

302483



PATENTE DE INVENCION

P.D. File 7100-68. -

302483

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de una
resina poliestérica insaturada".

=.=.=.=.=

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 para la preparación de poliésteres, en especial poliésteres lineales que contengan residuos de anhídridos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, en la cadena polímera, y que son adecuados para el

5.



"enlace cruzado" con un compuesto monómero etilénicamente insaturado. Más especialmente, este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de poliesteres, en el que se hacen reaccionar óxidos de alquileno con anhídridos carboxílicos etilénicamente insaturados.

5. Convencionalmente, las resinas poliéstéricas insaturadas, se preparan por reacción de uno o más glicoles con una mezcla de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y saturados, o sus anhídridos.

10. Constituyen poliesteres clásicos, los poliesteres insaturados que se preparan por la reacción de glicol propilénico con una mezcla de anhídridos de ácidos maleico y ftálico. Estos poliesteres son muy empleados, especialmente en los cascos de botes, carrocerías de coches y paneles de construcción. Sin embargo, los poliesteres preparados partiendo de glicoles, aunque tienen propiedades físicas satisfactorias, adolecen del inconveniente de que su preparación precisa un equipo costoso de destilación, para eliminar el agua desprendida durante la reacción de esterificación.

15. Además, se necesitan temperaturas elevadas de reacción, del orden de 200°C, y estas temperaturas pueden degradar el producto.

20. En ciertos casos, en los que se precisen una flexibilidad y una adherencia superiores, todos los glicoles, o parte de ellos, utilizados en la preparación de un poliéster, pueden sustituirse por poliglicoles correspondientes. Sin embargo, el coste de la resina poliéstérica se eleva así en alto grado, dado

25.

30.

302485



que los poliglicoles han de obtenerse en etapas separadas, que implican procedimientos de separación y purificación difíciles y costosos.

- Los óxidos de alquileno se han reconocido ya como sustitutos potenciales para los glicoles en la preparación de poliésteres; sin embargo, los primeros intentos para preparar poliésteres partiendo de óxido de alquileno, dieron por resultado productos que poseían propiedades físicas insatisfactorias, comparados con los poliésteres preparados partiendo de glicoles. Recientemente se descubrió que haciendo reaccionar óxidos de alquileno con anhídridos de ácidos dicarboxílicos, a una temperatura del orden de 30°C a 150°C aproximadamente, en presencia de un catalizador e iniciador, y tratando térmicamente el producto resinoso a una temperatura de 200°C a 240°C aproximadamente, durante varias horas, podía obtenerse una resina poliésterica de propiedades físicas satisfactorias. Sin embargo, ha continuado la práctica de hacer reaccionar un número igual de moléculas de óxido de alquileno y de anhídridos de ácidos dicarboxílicos, obteniéndose así una resina que no tiene la flexibilidad presentada por los poliésteres de tipo poliglicol. Aunque se presenta alguna eterificación cuando en los procedimientos conocidos se utilizan cantidades en exceso de óxido de alquileno, o sea parte del óxido de alquileno tiende a condensarse consigo mismo, para formar unidades de poliglicol en la cadena poliésterica, la cantidad no es suficientemente para producir un poliéster que tenga la flexibilidad de los preparados partiendo de un com-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



puesto alcohólico que sea, principalmente, diglicoles, poliglicoles o mezclas de los mismos.

De acuerdo con este invento, se ha ideado un procedimiento para la preparación de poliésteres de

5. óxidos de alquileo con flexibilidad y propiedades físicas equivalentes a las acusadas por poliésteres obtenidos a partir de diglicoles y poliglicoles. Se ha observado que se consigue la esterificación y la esterificación simultáneas, durante la reacción de un exceso estequiométrico de óxido de alquileo con ácidos dicarboxílicos y/o anhídridos, aplicando la reacción en presencia de determinados compuestos de estaño, como catalizadores. Así, es posible sintetizar diglicol y poliésteres del tipo poliglicol, utilizando óxidos de
10. alquileo en lugar de poliglicol, reduciéndose así en alto grado el coste de los materiales de partida y eliminándose la necesidad de equipo que aumente los gastos generales.

- El procedimiento de este invento, comprende
20. el hacer reaccionar una mol de un ácido dicarboxílico componente que contenga ácido dicarboxílico alfa-beta insaturado, o un anhídrido del mismo, con un exceso estequiométrico de un óxido de alquileo, utilizando como catalizador un compuesto de estaño de las fórmulas:
- 25.

$\text{SnX}_2, \text{SnX}_4, \text{SnR}_2, \text{SnR}'_2, \text{SnR}''_2, \text{SnR}'_4, \text{SnR}''_4, \text{ó SnR}'_2\text{R}''_2,$
en las que X es un halógeno, R es un radical de ácido carboxílico orgánico, R' es un radical alquilo y R'' es un radical arílico de la serie bencénica.

30. En los catalizadores de compuesto de estaño,



- 5 - 302483

- se prefiere que R contenga de 1 a 22 átomos de carbono y que R' y R'' contengan de 1 a 10 átomos de carbono. Los compuestos de estaño susceptibles de usarse en el procedimiento son, por ejemplo, cloruro estannoso,
5. cloruro estánnico, bromuro estannoso, bromuro estánnico, fluoruro estannoso, ioduro estánnico, ioduro estannoso, oleato estannoso, octoato estannoso, estearato estannoso, acetato estannoso, estaño-dimetilo, estaño dietilo, estaño dibutilo, estaño dihexilo, estaño tetrametilo, estaño
10. tetrabutilo, estaño difenilo, estaño dibencilo, estaño tetrafenilo, estaño tetrabencilo, estaño ditolil dibutilo y estaño difenil dibutilo.

- El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo convenientemente mezclando entre sí el
15. componente de ácido dicarbóxico, el catalizador de estaño, un iniciador, por ejemplo agua, y un inhibidor tal como hidroquinona, y calentando la mezcla a una temperatura suficiente para fundir el ácido o anhídrido,
20. corrientemente a una temperatura del orden de 50°C a 140°C. Los iniciadores adecuados distintos del agua, son glicoles difuncionales tales como glicol etilénico, glicol propilénico, glicol dipropilénico y similares, y ácidos dibásicos tales como fumárico, adípico y similares. El óxido de etileno se añade a continuación
25. a la mezcla. Aunque se prefiere añadir el óxido de alquileo continuamente durante un período de tiempo, corrientemente de 2 a 15 horas, debe tenerse presente que puede añadirse en incrementos o la cantidad entera a reaccionar puede mezclarse con el ácido o anhídrido
30. fundido al principio de la reacción. Análogamente,



- aunque todo el componente de ácido dicarboxílico a reaccionar se añade corrientemente al principio de la reacción, puede ser conveniente añadirlo en porciones durante dicha reacción. La adición en porciones puede utilizarse para hacer reaccionar el óxido de alquileno con distintos ácidos o anhídridos dicarboxílicos, obteniéndose así diferentes configuraciones moleculares específicas a lo largo de la cadena central polímera del poliéster resultante. Por ejemplo,
5. el óxido de alquileno puede hacerse reaccionar primitivamente con anhídrido maleico, y luego, en las últimas etapas de la reacción, puede añadirse ácido fumárico a la mezcla de reacción y reaccionar con él.
- 10.

- Durante la adición del óxido de alquileno,
15. la temperatura del producto en fusión se mantiene corrientemente entre 130°C y 140°C aproximadamente o se deja aumentar lentamente desde una temperatura de unos 125°C a una temperatura de 200°C. Para evitar el empleo de equipo de presión costoso y complejo, la reacción se realiza normalmente a la presión atmosférica aproximadamente. Sin embargo, debe tenerse presente que la reacción puede llevarse a cabo sometida a presión, con resultados beneficiosos tales como el tiempo de reducción menor, y la pérdida reducida de óxido de alquileno a grados más rápidos de adición del mismo.
- 20.
25. Además, se ha observado que los productos resinosos obtenidos de las reacciones aplicadas bajo presión tienen poco color y son extremadamente claros. Se han obtenido resultados satisfactorios con presiones de hasta 70 kg/cm² y superiores. Se obtuvieron resultados
- 30.

302483



especialmente buenos a presiones de 2,45 a 2,80 kg/cm².

- Terminada la adición del óxido de alquileno, el producto de reacción se somete con preferencia a un tratamiento térmico que, se cree, isomeriza el ácido dicarboxílico insaturado, por ejemplo maleico, a ácido fumérico, mejorando así las propiedades físicas del producto final. Un tratamiento térmico satisfactorio se consigue corrientemente calentando el producto de reacción a una temperatura de 200 a 240°C aproximadamente durante unos 30 minutos a 6 horas aproximadamente. 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 a colorear el producto, la temperatura inferior y el período más corto de caldeo que proporcionan propiedades satisfactorias para la resina, indicados por el período más reducido de gelatinización y la temperatura exotérmica más elevada, son los que deben emplearse. Cuando la temperatura de reacción se deja ascender durante la adición del óxido de alquileno, puede corrientemente utilizarse un tratamiento térmico más corto. En algunos casos, puede ser conveniente añadir pequeñas cantidades de inhibidor antes y después del tratamiento térmico.
- Al aplicar el procedimiento a que este invento se refiere, se han obtenido buenos resultados utilizando anhídrido maleico como único componente ácido dicarboxílico. Sin embargo, como se indicó anteriormente, en la técnica de los poliésteres es convencional el incluir anhídridos de ácidos orgánicos
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- dicarboxílicos distintos del maleico en la mezcla de reacción, por cuyo medio se incluyen en la cadena poliestérica otros residuos de anhídrido de ácido. Esto se lleva a cabo, para comunicar flexibilidad, resistencia a la llama y/o diferentes propiedades deseables al producto final, y/o para reducir el coste de los materiales de partida. Como ejemplos de anhídridos de ácidos apropiados para lo anterior y para otros fines, pueden citarse el anhídrido ftálico, el anhídrido succínico, el anhídrido adípico, el anhídrido glutárico, el anhídrido octenil-succínico, el anhídrido de ácido diglicólico, el anhídrido de ácido tiodiglicólico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido tetracloroftálico, el anhídrido trimelítico y similares.
5. Cuando se utiliza una mezcla de ácidos o anhídridos dicarboxílicos, el componente ácido alfa-beta insaturado que se utiliza, ha de representar por lo menos 10 moles % del componente ácido dicarboxílico total, para proporcionar insaturación suficiente en el poliéster para la degradación con un monómero polimerizable. Se ha comprobado que es preferible que la proporción molar de anhídrido de ácido dicarboxílico alfa-beta insaturado no sea inferior a 20 moles %.
10. Se han obtenido resultados especialmente satisfactorios, haciendo reaccionar el óxido de alquileo con anhídrido maleico, y añadiendo luego una pequeña porción (o sea, alrededor de 10 moles % del componente ácido dicarboxílico) de ácido fumárico a la masa de reacción inmediatamente antes del tratamiento térmico. Este procedimiento dió origen a resinas poliestéricas de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



máximos exotérmicos superiores, indicando así mejores propiedades físicas finales, tales como resistencia y dureza en caliente.

5. Este invento se aclara por los Ejemplos 1 a 9; los Ejemplos 10 y 11 se hacen figurar para fines de comparación.

EJEMPLO 1

10. Una mezcla de 1 mol de anhídrido maleico, 0,00103 mol de cloruro estánnico ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 0,122 mol de agua como iniciador y 0,005% en peso de la mezcla de hidroquinona, se cargó en un recipiente de reacción provisto de agitador, y la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de unos 60°C. La temperatura se aumentó luego

15. a 130°C y se agregaron 2 moles de óxido de propileno, sin interrupción, durante un período de 4 horas y 50 minutos, manteniendo la temperatura a 130°C. Después de haberse añadido el óxido de propileno, se agregó

20. 0,005% de hidroquinona en peso de la carga total, y la temperatura de la masa de reacción se elevó a 215°C, manteniéndose en este valor durante 2 horas. La masa resinosa resultante se enfrió a continuación a unos 90°C y se diluyó con 30% en peso de vinil-tolueno monómero (sobre la base de la resina diluída).

25. El análisis de la resina final, fué el siguiente:

	Mol % de óxido de propileno (sobre la base de anhídridos presentes)	201
	Viscosidad (escala Gardner, 25°C)	V ⁺
	Índice de acidez	2
30.	Color (Hellige)	5



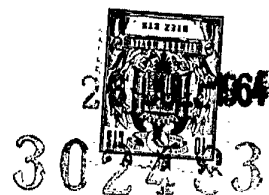
Tiempo de gelatinización (minutos)	2.79
Máximo exotérmico (°C)	191

EJEMPLO 2

- Una mezcla de 1 mol de anhídrido maleico,
5. 0,00141 mol de cloruro estannoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y 0,122 mol de agua, como iniciador, se cargó en un recipiente de reacción dotado de agitador, y la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno, a una temperatura de unos 60°C, que luego se dejó ascen-
10. der a 130°C añadiendo continuamente 2 moles de óxido de propileno durante un período de 7 horas y 50 minutos, manteniendo la temperatura a 130°C. Después de añadirse el óxido de propileno, se agregó 0,005% de hidroquinona con respecto al peso de la carga total, y la temperatura
15. de la masa de reacción se elevó a 210°C, manteniéndose en este valor durante 2 horas. La masa resinosa resultante se enfrió a continuación a unos 90°C, y se diluyó con 27% en peso de monómero de vinil tolueno (sobre la base de la resina diluida).
20. El análisis de la resina final, fué el siguiente:
- | | |
|--|----------------|
| Mol % de óxido de propileno
(sobre la base de anhídri
dos presentes) | 201 |
| Viscosidad (escala Gardner, 25°C) | Z ₂ |
| Indice de acidez | 2 |
| 25. Color (Hellige) | 8 |
| Tiempo de gelatinización (minutos) | 2.67 |
| Máximo exotérmico (°C) | 207 |

EJEMPLO 3

- Una mezcla de 1 mol de anhídrido maleico,
30. 0,00141 mol de oleato estannoso y 0,122 mol de agua



como iniciador, se cargó en un recipiente de reacción dotado de agitador, y la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno, a una temperatura de unos 60°C, que luego se aumentó a 130°C y se añadieron sin interrupción 2 moles de óxido de propileno, durante un período de 10 horas y 15 minutos en cuyo tiempo la temperatura ascendió a 187°C. Después de añadirse el óxido de propileno, se agregó 0,022% de hidroquinona, sobre la base del peso total de la carga, y la temperatura de la masa de reacción se elevó a 210°C, manteniéndose en este valor durante 2,5 horas. La masa resinosa resultante se enfrió luego a unos 90°C y se diluyó con 29% en peso de monómero de vinilo de tolueno (sobre la base de la resina diluída).

15. El análisis de la resina final, fué el siguiente:

Mol % de óxido de propileno (sobre la base de anhídri- dos presentes)	198
Viscosidad (escala Gardner, 25°C)	X
Indice de acidez	2
20. Color (Hellige)	6
Tiempo de gelatinización (minutos)	4.88
Máximo exotérmico (°C)	196

EJEMPLO 4

Una mezcla de 1 mol de anhídrido maleico, 0,0051 mol de estaño tetrafenilo, 0,122 mol de agua como iniciador y 0,005% de hidroquinona, en peso, de la carga total, se cargó en un recipiente de reacción dotado de agitador, y la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno, a una temperatura de unos 60°C, que luego se aumentó a 130°C, y se aña-



302483

- dieron 2 moles de óxido de propileno, sin interrupción, durante un período de 8 horas y 10 minutos, manteniéndose la temperatura a 130°C. Después de añadirse el óxido de propileno, se agregaron 0,005 y 0,15% de hidroquinona y una solución al 85% de ácido fosfórico, respectivamente, con respecto al peso de la carga total. La temperatura de la masa de reacción se elevó luego a 220°C y se conservó a este valor durante 105 minutos. La masa resinosa resultante, se enfrió a unos 90°C y se diluyó con 29% en peso de vinil tolueno monómero (sobre la base de la resina diluida).

El análisis de la resina final, fué el siguiente:

	Mol % de óxido de propileno (sobre la base de anhídri- dos presentes)	198
15.	Viscosidad (escala Gardner, 25°C)	Z
	Índice de acidez	2
	Color (Hellige)	2-
	Tiempo de gelatinización (minutos)	4.3
	Máximo exotérmico (°C)	190

20.

EJEMPLO 5

- Una mezcla de 1 mol de anhídrido maleico, 0,0011 mol de cloruro estannoso, 0,122 mol de agua como iniciador y 0,005% de hidroquinona en peso de la carga total, se cargó en un recipiente de reacción equipado con agitador, y la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de unos 60°C, que luego aumentó a 131°C y se añadieron continuamente 2 moles de óxido de propileno durante un período de 6 horas y 30 minutos, tiempo durante el cual la temperatura ascendió a 139°C. Después de añadir el óxido de propileno, se agregaron 0,005 y 0,125% de



302483

5. hidroquinona y una solución al 85% de ácido fosfórico, respectivamente, sobre la base del peso de la carga total. La temperatura de la masa de reacción se elevó a 220°C y se conservó en este valor durante 2 horas. La masa resinosa resultante se enfrió a continuación a unos 90°C y se diluyó con 29% en peso de vinil tolueno monómero (sobre la base de la resina diluída).

El análisis de la resina final, fué el siguiente:

10.	Mol % de óxido de propileno (sobre la base de anhídri- dos presentes)	200
	Viscosidad (escala Gardner, 25°C)	Z
	Índice de acidez	3
	Color (Hellige)	2 ⁺
	Tiempo de gelatinización (minutos)	2.67
15.	Máximo exotérmico (°C)	199

EJEMPLO 6

20. Una mezcla de 0,9 mol de anhídrido maleico, 0,00052 mol de cloruro estannoso, 0,144 mol de agua como iniciador y 0,005% de hidroquinona en peso con respecto a la carga total, se cargó en un recipiente de reacción provisto de agitador, y la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno, a una temperatura de unos 60°C que luego aumentó a 129°C, y se añadieron continuamente 2 moles de óxido de propileno, durante un período de 5 horas y 40 minutos, en cuyo tiempo la temperatura ascendió a 137°C.

25. Después de añadirse el óxido de propileno, se agregaron 0,005 y 0,50% de hidroquinona y una solución al 85% de ácido fosfórico, respectivamente, en peso de la carga total, y 0,1 mol de ácido fumárico. La temperatura de

30.



la masa de reacción se elevó a 215°C y se conservó a este valor durante 4,1 horas. La masa resinosa resultante se enfrió a continuación a unos 90°C, y se diluyó con 28% en peso de monómero de vinil tolueno (sobre la base de la resina diluída)

5.

El análisis de la resina final, fué el siguiente:

Mol % de óxido de propileno (sobre la base de anhídri- dos presentes)	193
Viscosidad (escala Gardner, 25°C)	2
10. Índice de acidez	18
Color (Hellige)	3 ⁻
Tiempo de gelatinización (minutos)	6.3
Máximo exotérmico (°C)	205

EJEMPLO 7

15.

Una mezcla de 0,9 mol de anhídrido maleico, 0,0008 mol de estaño tetrafenilo, 0,141 mol de glicol dipropilénico como iniciador y 0,005% de hidroquinona, en peso, con respecto a la carga total, se cargó en un recipiente de reacción dotado de agitador, y la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de unos 60°C. La temperatura se aumentó luego a 130°C y se añadieron sin interrupción 1,76 moles de óxido de propileno durante un periodo de 110 minutos, conservándose la temperatura a 133°C.

20.

25.

Después de añadirse el óxido de propileno se agregaron 0,005 y 0,5% de hidroquinona y una solución al 85% de ácido fosfórico, respectivamente, en peso, con respecto a la carga total, y 0,1 mol de ácido fumárico. La temperatura de la masa de reacción se elevó a 220°C y se con-

30.

servó a este valor durante tres horas. La masa resinosa



302483

resultante se enfrió a continuación a unos 90°C y se diluyó con 30% en peso de vinil tolueno monómero (sobre la base de la resina diluída).

El análisis de la resina final, fué el siguiente:

5.	Mol % de óxido de propileno (sobre la base de anhídri- dos presentes)	176
	Viscosidad (escala Gardner, 25°C)	Z
	Indice de acidez	30
	Color (Hellige)	3-
10.	Tiempo de gelatinización (minutos)	5.45
	Máximo exotérmico (°C)	212

EJEMPLO 8

Una mezcla de 0,9 mol de anhídrido maleico, 0,008 mol de estaño tetrafenilo y 0,143 mol de agua como iniciador, se cargó en un recipiente de reacción provisto de agitador, y la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de unos 60°C y sometida a una presión de 2,45 a 2,80 kg/cm². La temperatura aumentó luego a 100°C y se agregaron sin interrupción 2 moles de óxido de propileno, durante un periodo de 45 minutos, tiempo en el que la temperatura ascendió a 144°C, mientras la presión se conservó a los valores citados. Después de introducir el óxido de propileno, se introdujeron 0,005 y 0,25% de hidroquinona y una solución al 85% de ácido fosfórico, respectivamente, en peso sobre la base de la carga total, y 0,1 mol de ácido fumárico. La temperatura de la masa de reacción se elevó luego a 220°C y se conservó a este valor durante 2,8 horas. La masa resinosa resultante se enfrió a continuación a unos



302483

90°C y se diluyó con 28% en peso de vinil tolueno monómero (sobre la base de la resina diluída).

EL análisis de la resina final, fué el siguiente:

5:	Mol % de óxido de propileno (sobre la base de anhídri- dos presentes)	200
	Viscosidad (escala Gardner, 25°C)	Z
	Índice de acidez	26
	Color (Hellige)	1
	Tiempo de gelatinización (minutos)	4.3
10:	Máximo exotérmico (°C)	207

EJEMPLO 9

Una mezcla de 0,9 mol de anhídrido maleico, 0,0072 mol de oleato estannoso, 0,0122 mol de agua, como iniciador y 0,005% de hidroquinona, en peso de la carga total, se cargó en un recipiente de reacción provisto de agitador, y la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de unos 60°C. La temperatura aumentó a 128°C y se añadieron 1,76 moles de óxido de propileno, sin interrupción durante un período de 4 horas y 55 minutos, tiempo durante el cual la temperatura aumentó hasta 141°C. Después de haber añadido el óxido de propileno, se agregaron 0,005 y 0,5% en peso de hidroquinona y de una solución al 85% de ácido fosfórico, respectivamente, con respecto al peso de la carga, y 0,1 mol de ácido fumárico. La temperatura de la masa de reacción se elevó luego a 220°C y se conservó a este valor durante 3,1 horas. La masa resinosa resultante se enfrió a continuación a unos 90°C y se diluyó con 28% en peso de vinil tolueno monómero (sobre la base de la resina diluída).



302483

El análisis de la resina final, fué el siguiente:

	Mol % de óxido de propileno (sobre la base de anhídri- dos presentes)	176
	Viscosidad (escala Gardner, 25°C)	Z ₁
5.	Indice de acidez	30
	Color (Hellige)	3
	Tiempo de gelatinización (minutos)	2.85
	Máximo exotérmico (°C)	210

10. Debe observarse que en cada uno de los ejemplos 1 a 9, todo o casi todo el óxido de alquileno, aunque presente con un gran exceso estequiométrico al principio de la reacción de esterificación, se retiene en el producto final como evidencia el porcentaje molar de óxido de alquileno encontrado en el análisis del

15. producto final. Así, resulta evidente que se realizan reacciones simultáneas de esterificación y eterificación, haciéndose con ello posible el sintetizar poliésteres tipos poliglicol, partiendo de óxidos de alquileno.

20. Los ejemplos 10 y 11 siguientes muestran el reducido grado de eterificación que se obtienen con los procedimientos de la técnica anterior

EJEMPLO 10

25. Una mezcla de 1 mol de anhídrido maleico, 0,122 mol de agua como iniciador, y 0,005% de hidroquinona, en peso de la carga total, se introdujo en un recipiente de reacción, dotado de agitador, la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno, a una temperatura de unos 60°C. La temperatura

30. aumentó luego a 130°C y durante un período de 7 horas



302483

y 20 minutos se introdujeron, sin interrupción, 2 moles de óxido de propileno y durante este tiempo la temperatura se elevó a 200°C. La temperatura de la masa de reacción se conservó luego a 200°C durante 2 horas. La masa resinosa resultante se enfrió a unos 90°C y se diluyó con 29% en peso de vinil tolueno monómero (sobre la base de la resina diluída).

5.

El análisis de la resina final, fué el siguiente:

10.	Mol % de óxido de propileno (sobre la base de anhídri- dos presentes)	148
	Viscosidad (escala Gardner, 25°C)	W
	Indice de acidez	5
	Color (Hellige)	2
	Tiempo de gelatinización (minutos)	4.85
15.	Máximo exotérmico (°C)	201

EJEMPLO 11

Una mezcla de 1 mol de anhídrido maleico, 0,0028 mol de cloruro de zinc, como catalizador, y 0,136 mol de agua como iniciador, se cargó en un recipiente de reacción, dotado de agitador, y la mezcla se fundió calentándola en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de unos 60°C. La temperatura se aumentó hasta 120°C y se añadieron sin interrupción 2 moles de óxido de propileno, durante un período de 3,5 horas, tiempo en el que la temperatura aumentó a 180°C. Después de añadir el óxido de propileno, la temperatura de la masa de reacción se elevó a 200°C y se conservó en estas condiciones durante dos horas. La masa resinosa resultante se enfrió a unos 90°C y se diluyó con 28% de vinil tolueno monómero (sobre la base

20.

25.

30.



de la resina diluída).

El análisis de la resina final, fué el siguiente:

	Mol % de óxido de propileno (sobre la base de anhídri- dos presentes)	167
5.	Viscosidad (escala Gardner, 25°C)	2 ₅
	Índice de acidez	4.7
	Color (Hellige)	5

En el ejemplo 10 puede observarse que cuando no se usa catalizador, sólo se retienen 148 moles % de el porcentaje primitivo de 200 moles % de óxido de etileno. El Ejemplo 11 indica que utilizando cloruro de zinc como catalizador, sólomente se recibieron 167 moles %.

Es por tanto notable que todo el óxido de alquilenos, o casi todo él, se retiene en el producto final, empleando el procedimiento de este invento, en el que se utilizan compuestos de estaño como catalizador.

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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 1 de agosto de 1963, nº 299.168, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA RESINA



POLIESTERICA INSATURADA"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la obtención de una resina poliestérica insaturada, que comprende el hacer reaccionar un componente de ácido dicarboxílico que
5. contiene un ácido dicarboxílico, alfa-beta insaturado, o un anhídrido del mismo, con un óxido de alquileo, caracterizado porque el óxido de alquileo se utiliza en un exceso estequiométrico y como catalizador se emplea un compuesto de estaño de la fórmula:
10. $\text{SnX}_2, \text{SnX}_4, \text{SnR}_2, \text{SnR}'_2, \text{SnR}'_4, \text{SnR}''_2, \text{SnR}''_4$ ó $\text{SnR}'_2\text{R}''_2$ en las que X es un halógeno, R es un radical ácido carboxílico orgánico, R' es un radical alquilo y R'' es un radical arilo de la serie bencénica.
15. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el óxido de alquileo está en una proporción de 1,5 a 2,5 moles por mol de el componente de ácido dicarboxílico citado.
20. 3ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el componente de ácido dicarboxílico citado, comprende, por lo menos, 10% en peso de ácido dicarboxílico alfa-beta insaturado, o un anhídrido del mismo, y otro ácido dicarboxílico, o anhídrido del mismo, como anhídrido ftálico.
25. 4ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque el ácido dicarboxílico alfa-beta insaturado, es ácido maleico.
30. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido de alquileo, es óxido de propileno, óxido de



1934

- 21 -

302483

etileno u óxido de butileno.

5. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción del componente ácido y el óxido de alquileno se realiza a una temperatura de 125° a 200°C y con preferencia en producto resinoso de reacción así obtenido, se someté a un tratamiento térmico de 200 a 240°C.

10. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es cloruro estannoso o estánnico, o estaño tetrafenilo.

15. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza a una presión superior a la atmosférica, pero inferior a 7kg/cm², con preferencia de 2,4 a 2,8 kg/m².

20. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora ácido fumárico a la masa de reacción, después de la reacción entre el componente de ácido dicarboxílico y el óxido de alquileno, pero antes de cualquier tratamiento térmico ulterior.

25. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de la reacción se mezcla con un compuesto monómero, etilénicamente insaturado.

11ª.- "Procedimiento para la obtención de una resina poliestérica insaturada"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.



JUL. 1964

- 22 -

302483

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

Madrid, 28 JUL. 1964

ALLIED CHEMICAL CORP.-

GOMEZ ACEBO Y MODE