

PATENTE DE INVENCION

P.D. File 7100-58.

3 01 028



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de un poliéster".

Solicitante:

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

Este invento se refiere a la preparación de poliésteres lineales que contengan residuos de anhídridos de ácidos di carboxílicos, etilénicamente insaturados, en la cadena polimérica, y que son

5. adecuados para degradarse con un compuesto monómero



301028

etilénicamente insaturado.

- Los óxidos de alquileno se han reconocido ya como materiales potencialmente útiles para la preparación de poliésteres, pero los primeros intentos para preparar poliésteres partiendo de óxidos de alquileno, dieron por resultado productos dotados de bajas propiedades físicas, en comparación con los poliésteres obtenidos partiendo de alcoholes. Recientemente se descubrió que los óxidos de etileno pueden reaccionar con anhídridos de ácidos dicarboxílicos, en una zona de temperaturas desde 30°C a 150°C, utilizando una base enérgica tal como el hidróxido sódico, como catalizador, y una pequeña cantidad de agua como iniciador. Este procedimiento proporciona poliésteres perfeccionados pero sus propiedades físicas son todavía inferiores a los poliésteres obtenidos partiendo de glicoles, y tienden a tener un color más débil, así pues son de valor comercial reducido.
- En la actualidad es sabido que las bajas propiedades físicas de las resinas obtenidas de óxidos de alquileno, por el procedimiento anterior, pueden mejorarse a un nivel comparable con los ésteres preparados partiendo de alcoholes dihidrícos, sometiendo las resinas a un tratamiento térmico entre 200 y 240°C aproximadamente, con preferencia de 210 a 220°C, con preferencia durante algunos minutos, a varias horas. Sin embargo, este tratamiento degrada más aún el color de las resinas hasta convertirlas en extremadamente oscuras hacién-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



301028

dolas por tanto inaceptables para muchas aplicaciones comerciales.

5. Se ha descubierto que el color de las resinas poliéstericas preparadas haciendo reaccionar óxidos de alquileno con ácidos o anhídridos dicarboxílicos, se mejora en alto grado si, como catalizador, se utiliza un compuesto de litio.

10. De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para preparar un poliéster, que comprende el calentar por lo menos un anhídrido de ácido dicarboxílico, alfa beta-insaturado, o

15. una mezcla de anhídridos o ácidos dicarboxílicos, que contenga por lo menos 10 moles por 100 de un anhídrido o ácido dicarboxílico, alfa-beta-insaturado, o una mezcla de anhídridos o ácidos dicarboxílicos que contengan, por lo menos 10 moles % de anhídrido ácido dicarboxílico alfa-beta-insaturado con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos, en presencia

20. de una cantidad catalítica de un compuesto de litio hasta obtener un producto de reacción por un índice de acidez de 20 a 130 aproximadamente, y manteniendo luego dicho producto a una temperatura de 200 a 240°C aproximadamente, durante un período de 30 minutos a 6 horas aproximadamente.

25. El procedimiento a que este invento se refiere, se describe a continuación utilizando anhídridos dicarboxílicos, pero debe tenerse presente que si se deseara, podrían usarse los ácidos correspondientes.

30.



301028

El empleo de un compuesto de litio como catalizador, proporciona una mejora inesperadamente superior en cuanto a color, en comparación con cualquiera de los compuestos antes citados, tal como el óxido sódico. Se prefiere que el catalizador se emplee en una cantidad de 0,05 a 0,5 aproximadamente, en peso, sobre la base de los óxidos y anhídridos dicarboxílicos totales o ácidos presentes.

10. Los compuestos de litio adecuados para usarse como catalizadores en este procedimiento, incluyen, por ejemplo, hidróxido de litio, etóxido de litio y sales de este metal tales como cloruro, bromuro, carbonato, acetato, nitrato, sulfato y ftalato, de litio. Se ha observado que cuando un catalizador básico, tal como hidróxido lítico, se utiliza en presencia de cantidades estequiométricamente equivalentes de óxido alcalino y anhídrido dicarboxílico, el óxido reacciona casi por completo con el anhídrido, mientras que el empleo de un catalizador ácido en condiciones análogas, hace que parte del óxido de alquileno forme unidades diglicol y poliglicol en la cadena polímera.
15. Para los fines de este invento, se prefiere utilizar hidróxido lítico como catalizador.

20. El procedimiento se aplica mezclando entre sí los anhídridos dicarboxílicos, el catalizador de litio y un iniciador, tal como el agua, y calentando la mezcla a una temperatura suficiente para fundir los anhídridos, que corriente-

25. 30.



301028

- mente será del orden de 75 a 190°C. Otros iniciadores adecuados, comprenden los glicoles difuncionales, tales como el glicol etilénico y el glicol propilénico, y ácidos carboxílicos difuncionales, por ejemplo los ácidos fumárico y maleico. Desde luego, cuando se utiliza un ácido dicarboxílico tal como el ácido fumárico en la formulación del poliéster, se evita la necesidad de otro iniciador.
5. El óxido de alquileno, ventajosamente en cantidad estequiométrica, se añade a continuación al anhídrido en fusión, con preferencia de modo continuo, durante un período que, correspondientemente, es de 1 a 12 horas. Como variante, el óxido de alquileno puede añadirse en porciones, o la cantidad completa a reaccionar puede mezclarse con los anhídridos dicarboxílicos y el catalizador, al empezar la reacción. Análogamente, aunque todos los anhídridos dicarboxílicos se mezclan corrientemente entre sí al iniciar la reacción, puede ser conveniente hacer reaccionar el óxido de alquileno con distintos anhídridos dicarboxílicos en varias etapas, para colocar distintas formas moleculares específicas a lo largo del eje de la cadena polimérica. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar inicialmente un óxido de alquileno con anhídrido ftélico, enfriarse la masa de reacción, cargar anhídrido maleico a la masa y al óxido de alquileno nuevamente y añadir otra vez óxido de alquileno a la masa para su reacción con el anhídrido maleico.
10. Durante la adición del óxido de alquileno,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



301028

- la temperatura del producto fundido se mantiene entre 125°C y 133°C, o se deja que aumente lentamente desde una temperatura de alrededor de 90°C a una temperatura de unos 200°C. Para evitar el empleo
5. de equipo adicional, este invento se realiza normalmente a la presión atmosférica, pero puede aplicarse a presión aumentada, con resultados beneficiosos, tales como un periodo de reacción más reducido, y una pérdida inferior de óxido de alquileno
10. a proporciones más rápidas de adición. Se han obtenido resultados satisfactorios, a presiones de hasta 7 kg/cm², y aun mayores. Cuando el óxido de alquileno se ha añadido y se ha terminado la reacción de esterificación, el producto resinoso ha de
15. tener un índice de acidez de 20 a 130, aproximadamente, con preferencia de alrededor de 40 a 80°C.

- Después de la adición completa del óxido de alquileno, se precisa corrientemente el tratamiento térmico del producto resultante, para obtener una resina dotada de propiedades físicas satisfactorias. Se cree que el tratamiento térmico fomenta la isomerización de la estructura maleica a la fumérica. Se obtiene corrientemente una resina satisfactoria, calentando el producto a una temperatura de 200 a 240°C, aproximadamente durante 30 minutos a 6 horas. El tiempo preciso para el tratamiento térmico variará según la temperatura empleada y la naturaleza de la resina. Dado que el caldeo prolongado a temperaturas elevadas tiende
20. a degradar el color de una resina, debe emplearse
- 25.
- 30.



301028

- la temperatura y el tiempo de caldeo más reducidos posibles, susceptibles de proporcionar propiedades satisfactorias en la resina, como se indica por el tiempo de gelación más corto y la temperatura exotérmica máxima. Después del tratamiento térmico, es corrientemente necesario añadir una cantidad adicional de óxido de etileno suficiente para que el índice de acidez el producto final esté comprendido entre los límites comerciales deseados. La resina poliésterica final obtenida, tendrá normalmente una viscosidad comprendida entre G y K de la escala de GARDNER (a 25°C; 60% de sólidos en celosolve metílico) y un índice de acidez de 10 a 70 aproximadamente, con preferencia alrededor de 10 a 40. El poliéster se diluye o rebaja corrientemente con alrededor de 20 a 50% en peso de la composición total, de un monómero polimerizable que tenga por lo menos un grupo $\text{CH} = \text{C}$, tal como por ejemplo estireno o vinil tolueno.
5. Aunque normalmente se añade todo el catalizador al anhídrido fundido al principio de la reacción, resulta a menudo conveniente agregar el catalizador en porciones a intervalos periódicos durante la adición del óxido de alquileo, y, en algunos casos, se prefiere añadir el catalizador continuamente al agregar el óxido de alquileo. La adición discontinua o continua del catalizador, tiende a hacer que la reacción se termine más rápidamente, lo cual, además de proporcionar tiempos de reacción más reducidos, facilita la conservación
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



301028

del producto de reacción dentro de las especificaciones deseadas para la resina. Además, es posible introducir distintos catalizadores en el sistema de reacción, de tal modo que pueden usarse catalizador elegidos para comunicar la formación de cadenas específicas, desarrollando así propiedades deseadas en la resina.

5. Los óxidos de alquileno adecuados para usarse en este invento, incluyen óxido de etileno, óxido de propileno y óxidos de butileno, prefiriéndose el segundo. Durante la reacción entre los anhídridos di-carboxílicos y el óxido de alquileno, éste, si se halla presente en una cantidad apreciablemente superior al equivalente estequiométrico de los anhídridos usados, tiende a condensarse consigo mismo en cierto grado, para formar unidades diglicol y poliglicol en la cadena poliestérica. Así, en determinadas condiciones puede ser conveniente tener una relación de óxido de alquileno a anhídrido, tan elevada como 4 a 1, para obtener flexibilidad en la resina. Dado que parece no existir tendencia por parte de los anhídridos a condensarse consigo mismos, no parece conseguirse ventaja alguna por la reducción de la relación de óxido de alquileno a anhídrido, por debajo de 0,9 a 1,0.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Ocasionalmente, los óxidos de alquileno, aún cuando de aspecto "blanco acuoso" contienen impurezas que degradan seriamente el color del producto final, pero el tratamiento con carbón elimina prácticamente toda decoloración del producto final.

30.



301028

5. Este tratamiento con carbón consiste corrientemente en agitar el óxido de alquileno con alrededor de 5% en peso de carbón pulverizado y activado, durante aproximadamente 30 minutos, a la temperatura ambiente y luego en filtrar el carbón.

10. Dado que el poliéster ha de contener insaturación suficiente para permitir la degradación con un monómero adecuado, polimerizable, que contenga por lo menos un grupo $\text{CH}=\text{C}$ tal como por ejemplo estireno, el anhídrido total presente, ha de contener, por lo menos 10 moles % de un anhídrido dicarboxílico alfa-beta-insaturado. Para la mayoría de las aplicaciones comerciales se ha comprobado la conveniencia de que la proporción molar de anhídrido dicarboxílico alfa-beta-insaturado, no sea inferior a 20 moles %.

20. Se han obtenido poliésteres excelentes utilizando una mezcla de anhídridos maleico y ftálico aproximadamente en relaciones molares iguales, y una mezcla de ácido fumárico y anhídrido ftálico. Los anhídridos adecuados distintos del ftálico, susceptibles de usarse en proporciones distintas, con el anhídrido dicarboxílico, alfa-beta-insaturado, incluyen, por ejemplo los anhídridos adípico, succínico, glutárico, octadecílico, diglicólico, tioglicólico, tetrahidroftálico, tetracloroftálico, y similares, anhídrido ftálico mono-, di- ó tri-sustituidos, y aditivos de ciclopentadieno (o derivados sustituidos del mismo).

30. Los ejemplos siguientes aclaran más com-



301028

pletamente el procedimiento de este invento.

E j e m p l o - 1.

Se cargaron los materiales siguientes en una caldera de 3 litros, eléctricamente calentada, para resina, con divisiones y provista de un agitador tipo turbina enfriada con agua (15° a 20°C) condensador de reflujo

Mol % (sobre la base de anhídridos totales)

Anhídrido maleico	50
Anhídrido ftálico	50
Agua iniciador	12.4
Hidróxido láctico	0.571

Se introdujo nitrógeno o dióxido de carbono a través de un tubo prolongado hasta inmediatamente por encima de la superficie de la carga, para eliminar el aire durante la reacción. Se aplicó calor a la caldera, y se puso en marcha el agitador en cuanto la carga estuvo suficientemente fundida para permitir la agitación. Cuando la temperatura alcanzó los 112°C, se añadió a gotas durante un período de 3 horas, la cantidad siguiente de óxido de propileno



301028

Mol % sobre la base de
anhidridos totales

Oxido de propileno 105

- Durante la adición del óxido de propileno la temperatura de reacción se dejó ascender a 200°C. Después de terminar la adición del óxido de propileno o, la temperatura de la masa de reacción
5. se conservó a 210°C durante 2 horas. El poliéster resultante tenía un índice de acidez de 26 y una viscosidad de J-K en la escala GARDNER (25°C, 60% de sólidos en celosolve metílico). La masa de reacción se enfrió a continuación a 90°C y se diluyó con
10. 31 pesos % de monómero de estireno (con respecto a la resina diluida).

El análisis de la resina final fue el siguiente:

Color	9 Hellige
Viscosidad	Y - Z
Tiempo gelación	3.0 minutos
Máximo exotermico	189°C.

Ejemplo - 2:

- Se cargaron los materiales siguientes en una caldera de reacción, y se hicieron reaccionar
15. como se describe en el ejemplo 1.



Mol % (sobre la base de
ácidos y anhídridos totales)

Anhidrido ftálico	50
Acido Fumérico	50
Hidroxido lítico	0.662
Oxido de propileno	110

- La masa de reacción se calentó a 160°C y luego se añadió el óxido de propileno a gotas durante un período de 2 horas. Durante la adición del óxido de propileno, la temperatura de la masa de reacción se dejó ascender a 200°C.
5. Después de la adición del óxido de propileno terminada por completo, el índice de acidez de la masa de reacción era de 43,7. La temperatura de la masa de reacción se conservó entonces a 200°C durante 2 horas, y alrededor de los 180°C se añadieron alrededor de 5 moles % de óxido de propileno adicional, El poliéster resultante tenía un índice de acidez de 23 y una viscosidad de H en la escala de GARDNER, (25°C 60% de sólidos en celosolve metílico).
10. La masa de reacción se refrigeró a continuación a 90°C y se diluyó con 31 pesos % de estireno monómero (sobre la base de la resina diluida).
- 15.

- El análisis de la resina final fue el siguiente:
- 20.



301028

Color	5 Hellige
Viscosidad	Y
Tiempo gelación	4.8 minutos
Máximo exotérmico	216°C.

E j e m p l o - 3.

Se cargaron los materiales siguientes en una caldera de reacción, y se hicieron reaccionar del modo descrito en el ejemplo 1.

Mol % sobre la base de ácidos y anhídridos totales

Anhídrido ftálico	70
Acido fumárico	30
Hidroxido lítico	0.708
Oxido de propileno	110

5. La masa de reacción se calentó a 180°C y el óxido de propileno se añadió en estas condiciones gota a gota durante un período de 2 horas. Durante la adición del óxido de propileno, la temperatura de la masa de reacción se dejó aumentar
10. a 200°C. Después de la adición del óxido de propileno terminada por completo, el índice de acidez de la masa de reacción era de 49,5. La temperatura de la masa de reacción se conservó luego a 200°C durante 2 horas y se añadieron luego a unos
15. 180°C alrededor de 5 moles % de óxido de propileno



301028

5. adicional. El poliéster resultante tenía un índice de acidez de 34 y una viscosidad de H en la escala GARDNER (25°C, 60% de sólidos en celosolve metílico) La masa de reacción se refrigeró a 100°C y se diluyó con 41 pesos % de estireno monómero (sobre la base de resina diluida).

El análisis de la resina final fué el siguiente:

Color	4 Hellige
Viscosidad (25°C)	H
Tiempo gelación	4.9 minutos
Máximo exotérmico	197°C.

10. Para comparar el empleo de hidróxido de litio como catalizador en el procedimiento de este invento con la utilización de catalizadores convencionales en el mismo procedimiento, se realizó el ensayo siguiente:

E j e m p l o - 4.

	Mol % sobre la base de ácidos y anhídridos tota- les	Y
Anhídrido ftálico	50	
Anhídrido maleico	50	
Agua (iniciador)	12.4	
Hidroxido sódico	0,6	
Oxido de propileno	105	



301028

- La masa de reacción se calentó a 105°C y el óxido de propileno se añadió a continuación gota a gota durante un período de 3 horas. Al añadir el óxido de propileno, la temperatura de
5. la masa de reacción se dejó elevar a 132°C. Después de terminar la adición del óxido de propileno, el índice de acidez de la masa de reacción era de 120. La temperatura de la masa de reacción se conservó entonces a 210°C durante 2 horas
10. y se añadieron a unos 180°C alrededor de 5 moles % de óxido de propileno adicional. El polímero resultante tenía un índice de acidez de 31 y una viscosidad de J en la escala de GARDNER (25°C, 60% de sólidos en Celosolve metílico). La masa de
15. reacción se enfrió a 90°C y se diluyó con 31 pesos % de estireno monómero (sobre la base de la resina diluída).

El análisis de la resina final fué el siguiente:

Color	15 Hellige
Viscosidad (25°C)	Y - Z
Tiempo gelación	5.6 minutos
Máximo exotérmico	216°C

- La comparación del color de la resina obtenida en los ejemplos 1 y 4 indica que la resina del ejemplo 1 preparada con hidróxido de litio, tenía un color de 9 Hellige, mientras que la resina del ejemplo 4 preparada con hidróxido sódico tenía un color de 15 Hellige. Puede observarse por
- 20.



301028

tanto que el empleo del hidróxido de litio como catalizador, produce una mejora apreciable e inesperada en el color del producto resinoso.

- 5: La reactividad del producto final puede mejorarse apreciablemente, añadiendo una pequeña cantidad de un haluro de metal alcalino a la masa de reacción, después de la reacción inicial de óxido de alquileo y anhídridos dicarboxílicos, y calentando a continuación la masa a 120°C aproximadamente durante un período de tiempo prolongado. Los haluros de metal alcalino que han demostrado ser muy útiles para este tratamiento son el bromuro sódico, el cloruro potásico, el bromuro potásico y el yoduro potásico.
- 10.

15.

N O T A

- 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 el nº Ser. 288.619 de fecha 17 de junio de 1963, acogiéndose por 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 OBTENCION DE UN POLIESTER"; caracterizándose por
- 20.
- 25.
- 30.



lo siguiente:

301028

- 1ª.- Procedimiento para la obtención de un poliéster, caracterizado porque comprende el calentar por lo menos un anhídrido o ácido dicarboxílico, alfa-beta-insaturado, o una mezcla de anhídridos o ácidos dicarboxílicos que contenga por lo menos 10 moles % de anhídrido o ácido dicarboxílicos, alfa-beta-insaturados, con óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, en presencia de una cantidad catalítica de un compuesto de litio, hasta obtenerse un producto de reacción de un índice de acidez de 20 a 130 aproximadamente y el mantener luego dicho producto a una temperatura de 200°C a 240°C, aproximadamente, durante un período de 30 minutos a 6 horas.
5. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de litio es hidróxido lítico.
10. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque se emplea una mezcla de anhídrido ftálico y anhídrido maleico.
15. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque se emplea una mezcla de anhídrido ftálico y ácido fumárico.
20. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 4ª, caracterizado porque el óxido de alquileo es óxido
- 25.
- 30.



301028

de propileno.

- 5. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquierde las reivindicaciones 1ª á 5ª, caracterizado porque se añade óxido de alquileno adicional al producto, despues de haberse mantenido a 200 -240°C, en cantidad suficiente para reducir su índice de acidez a 10 - 40, y el producto se mezcla con 20 a 50% en peso de la composición total, de un monómero polimerizable que contenga por lo menos un grupo $CH_2 = C$.
- 10. 7ª.- Procedimiento para la obtención de un poliester; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

- 15. Esta memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

15 JUN 1964

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

J. GARCIA GONZALEZ Y MOLINA
E/E

