

287352



287352

287352

MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO
DE FABRICACION DE ESTERES COMPLEJOS".

a favor de

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET LU-
BRIFIANTS

domiciliado en 1 & 4, Avenue de Bois-Préau, RUEIL-

MAISON, S. & O, FRANCIA.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente francesa No.
895.630 del 25 de abril de 1962.

INVENTOR: Moise LERER, de nacionalidad francesa.

287352



El presente invento se refiere a nuevos ésteres complejos resultantes de la esterificación de los metadioxanos por medio de poliacidos carboxílicos o de sus derivados funcionales, en presencia de compuestos hidroxilados.

5 Los ésteres así formados se presentan, según su grado de condensación, bajo la forma de líquidos más o menos viscosos o de resinas sólidas. Los que derivan de ácidos carboxílicos insaturados están dotados de propiedades secantes. Pueden utilizarse pues, como bases de pinturas y barnices, ya sea solos, ya en mezcla con otros
10 constituyentes usuales de pinturas y barnices, o también como agentes de encolado, como material de impregnación para la fabricación de productos estratificados, etc., Pueden someterse igualmente a tratamientos de polimerización o de copolimerización con otros monómeros polimerizables, tales como el estireno, el ortoftalato o el tereftalato de alilo, etc., que permiten, según el caso, obtener resinas termoendurecibles o termoplásticos que pueden substituirse con ventaja, en sus empleos, a las resinas conocidas de tipo poliéster.

15 Los ésteres complejos derivados de ácidos saturados pueden utilizarse como plastificantes o como materia prima para la fabricación de pinturas y barnices, por ejemplo por calentamiento con aceites secantes tales como el aceite de lino o el aceite de madera de china.

20 Como metadioxanos, se podrán utilizar metadioxanos simples o substituidos, por ejemplo, ya sea por radicales hidrocarbonados que pueden llevar en sí agrupamientos funcionales, ya sea directamente por agrupamientos funcionales.

25 A título de ejemplos no limitativos, se podrán utilizar los metadioxanos resultantes de las reacciones de condensación de las olefinas simples, que contengan por ejemplo de 3 a 20 átomos de carbono, con el formaldehído o sus polímeros. Se dará preferencia, sin
30

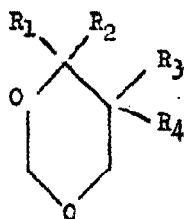
287352



embargo, al 4-metilmetadioxano, al 4,4-dimetilmetadioxano y al 4,5-dimetilmetadioxano.

Quede bien entendido, sin embargo, que se pueden utilizar igualmente alcoholes metadioxánicos, por ejemplo el 4-metilo-4-(2'-hidroxietilo) metadioxano, así como compuestos policíclicos que contengan por lo menos un ciclo de naturaleza metadioxánica en su molécula.

Los metadioxanos particularmente adaptados responden a la siguiente fórmula:



en la cual los radicales R, idénticos o diferentes, pueden ser hidrógeno o radicales alquilos o hidroalquilos que contengan de 1 a 18 átomos de carbono.

Los ácidos utilizados son del tipo poliácido. Pueden ser saturados o etilénicos y contener, por ejemplo, de 2 a 20 átomos de carbono.

Como ácidos saturados se podrá utilizar, por ejemplo, el ácido glutárico, el ácido succínico, el ácido adípico o un ácido ftálico. Como ácidos etilénicos, se podrá emplear, por ejemplo, el ácido maleico o el ácido fumárico. Cualquiera que sea su tipo, podrán ser acíclicos o cíclicos, cual es el caso particularmente de la colofonia y de los ácidos que contiene. Se pueden utilizar asimismo mezclas de varios de estos ácidos.

Los compuestos hidroxilados utilizados solos o en mezcla, comprenden particularmente los alcoholes, polioles y ésteres de polioles que comprenden al menos un grupo -OH libre, tales como, por ejemplo, el etanol, el butanol, los alcoholes "oxo", el dodecanol, el octadecanol, el etilenoglicol, el dietilenoglicol, el éter monoetil-



lico del dietilenoglicol, la glicerina, el pentaeritritol, así como sus homólogos o sus derivados de sustitución.

Pueden utilizarse igualmente ácidos-alcoholes, principalmente el ácido cítrico, el ácido tártrico, etc....,

5 Los compuestos hidroxilados se añadirán al metadioxano y al ácido al comienzo o, de preferencia, en el curso de la reacción entre estos dos últimos (por ejemplo media hora o más después del principio de esta reacción), en proporción calculada (o con ligero exceso) en relación al índice de ácido de la mezcla reaccional, a fin de obtener esteres de índice de ácido poco elevado, por ejemplo inferior a 80.

10 Las proporciones de reactivos más apropiados correspondan, para un equivalente de ácido, a 0,25-3 equivalentes metadioxánicos y 0,1-2 equivalentes OH de los alcoholes o polioles, bien entendido que un ciclo de metadioxano simple se cuenta por 2 equivalentes metadioxánicos.

15 No obstante, entre estos límites, la suma de los equivalentes (metadioxánicos + OH) será igual, por lo menos, al número de equivalentes -ácido y alcanzará, de preferencia, 1,25 a 2 veces este número.

20 La esterificación de los metadioxanos por medio de los ácidos carboxílicos o de sus derivados funcionales, en presencia de compuestos hidroxilados, puede realizarse por los procedimientos clásicos de esterificación, teniendo en cuenta que por derivado funcional de un ácido carboxílico, se entiende todo compuesto carbonilado o carboxilado conocido capaz de substituirse al ácido mencionado en una reacción de esterificación, y por ejemplo un anhídrido de ácido, un cloruro de ácido, un ester de alcohol o de polialcohol de débil peso molecular, una amida, una imida, etc..., sin que esta lista sea limitativa. Se utilizará, sin embargo, de preferencia, un anhídrido de

25

30

287352



ácido.

51

Para realizar la esterificación, se pondrán en contacto los reactivos, eventualmente adicionados de una pequeña cantidad de un catalizador de esterificación clásica y/o de un solvente inerte, a una temperatura suficiente para obtener una velocidad de reacción satisfactoria.

10

Como catalizador de esterificación clásica, se puede utilizar por ejemplo un ácido mineral u orgánico, un óxido o hidróxido metálico, una sal de reacción ácida, un deshidratante, etc...

15

La temperatura de reacción dependerá de la reactividad de los reactivos, en particular de la del ácido o de sus derivados funcionales. Así por ejemplo, se utilizarán ventajosamente los ácidos carboxílicos entre 100 y 300°C, en tanto que los cloruros de ácidos se podrán utilizar a la temperatura ordinaria o incluso inferior. Con los anhídridos de ácidos, se operará de preferencia a una temperatura intermedia, por ejemplo entre 120 y 250° C.

20

Los compuestos volátiles eventualmente liberados en el curso de la reacción y particularmente el formaldehído, el agua, etc..., se desprenden generalmente, al menos en parte, del medio reaccional.

25

Esta eliminación puede favorecerse por arrastre azeotrópico, por ejemplo por medio del metadioxano cuando este último es suficientemente volátil.

30

Este desprendimiento puede facilitarse, por otra parte, por arrastre de los productos formados por medio de un gas inerte o de un compuesto capaz de formar con éstos mezclas azeotrópicas.

Se puede seguir fácilmente el desarrollo de la reacción por la medida de características físicas y, por ejemplo, por medida de la viscosidad, de la densidad o del índice de refracción de la mezcla reaccional, o por determinaciones químicas, consistentes por ejemplo en efectuar periódicamente dosificaciones de acidez de esta mezcla.

287352



Después de la separación de los productos volátiles formados en el curso de la reacción, el líquido o la resina restante está constituido al menos en parte, por los esteres del presente invento. Puede utilizarse tal como se encuentra o bien después de haber sido sometido a tratamientos clásicos de lavado, de neutralización por medio de sustancias básicas, de decoloración, de destilación de los reactivos no convertidos, etc...

5

En lo que antecede, operando con monocalcoholes, se obtienen productos poco condensados, y por consiguiente poco viscosos, lo que les hace generalmente más aptos para su utilización como plastificantes.

10

Se ha comprobado que los esteres complejos obtenidos según el invento presentaban diversas ventajas con relación a los esteres simples resultantes de la reacción de los ácidos carboxílicos con los metadioxanos solos, en particular una menor acidez y la posibilidad de obtener, a partir de ácidos no saturados o de sus derivados funcionales, esteres cuya copolimerización con el estireno u otros monómeros polimerizables proporciona productos infusibles a un tiempo más duros, menos frágiles y más resistentes al calor que los esteres simples mencionados.

15

20

Los ejemplos siguientes, que se dan a título no limitativo, ilustran el procedimiento del presente invento:

EJEMPLO 1

Se utiliza un reactor provisto de termómetro, de agitador mecánico, de tubo de introducción de gas, y de ampolla de bromo, y sobre el cual va dispuesto un separador que permite el retorno al reactor de la fase destilada superior.

25

Se introducen en el reactor 98 g. de anhídrido maleico y 1 g de alúmina activada, y se calienta a 180° C. Se introduce a continuación progresivamente, en dos horas y media, agitando y haciendo pa-

30



287332

1957

5 sar una ligera corriente de gas inerte (nitrogeno o CO₂), 232 g de 4,4-dimetilmetadioxano, manteniendo la temperatura del reactor hacia los 190° C. Se continúa el calentamiento durante 6 horas suplementarias hacia los 190° C y se concentra bajo 20 mm de mercurio a 150° C.

Se obtiene una resina muy ácida (índice de ácido = 200, es decir, que se necesitan 200 mg de KOH para neutralizar 1 g de resina).

EJEMPLO 2

10 En el aparato descrito en el ejemplo 1, se introducen 98 g de anhídrido maleico y 1 g de alúmina activada y se calienta a 180° C. Se introducen a esta temperatura 116 g de 4,4-dimetilmetadioxano, en 2 horas y media, y se calienta durante otros 30 minutos. El índice de ácido es entonces de 327. Se añaden 60 g de dietilenglicol y se continúa el calentamiento a 190° C aproximadamente durante 15 5 horas y media; después, se concentra bajo 20 mm de mercurio a 150° C para eliminar los productos volátiles.

Se obtienen 226 g de resina de un índice de ácido 60.

EJEMPLO 3

20 Se opera como en el ejemplo 2, pero sustituyendo el dietilenglicol por dipropilenglicol.

Se obtienen 222 g de resina de índice de ácido 65.

EJEMPLO 4

25 Se calienta a 150° C, durante 2 horas, una mezcla de 60 g de anhídrido maleico con 100 g de 4-métilo-4-(2'-hidroxietilo)metadioxano y 1 g de alúmina activada. Se introducen a continuación 50 g de dietilenglicol y se calienta durante otras 4 horas, llevando progresivamente la temperatura hasta 190° C., y dejando destilar los productos volátiles, bajo la presión atmosférica y después bajo una presión progresivamente reducida hasta 50 mm de mercurio.

30 Se obtienen así 170 g de resina de un índice de ácido igual



287352

LA ABN. ABN.

a 79.

EJEMPLO 5

En el aparato descrito en el ejemplo 1, se introducen 98 g de anhídrido maleico y 1 g de sulfato mercuríco y se calienta el conjunto a 180° C. Se introducen a esta temperatura 116 g de 4,4-dimetilometadioxano y se prosigue el calentamiento durante 70 minutos. El índice de ácido es de 347. Se añaden entonces 50 g de glicerina y se calienta a 200-215° C durante 2 horas y media. Se concentra bajo 50 mm de mercurio y se obtienen 220 g de resina de un índice de ácido 60.

EJEMPLO 6

Se mezclan 10 g de la resina obtenida en cada uno de los ejemplos precedentes con 5 g de estireno, 0,05 g de peróxido de metil-etilacetona y 0,05 g de octanoato de cobalto a 6% de cobalto.

En cada caso, el producto resultante se transforma progresivamente en una resina infusible, dura pero resistente, sin embargo, a los choques. Esta transformación puede acelerarse por calentamiento.

EJEMPLO 7

En el aparato del ejemplo 1, se introducen 98 g de anhídrido maleico y 1 g de alúmina activada y se calienta a 180° C. Se introducen a esta temperatura 116 g de 4,4-dimetilometadioxano en 1 hora. Se añaden después poco a poco, a 200° C, en 9 horas, 130 g de alcohol amílico normal.

Se obtienen 270 g de líquido viscoso de un índice de ácido 40.

EJEMPLO 8

Se introducen en el aparato descrito en el ejemplo 1, 148 g de anhídrido ortoftálico, 116 g de 4,4-dimetilometadioxano y 2,6 g de ácido fórmico como catalizador, y se calienta a 150° C durante 2 horas y media. Se añaden a continuación 163 g de dietilenglicol y se calienta a 180° C durante 7 horas. Después se concentra bajo 20 mm. de

287352



24 APR 1963

mercurio (170° C en el reactor). Se obtienen 324 g de resina de un índice de ácido 73.

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

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de ésteres complejos que comprende la provocación de reacción de poliácidos carboxílicos o de sus derivados funcionales con metadioxanos y alcoholes, polioles o ésteres de polioles, que comprenden al menos un grupo -OH libre.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la temperatura de reacción está comprendida entre 100 y 300° C.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el cual los alcoholes polioles o ésteres de polioles no se hacen entrar en reacción sino después de por lo menos media hora de reacción entre los poliácidos y los metadioxanos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se utiliza, para 1 equivalente de ácido, de 0,25 a 3 equivalentes metadioxánicos y de 0,1 a 2 equivalentes OH, siendo la suma de los valores de estos dos últimos equivalentes por lo menos igual a 1.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el metadioxano es el 4,4-dimetilmetadioxano.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el poliácido carboxílico es el ácido maleico.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el derivado funcional de poliácido carboxílico es el anhídrido maleico.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el derivado funcional de poliácido carboxílico es el anhídrido ortoftálico.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se opera en presencia de un catalizador de esterificación convencional.



10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ESTERES COMPLEJOS".

5 Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez páginas escritas a máquina.

Madrid, 24 de Abril 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P.

[Handwritten signature]

5

10

15

20

25

30