



300328

PATENTE DE INVENCIÓN

P.D. File 7100-63.

300328

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de un ester de ácido isoftálico".

Solicitante:

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

Este invento se refiere a un procedimiento de preparación de esteres, productos de reacción de ácido isoftálico y de un oxido alquilenico, y a la preparación de polímeros derivados de los mencionados productos de reacción.

5.



300328

- Es bien sabido que las resinas poliestéricas insaturadas, pueden obtenerse por la reacción de un alcohol polihídrico, por ejemplo glicol etilénico con un ácido polibásico alifático, insaturado, por ejemplo ácido maleico o fumarico y un ácido polibásico aromático, por ejemplo ácido ftálico. Es sabido también que cuando se utiliza el ácido isoftálico, como ácido polibásico aromático y saturado, se obtiene una resina de propiedades superiores en comparación con las resinas obtenidas utilizando otros ácidos polibásicos aromáticos; se observan por ejemplo una mejor resistencia química una resistencia al choque mas elevada, y una resistencia térmica superior.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se ha demostrado que pueden obtenerse resinas poliestéricas mejoradas, preparando primero un ester intermedio que es el producto de reacción del ácido isoftálico y un glicol, y haciendo reaccionar éste éster intermedio con un ácido polibásico alifático, insaturado. Sin embargo, aunque las resinas obtenidas de este modo tienen mejores resistencias a la flexión y al choque, y una temperatura mas elevada de distorsión térmica y de reblandecimiento, los inconvenientes derivados del empleo del ácido isoftálico, reconocidos desde hace mucho tiempo en la técnica, continúan presentes. Estos inconvenientes derivan del hecho de que el ácido isoftálico es insoluble o, por lo menos, solo ligeramente soluble en el

27
300328



- medio de reacción, durante la esterificación, necesitando por tanto elevadas temperaturas de reacción, por ejemplo de 180°C a 240°C y periodos de reacción prolongados, tal como de 6 a 20 horas,
5. para llevar a cabo la esterificación satisfactoria. Además el procedimiento conocido para preparar el ester intermedio, requiere destilaciones fraccionadas, complejas, para retirar el agua formada durante la reacción, y han de adoptarse precauciones, para retornar el glicol contenido en el destilado al reactor, para evitar ineficacias excesivas.
10. Se ha observado que un ester, producto de reacción del ácido isoftálico y de un óxido etilénico, puede obtenerse de modo muy satisfactorio, utilizando como catalizador de esterificación una sal cuaternaria de amonio. Así pues, este invento comprende un procedimiento, para la preparación de un ester de ácido isoftálico, en el que se hacen reaccionar entre sí ácido isoftálico y un óxido etilénico, utilizando un catalizador de esterificación constituido por una sal cuaternaria de amonio.
15. El procedimiento a que este invento se refiere, proporciona un medio por el cual el ester, producto de reacción puede prepararse sin utilizar sistemas superiores de fraccionamiento, complejos y costosos, dado que el empleo de un óxido de alquileo no da lugar a la formación de agua durante la esterificación, como ocurre al emplearse un glicol. Además, no existe el problema de las pérdidas
- 20.
- 25.
- 30.



300328

- de oxido de alquileno, análogas a las pérdidas de glicol del procedimiento conocido en el sistema de fraccionamiento superior. Así, pues, por el procedimiento a que este invento se refiere pueden obtenerse rendimientos del 100%, practicamente.
5. Las temperaturas y los tiempos de reacción del procedimiento de este invento son considerablemente inferiores a los del procedimiento conocido, a causa del efecto promotor del catalizador de sal cuaternaria de amonio, con lo cual se hace mas económico y de mayor posibilidad de aplicación el empleo de ácido isoftálico en los poliesteres.
10. Los esteres de este invento, pueden prepararse convenientemente como sigue: El ácido isoftálico, el oxido de alquileno y una proporción catalítica eficaz de un haluro cuaternario de amonio, soluble en el medio de reacción, se cargan en un recipiente de presión, y la mezcla se calienta a una temperatura del orden de 70°C a 120°C, hasta la terminación de la reacción que corrientemente necesita de 30 a 90 minutos. El ester resultante, que generalmente tiene un número de ácido de 5 a 100, reaccionará rápidamente, al usarse para la preparación de los poliesteres insaturados por esterificación convencional con ácidos o anhídridos maléico o sumálico.
15. El oxido de alquileno puede introducirse por completo al iniciarse el procedimiento o puede agregarse de modo continuo o por partidas, durante un periodo de tiempo en el curso de la reacción.
- 20.
- 25.
- 30.



300328

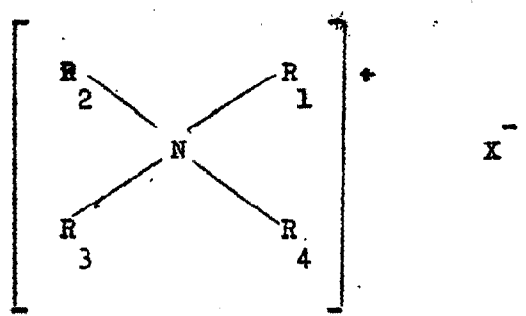
- Los óxidos de alquileno adecuados para utilizarse en este invento son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, o mezclas de los mismos. El óxido de alquileno preferido, es el óxido de propileno. Durante la reacción entre el ácido isoftálico y el óxido de alquileno, éste, si se halla presente en cantidades apreciablemente superiores al equivalente estequiométrico del ácido isoftálico empleado,
5. tiende a condensarse consigo mismo en cierto grado, para formar grupos diglicol y poliglicol en la cadena poliestérica. Así pues, puede ser conveniente que la relación de óxido de alquileno a ácido isoftálico sea tan elevada como la de 4 a 1, para obtener la flexibilidad deseada en los productos finales. Por otra parte, dado que el semi-éster de ácido isoftálico y óxido de alquileno, puede ser útil en la preparación de poliésteres insaturados, la relación de óxido de alquileno a ácido isoftálico, puede ser tan reducida como 1 a 1 aproximadamente.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las sales cuaternarias de amonio utilizadas como catalizadores en el procedimiento de este invento, son con preferencia haluros cuaternarios de amonio, aunque puede usarse cualquier sal cuaternaria de amonio que sea soluble en el medio de reacción y compatible con él. El ion halógeno es, con preferencia el cloro, ya que el uso de cloruros cuaternarios de amonio reduce la posibilidad de decoloración en la resina producto, y pueden encon-
- 25.
- 30.



300328

trarse fácilmente en el comercio. Resultan especialmente adecuados los compuestos de la fórmula:



en la que X es halógeno, y R₁, R₂, R₃ y R₄ que pueden ser iguales o distintos, don radicales

- 5. orgánicos, por ejemplo, alquilo, alquenilo, alquilo, arilo o aralquilo. Un grupo especialmente útil de haluros cuaternarios de amonio son aquellos en los que, en la fórmula anterior, R₁ es un grupo bencilo, y R₂, R₃, R₄, son grupos alquilo, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, amilo o similares. Como ejemplos de haluros de amonio adecuados, pueden citarse:



cloruro de bencil trimetil amonio

bromuro de " " "

cloruro de " trietil "

" de " tripropil "

" de " tributil "

" de cetil trimetil "

" de octadecil " "

" de fenil " "

" de tolil " "

ioduro de bencil " "

bromuro de octil " "

El ejemplo siguiente aclara este invento.

E j e m p l o - 1.

- En un recipiente de presión se cargó una mezcla de una mol de ácido isoftálico, dos moles de óxido de propileno y 4% en peso de la carga total, de una solución al 60,5% de cloruro de bencil trimetil amonio, en agua, como catalizador. La temperatura se dejó ascender desde alrededor de 25°C hasta unos 80°C durante un periodo de 45 minutos tiempo en el que la temperatura de reacción aumentó rápidamente hasta un punto máximo; la reacción a partir de este momento se completó en unos
- 5.
 - 10.



300328

30 minutos, como indicó la presión en el recipiente, al descender a la presión atmosférica. El éster intermedio resultante, tenía un número ácido de 46.

5. La preparación de poliésteres insaturados utilizando el éster producto de este ejemplo se aclara a continuación: a 74 partes del éster producto del ejemplo, se añaden 26 partes de anhídrido maleico y se deja que continúe la esterificación de condensación en condiciones normales, hasta que el número de ácido obtenido sea de 1 a 50. La resina poliésterica insaturada, así obtenida, se mezcla con una cantidad suficiente de monómero polimerizable, por ejemplo estireno, y
- 10.
15. un catalizador de peróxido, para llevar a cabo el curado, obteniéndose así una resina modificada de ácido isoftálico, infusible y degradada.

20. Si se desea un mayor contenido de insaturación, puede añadirse ácido maleico o fumárico adicional al éster producto anterior, junto con cantidades equivalentes de glicol u otro poliol.

N O T A

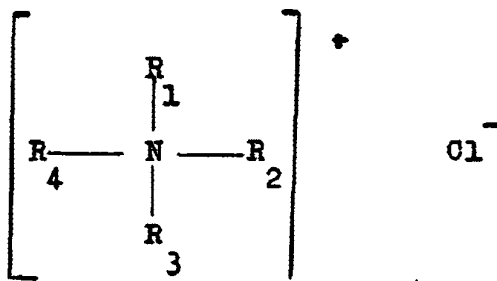
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha nº Ser.
- 30.



284.022 de fecha 29 mayo 1963, acogiéndose 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 Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ESTER DE ACIDO ISOFTALICO"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de un ester de ácido isoftálico, caracterizado por comprender el hacer reaccionar entre el ácido isoftálico y un óxido alquilénico, utilizando como catalizador de esterificación, una sal cuaternaria de amonio.

15. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la sal cuaternaria de amonio es un haluro cuaternario de amonio, especialmente de la fórmula



en la que R₁ es un radical bencilo y R₂, R₃, R₄

300328



que pueden ser iguales o distintos son, cada uno un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

5. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque el haluro cuaternario de amonio es el cloruro de bencil trimetil amonio.

10. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 2ª ó 3ª, caracterizado por comprender el calentar en condiciones de presión autogena, una mezcla de ácido isoftálico, óxido de alquileno y el haluro cuaternario de amonio a una temperatura de 70°C a 120°C, hasta obtener un ester que tenga un número de ácido de 5 a 100.

15. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4ª, caracterizado porque la relación molar de óxido de alquileno o ácido isoftálico, es de 4:1 a 1:1.

20. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido de alquileno es óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de butileno.

25. 7ª.- Procedimiento para la preparación de un éster de ácido isoftálico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.



300328

Esta memoria consta de 11 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 MAY. 1954

ALLIED CHEMICAL CORPORATION.

J. GOMEZ REBO Y C^{DA}