presión del reactor hasta la región del vacío, indicando esencialmente un completo consumo del óxido de propileno.
- 15.
- 20.
- (B) Luego se elevó la temperatura del reactor rápidamente a 210°C y se mantuvo la masa en reacción a esta temperatura durante dos horas aproximadamente. En este punto se enfrió la masa en reacción a unos 100°C y se añadió óxido de propileno adicional (42 partes en peso, equivalentes a 0,73 molécula-gramo) para descender el número ácido a 30 aproximadamente.
- 25.
30. (C) Al consumirse completamente el óxido de propileno

283150



no adicional, se añadieron 0,125 parte de hidroqui-
 nona y 577 partes de estireno a la masa en reacción.
 Tras su enfriamiento a la temperatura ambiente, es-
 ta masa constituyó el producto termoestable termina
 5. do.

Ejemplo II

Se repitió el Ejemplo I, con la excepción
 de incrementarse la cantidad de anhídrido ácido ma-
 leico de manera que la relación molar del mismo con
 10. el anhídrido ácido ftálico era de 1,5:1.

Ejemplo III

Se repitió el Ejemplo I, con la excepción
 de que en lugar del glicol propilénico se usó una
 cantidad equivalente molar de glicol dipropilénico.

15. Ejemplo IV

Se repitió el Ejemplo I con la excepción
 de que en lugar del glicol propilénico se empleó -
 una cantidad equimolar de ácido fumárico para ini-
 ciar la reacción. Para contrarrestar el ácido fumá
 20. rico, se redujo la cantidad de anhídrido maleico.
 La carga del reactor fue:

	<u>Partes en peso Moléculas-gramo</u>	
Acido fumárico	93	0,802
Anhídrido maleico	184	1,878
25. Anhídrido ftálico	397	2,68
Oxido propilénico	326	5,63
NaOH	1,25	0,0313

En la siguiente Tabla I se ofrecen unas
 comparaciones de las propiedades de las resinas de
 30. poliésteres basados en el óxido de propileno prepa

283156

radas de acuerdo con los Ejemplos I y II, respectivamente, con las de una resina de poliéster comercial producida por esterificación convencional de los componentes glicol y ácido dicarboxílico



- 5. (es decir, una composición resinosa de poliéster designada por Plaskon 941, fabricada y vendida por la División de Plásticos de Allied Chemical Corporation), y con otra resina de poliéster basada en óxido de propileno, preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 (A) y (C) solamente (es decir, sin la operación (B) de tratamiento térmico).

Tabla I

Propiedades de las resinas de poliésteres basados en óxido de propileno.

<u>Propiedades resinas líquidas.</u>	<u>Ejemplo I (A), (B), (C) tratamiento térmico.</u>	<u>Ejemplo 2 (tratamiento térmico)</u>	<u>Ejemplo I (A), (C) sin tratamiento.</u>	<u>Plaskon 941</u>
Número ácido del poliéster	30	45	35	30-40
Viscosidad diluida, poises	7	7	--	6-8
Porcentaje estireno	34,8	36	--	33-36
Tiempo gelificación SPI (65-88°C) minutos	6,0	5,5	14,0	4-6,0
Exotermia máxima, °C		210	113	204-215



283156

Tiempo 88°C
a exotermia
máxima, mi-
nutos.

2,0 1,8 -- 1,5-2,3

Propiedades físicas fundición 0,32 cm.

Dureza Barcol	46-48	48-50	34-36	45-50
Resistencia flexión kg/ cm ² , a tempe- ratura ambien- te	984	949	766	1055-1195

Resistencia flexión kg/cm ² a 71°C	562	738	Demasia- do fle- xible pa- ra ensa- yar.	562-773
---	-----	-----	--	---------

Módulo elasti- cidad, kg/cm ² a temperatura ambiente	45.000	43.590	12.725	45.700-48.510
--	--------	--------	--------	---------------

Módulo elasti- cidad, kg/cm ² , a 71°C	14.060	18.980	Demasiado flexible para ensa- yar.	17.580-21.100
---	--------	--------	---	---------------

Resistencia - tensil, kg/cm ² , a temperatura ambiente	598	633	318,5	562-703
--	-----	-----	-------	---------

% alargamiento en estado ten- sil	1,8	2,0	0,8	1,5-1,9
---	-----	-----	-----	---------

% absorción agua, 24 horas	0,25	0,22	--	0,19
-------------------------------	------	------	----	------

Ejemplos V-VII 2 83156



La siguiente Tabla II presenta los resultados de ensayos efectuados sobre diferentes resinas con el fin de correlacionar el efecto del tiempo y temperatura del tratamiento térmico con las propiedades de curado de las resultantes resinas.

5. Las resinas V-VII de la Tabla II fueron preparadas de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que las condiciones del tratamiento térmico fueron variadas como se indica en la Tabla.

10. bla.

Tabla II

Efecto del tratamiento a elevada temperatura sobre el tiempo de gelificación de la resina.

	<u>Condic. tratamiento</u>		<u>Ensayo tiempo gelif SPI</u>		
	<u>Temp. media, °C</u>	<u>Tiempo horas</u>	<u>Tiempo gel. minutos</u>	<u>Exoter mia - máxi- ma, °C</u>	<u>Tiempo hasta máximo</u>
Ejemplo I (A)					
(C) (sin tratamiento térm.)	-	-	13,5	113	-
Resina V	205	2	5,0	177	2,5
Resina VI	208	2	4,0	195	2
Resina VII	210	1	4,0	189	2,5

Ejemplo VIII

Para demostrar que sólo resinas de número ácido relativamente elevado experimentar satisfactoriamente una conversión a elevada temperatura de acuerdo con la presente invención, se ofrece una comparación de varias resinas en la siguiente Tabla III.

15.



Tabla III

283156

Efecto del número ácido sobre el tratamiento a elevada temperatura.

	Resina del			
	<u>Ejemplo II</u>	<u>Resina VI</u>	(3) <u>Resina VIII</u>	(3) <u>Resina IX</u>
5.	No. ácido resina.			
	99	68	35	25
	<u>Condiciones tratamiento</u>			
	Temperatura			
10.	media, °C	208	208	208
	Tiempo, horas			
	2,5	2,0	2,75	3,0
	<u>Prueba tiempo gelificación SPI</u>			
	Tiempo gelificación, minut.			
	4,5 (1)	4,0 (1,2)	5	5,5
15.	Exotermia			
	máxima, °C	201	196	165
	Tiempo hasta el máximo,			
	minutos	2,5	2,0	3,5

20. (1) El número ácido de la resina fué reducido a 35 aproximadamente antes del ensayo.

(2) Una parte de la diferencia en los resultados de los ensayos entre la resina del Ejemplo II y la Resina VI se debe también a la diferencia en las condiciones de tratamiento.

25. (3) Las resinas VIII y IX fueron preparadas como en el Ejemplo II, con la excepción de que el número ácido de las mismas fué reducido a los valores mostrados mediante inclusión de óxido propilénico adicional antes del tratamiento térmico.

30.

283156

La Tabla III muestra las ventajas de cargar el óxido alquilénico en dos porciones, de manera que la resina sometida a tratamiento térmico - tenga un número ácido relativamente elevado. Se ha



5. observado que con resinas de pesos moleculares de 1000 a 1500, el uso de la cantidad estequiométrica más un 5% de exceso de óxido en la primera etapa de reacción producirá una resina de número ácido de 70 a 100 aproximadamente, como es deseable para
10. permitir un adecuado tratamiento térmico.

Ejemplo IX

- Se repitió el Ejemplo I con la excepción de que se usaron 14,4 partes de agua (0,802 molécula-gramo) en lugar del glicol propilénico y que en
15. la etapa B se añadieron 53 partes de óxido de propileno para reducir el número ácido a 31,1. El número ácido al final de la etapa A era de 114.

Ejemplo X

- Se repitió el Ejemplo IX con la excepción de que la cantidad de anhídrido ácido maleico fué incrementada de manera que la relación molar entre él y el anhídrido ácido ftálico fuese de 1,5:
20. 1.

- Las comparaciones de las propiedades de
25. las dos resinas de poliéster basado en óxido de propileno, preparadas de acuerdo con los Ejemplos IX y X, con las de una resina de poliéster comercial producida por esterificación clásica de glicol y ácido dicarboxílico (es decir, una composición de resina de poliéster designada por Plaskon
- 30.

283156

941, fabricada y vendida por la División de Plásticos de Allied Chemical Corporation) y con otra resina de poliéster basado en óxido de propileno, preparada de acuerdo con el Ejemplo IX (A) y (C) solamente, (es decir, sin la operación (B) de tratamiento térmico), se ofrecen en la siguiente Tabla IV:



Tabla IV

Propiedades de las resinas de poliéster basado en óxido de propileno.

10.	<u>Propiedades resina líquida.</u>	Ejemplo IX (A), (B), (C) tratadas térmicamente.	Ejemplo X (A), (C) tratadas térmicamente.	Ejemplo IX (A), (C) (no tratadas térmicamente)	Flaskon 941
15.	No. ácido poliéster	31,1	46,3	35,5	30-40
	Número hidroxilo	43,6	38,6	-	25-40
20.	Viscosidad diluida (Gardner-Holt)	V	V	-	T-U
	Porcentaje estireno	34,7	36,2	35,1	33-36
25.	Estabilidad 120°C, minutos	55	50	-	40-60
	Duración almacenamiento 49°C, días	25 ⁺	25 ⁺	-	30
30.	Duración en recipiente catalizada, días	7	5	1	7

283156



Tiempo gelificación SPI (65-88°C), minutos	6,7	5,8	13,5	4-5,5
Exotermia máxima, °C	203	210	113	204-215
Tiempo 88°C a exotermia máxima, minutos.	2,0	1,9	-	1,5-2,3
<u>Propiedades físicas fundición 0,32 cm</u>				
Dureza Barcol	47	50	36	45-50
Gravedad específica-líquido	1,119	1,116	-	1,13
Gravedad específica-curada	1,22	1,21	-	1,22
Contracción volumétrica tras el curado, %	8,3	7,8	-	7,4
Resistencia flexión, kg/cm ² a la temperatura ambiente	1090	1104	837	1055-1195
Resistencia flexión, kg/cm ² a 71°C	599	752	Demasiado Flexible para ensayar	562-773
Módulo elasticidad, kg/cm ² a temperatura ambiente	45.280	43.520	12.125	45.700-48.510
Módulo elasticidad, kg/cm ² a				

712C	15.537	19.755	Demasiado	17.580-
			flexible	21.100
			para ensa	
			yar	



Resistencia ten-				
sil, kg/cm ² , a la				
temperatura ambien				
te	640	695	318	562-703
Alargamiento en es				
tado tensil, %	1,8	2,2	0,8	1,5-1,9
Absorción de agua,				
24 horas, %	0,26	0,20	-	0,19
Temperatura distor				
sión por calor (18,6				
kg/cm ² carga), 90	81	91	-	80-90

Ejemplos XI-XIV

La siguiente Tabla V presenta los resultados de los ensayos efectuados sobre diferentes resinas con el fin de correlacionar el efecto del tiempo y temperatura del tratamiento térmico con las propiedades de curado de las resinas resultantes. Las resinas XI-XIV de la Tabla V fueron preparadas de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo IX, con la excepción de que las condiciones del tratamiento térmico fueron variadas como se indica en la Tabla.

Tabla V.

283 1502



Efecto del tratamiento a elevada temperatura sobre el tiempo de gelificación de la resina.

	Condiciones tratam.		Prueba tiempo gelif. SPI		
	Temp. media °C	Tiempo horas	Tiempo gel minutos	Exotermia máx., °C	Tiempo - hasta el máx.
Ejemplo IX					
(A) (C) (sin tratam. tér)	-	-	13,5	113	-
Resina XI	205	2	5,0	177	2,5
Resina XII	208	2	4,0	195	2
Resina XIII	210	1	4,0	189	2,5
Resina XIV	210	1-1/2	3,5	204	2

Ejemplo XV

5. Para demostrar que sólo resinas de número ácido relativamente elevado (mayor que 40) experimentan satisfactoriamente una conversión a elevada temperatura - de acuerdo con la presente invención, se ofrece seguidamente una comparación de varias resinas en la Tabla VI.

Tabla VI

Efecto del número ácido sobre el tratamiento a elevada temperatura.

	<u>Ejemplo X</u>	<u>Resina XII</u>	<u>Resina XV(3)</u>	<u>Resina XVI</u> (3)
Número ácido resina	99	68,6	35	25
<u>Condiciones tratamiento</u>				
Temp. media, °C	207,5	208	208,5	208
Tiempo, horas	2,5	2,0	2,75	3,0
<u>Prueba tiempo gel. SPI</u>				
Tiempo gelif., minutos	4,5 (1)	4,0 (1,2)	5	5,5
Exotermia máxima, °C	203	195	165	158

283156

- 28 -



Tiempo hasta máximo,

minutos 2,25 2,0 3,5

- (1) El número ácido de la resina fue reducido aproximadamente a 35 antes de la prueba.
- (2) Una parte de la diferencia en los resultados de las pruebas entre la resina del Ejemplo 2 y la Resina VI se debe también a la diferencia en las condiciones de tratamiento.
- (3) Las Resinas XV y XVI fueron preparadas como en el Ejemplo X, con la excepción de que el número ácido de la resina fue reducido a los valores mostrados mediante inclusión de óxido propilénico adicional antes del tratamiento térmico.
5. 10.

La Tabla VI muestra además las ventajas de cargar el óxido alquilénico en dos porciones, de manera que la resina sujeta a tratamiento térmico tenga un número ácido relativamente elevado.

15.

Ejemplo XVI

La anterior Tabla VII muestra el efecto del número ácido sobre las propiedades de la resina. La resina XVII fue preparada por el método del Ejemplo X, con la excepción de que no se agregó ningún óxido de propileno adicional para reducir el número ácido inicial.

20.

Tabla VII

Efecto del número ácido sobre las propiedades de la resina.

	<u>Resina XVII</u>	<u>Ejemplo X</u>	<u>Plaskon 941</u>
<u>Propiedades de la resina líquida</u>			
Número ácido del poliéster	85,5	31,1	30-40

283156



Duración en recipiente, catalizada, días	5	7	7
Tiempo gel. SPI (65-88°C), minutos	4,4	6,7	4-5,5
Exotermia máxima, °C	201	203	204-215
Tiempo 88°C exotermia, mins.	2,3	2,0	1,5-2,3
<u>Propiedades físicas fundición 0,32 cm</u>			
Dureza Barcol	49	47	45-50
Resistencia flexión, kg/cm ² , a temperatura ambiente	1307	1090	1055-1195
Resistencia flexión, kg/cm ² , a 71°C	392	599	562-773
Módulo elasticidad, kg/cm ² , a temperatura ambiente	45.280	45.280	45.700-48.570
Módulo elasticidad, kg/cm ² , a 71°C	9350	15.537	17.580-21.100
Resistencia tensil, kg/cm ² , a temperatura ambiente	638,3	640	562-703
Alargamiento en estado tensil, %	1,7	1,8	1,5-1,9
Temperatura distorsión por calor (18,6 kg/cm ² carga), °C	74	81	80-90

NOTAS

Descrita suficientemente la naturaleza del in vento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de de-

283156



- talle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE. UU. de A. con fecha 7 de diciembre de 1961 bajo los números
5. 157.816 y 157.817 acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invencción por 20 años, en España "Procedimiento de obtención de resinas de poliester insaturado"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- "Procedimiento de obtención de resinas de poliester insaturado" que comprende la reacción conjunta de anhídrido maleico o una mezcla de anhídridos dicarboxílicos que contengan por lo menos un 10% molar de anhídrido maleico, y un óxido alquilénico, cuyo proceso se caracteriza porque los componentes reaccionan conjuntamente a una temperatura de 30 a 150°C y en proporciones tales que se obtenga un poliéster de un número ácido de 40 a 240, tratándose térmicamente el poliéster así obtenido a 180-250°C.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los componentes reaccionan conjuntamente en presencia, como iniciador, de agua, un compuesto dihidróxido, por ejemplo glicol, o un ácido dicarboxílico.
20. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el iniciador se halla presente en cantidad de hasta 4 moléculas-gramo por 1000 gramos de los componentes.
25. 30. los componentes.

283156



- 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 2^a y 3^a, caracterizado porque el iniciador se halla presente en cantidad del 0,5% por lo menos, por peso de los componentes.
5. 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque los componentes reaccionan conjuntamente en presencia, como catalizador, de hasta el 5% por peso de los mismos de una amina orgánica o una sal o hidróxido de un metal alcalino, un metal alcalino-térreo o una amina orgánica.
10. 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el iniciador y el catalizador, si los hay, se hallan conjuntamente presentes en cantidad igual por lo menos a 0,0075 molécula-gramo por 1000 gramos de los componentes.
15. 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en el que las cantidades de iniciador y catalizador, si los hay, están relacionadas por la expresión.
20.
$$I - C = \frac{R}{n}$$
donde I son las moléculas-gramo de iniciador, C las moléculas-gramo de catalizador, R la masa de reacción total y n un número entre 1000 y 1500.
25. 8^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el óxido alquilénico es óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de butileno.
30. 9^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el componente primero es una mezcla de anhídridos maleico y



ftálico en una relación molar de 1:1 a 1,5:1.

- 10^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliéster tiene un número ácido de 65 a 125 antes del tratamiento térmico.
- 5.
- 11^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el poliéster es tratado térmicamente a una temperatura de 180 a 250°C durante 1 a 3 horas, preferiblemente a unos 210°C durante 2 horas aproximadamente.
- 10.
- 12^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque después del tratamiento térmico el número ácido del poliéster es reducido a un valor entre 20 y 40.
- 15.
- 13^a.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el número ácido es reducido mediante la adición de más óxido alquilénico.
- 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13^a, caracterizado porque la relación molar entre los componentes es de 1:1 aproximadamente y se añade suficiente óxido alquilénico después del tratamiento térmico para establecer la relación entre las unidades derivadas del óxido alquilénico y las unidades derivadas del anhídrido ácido en 1,17:1 aproximadamente.
- 20.
- 25.
- 15^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque en el componente segundo el óxido alquilénico es parcialmente sustituido por el correspondiente glicol y se retira agua de la mezcla de reacción después del tra
- 30.

tamiento térmico.

283156



16.- "Procedimiento de obtención de resinas de poliester insaturado"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

5. Esta memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 DIC. 1962

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MOSES