

360 185

P. 39.726.-

Serial Nº 700.311
Case 67:327 A

Memoria descriptiva

4 FEB 1969



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de KOPPERS COMPANY, INC.

entidad / ~~corporación~~ norteamericana

con domicilio en 440 College Park Drive, Monroeville,
Pensilvania, Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA RESINA DE
POLIESTER NO SATURADO" (Clase Internacional C08g)

Fundamentos de la invención



Las resinas de poliésteres no saturados, que comprenden una mezcla de un monómero copolimerizable etilénicamente no saturado y un polímero de condensación formado poliestericando ácidos dicarboxílicos, en los que al menos una parte contiene insaturación etilénica, con alcoholes divalentes, pueden ser curadas para formar productos termoestables que tienen aplicaciones en la industria. Estas resinas son particularmente útiles cuando se dispersan en ellas, como refuerzo, fibras de vidrio. Con estas resinas termoestables o termoendurecibles reforzadas pueden formarse tuberías, paneles y piezas similares. Aunque pueden formarse polímeros de condensación de alto peso molecular que son sólidos a temperatura ambiente, la adición del monómero copolimerizable, tal como el estireno, al poliéster, da como resultado un líquido; el monómero no saturado actúa como disolvente del polímero de condensación. Aun cuando es posible reticular una molécula de poliéster no saturado con otra molécula de poliéster no saturado, esto se hace en realidad muy pocas veces, o ninguna, en la práctica comercial, a causa de la diferencia de coste entre el poliéster y el monómero, así como por la facilidad para copolimerizar las mezclas de monómero-polímero de condensación no saturado, que tienen mayor reactividad comparadas con el poliéster sólo. Por lo tanto, el empleo de las resinas de poliésteres no saturados en ciertas aplicaciones, como por ejemplo en aplicaciones de moldeo, ha sido obstaculizada algo por la falta de disponibilidad de la mezcla de polímero de condensación-monómero en forma de polvos secos, tales como los que hay disponibles en otras

21.1.69



resinas plásticas, tales como las fenólicas o similares. Como consecuencia, las resinas de poliéster no han sido empleadas en ciertas técnicas de moldeo, y otras técnicas han tenido que ser modificadas para permitir el empleo de un líquido.

Se ha descubierto ahora, muy sorprendentemente, que puede ser formada una resina de poliéster que es sólida a temperatura ambiente, y que por tanto puede ser molida hasta transformarla en un polvo que fluye fácilmente, o ser transformada en granza, o similar. Para formar el polímero de condensación o poliéster no saturado inicial se emplea, o bien 1,3-di(2-hidroxi)alcoxi)benceno ó 1,4-di(2-hidroxi)alcoxi)benceno. El poliéster no saturado resultante puede ser disuelto, estando aún caliente, en hasta un 50% en peso de monómero etilénicamente no saturado, y, cuando es enfriado hasta la temperatura ambiente, el resultado es una resina de poliéster sólida (aún sin reticular), que puede ser transformada por molturación en un polvo que fluye con facilidad, o puede ser transformada en granza. La resina sólida de poliéster puede ser empleada en aplicaciones de moldeo, técnicas de revestimiento en lecho fluido, o en impregnación de matas o esterillas de vidrio.

Según la invención, una resina de poliéster no saturado que es sólida a temperatura ambiente comprende:

- a) de 20 a 60% del peso total de monómero y polímero de un monómero etilénicamente no saturado en posición alfa-beta;
- b) de 40 a 80% del peso total de monómero y polímero de un polímero de condensación formado esterificando proporciones aproximadamente estequiométricas de:



1) un alcohol divalente, del que al menos el 15 por ciento en moles está seleccionado de la clase que consta de 1,3-di(2-hidroxialcoxi)benceno y 1,4-di(2-hidroxialcoxi)benceno; con

5 2) un ácido o anhídrido dicarboxílico, del que al menos una parte es un ácido o anhídrico etilénicamente no saturado.

Las resinas de poliésteres no saturados son muy conocidas en la técnica (véase, por ej., la patente de los
10 EE.UU. 2.255.313, expedida a Carleton Ellis). La parte de poliéster no saturado es un polímero de condensación formado poliesterificando ácidos o anhídricos dicarboxílicos con alcoholes divalentes. La expresión "poliéster no saturado", tal como se utiliza en la presente Memoria,
15 quiere decir el polímero de condensación producido condensando un ácido dicarboxílico o su anhídrico con el alcohol divalente en proporciones aproximadamente equimolares y en el que al menos una parte de su compuesto dicarboxílico contiene insaturación etilénica. El término "resina
20 de poliéster insaturada" como se usa en la presente Memoria descriptiva sirve para definir la combinación de:

a) el polímero de condensación o poliéster insaturado definido anteriormente; y

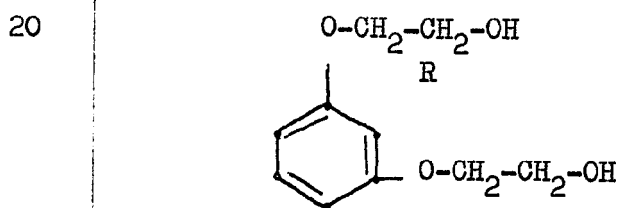
25 b) Un monómero copolimerizable alfa,beta-etilénicamente insaturado tal como estireno que puede ser copolimerizado con el poliéster insaturado.

Para proporcionar insaturación en el poliéster, por lo menos alrededor de 25 moles por ciento de los ácidos dicarboxílicos o anhídridos totales deben contener
30 insaturación etilénica. Ejemplos de tales ácidos dicarbo-

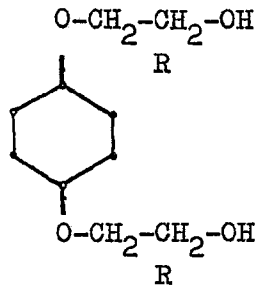
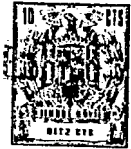


xílicos insaturados incluyen ácidos maleico o fumárico, así como anhídrido maleico. El resto de los ácidos dicarboxílicos (hasta 75 moles por ciento) es bien ácido hexacarboxíclico dicarboxílico o anhídrido tal como por ejemplo: ácido ftálico; ácido tetrahidroftálico; ácido hexahidroftálico; ácido isoftálico; ácido trans-1,4-ciclohexano dicarboxílico; ácido 1,4- ó 1,5- ó 2,6- ó 2,7-naftalendicarboxílico; y ácido endo-cis-biciclo(2,2,1)-5-hepten-2,3-dicarboxílico, así como los anhídridos de cualquiera de los precedentes que sean capaces de existir o un ácido alcanodicoico o su anhídrido tal como por ejemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, y análogos.

Los ácidos dicarboxílicos son poliesterificados con proporciones aproximadamente equimolares de alcohol divalente. Según la invención, al menos el 15 por ciento en moles, y preferiblemente el 35 por ciento en moles aproximadamente, del alcohol divalente es, o bien 1,3-di(a-hidroxi)alcoxi)benzeno, que tiene la fórmula



25 en la que R es H, CH₃ ó C₂H₅, ó bien 1,4-di(a-hidroxi)alcoxi)benzeno, que tiene la fórmula:



5

en la que R es H, CH₃ ó C₂H₅.

10

El resto de los alcoholes divalentes puede ser cualquiera de los alcanodiolos u oxialcanodiolos utilizados comúnmente, tales como el etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butano diol, neopentilglicol, o similares, así como alcoholes divalentes cíclicos saturados, tales como el 1,4-ciclohexano dimetanol, bisfenol A hidrogenado o similar, así como mezclas de los anteriores.

15

20

El poliéster es preparado poliesterificando los ingredientes descritos anteriormente de acuerdo con los procedimientos conocidos para producir resinas de condensación, tales como, por ejemplo, los descritos en la patente de Carleton Ellis antes citada. Los poliésteres pueden ser producidos por cualquiera de los dos procedimientos denominados de fusión o de disolventes. Pueden utilizarse inhibidores de gelificación tales como la hidroquinona, así como catalizadores de esterificación para acelerar la condensación.

25

30

El peso molecular del poliéster es medido convenientemente por medio del número o índice de ácido del poliéster. Esta medida se basa en los miliequivalentes de KOH necesarios para neutralizar 1 gramo del poliéster. Cuando, por ejemplo, la esterificación es llevada a cabo por el procedimiento llamado de fusión, la esterificación es efec-



5 tuada bajo una atmósfera inerte de gas tal como el nitrógeno, en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 180-220°C durante un período de 6-20 horas, hasta que se obtiene un número de ácido inferior a 100, y preferiblemente inferior a 50. Pueden emplearse catalizadores de esterificación, así como inhibidores de gelificación, tales como los ya conocidos en la técnica.

10 Aunque en lo que precede ha sido descrita la formación de la parte del polímero de condensación de la invención como una sólo condensación, ha de entenderse que la parte del polímero de condensación o poliéster de la invención puede ser formada también mezclando conjuntamente más de un poliéster. Por ejemplo, un poliéster preparado condensando 1,1-di(2-hidroxietoxi)benceno con anhídrido maleico en proporciones equimolares, puede ser mezclado en caliente con un segundo poliéster preparado condensando propilenoglicol con anhídrido maleico en proporciones equimolares. Sin embargo, independientemente de la manera en que es formado el poliéster, la mezcla resultante ha de contener al menos aproximadamente 15 moles por ciento del 1,3-di(2-hidroxialcoxi)benceno ó 1,4-di(2-hidroxialcoxi)benceno, basados en el total de moles de alcohol divalente utilizado.

15 El poliéster, o mezcla de poliésteres, líquido caliente es disuelto después en un monómero etilénicamente no saturado en posición alfa,beta. El monómero actúa como disolvente del poliéster y como agente subsiguiente de polimerización. Los ejemplos de estos monómeros incluyen el estireno, alfa-metil estireno, vinil tolueno, divinil benceno, cloroestireno, ftalato de dialilo, acrilato de metilo, y similares, así como mezclas de los monómeros ante-



5 riores. La mezcla resultante es después enfriada hasta la
temperatura ambiente. A medida que la disolución se enfría
se solidifica, y el sólido puede ser molido o transforma-
do en granza por trituración. La proporción de este monó-
mero puede variar. No obstante, ha de emplearse al menos
10-20% de monómero (con respecto a peso total de la resi-
na) para disponer de cantidad suficiente para la subsi-
guiente copolimerización o curado de la resina. Sin embar-
go, pueden emplearse cantidades mayores, de hasta 60% apro-
ximadamente, y su uso es económicamente atractivo. Pero
10 las cantidades de monómero superiores a aproximadamente
60% dan como resultado una mezcla de sólido y líquido. Por
tanto, el empleo de más de 60% de monómero no es estudia-
do por la presente invención, cuyo objeto es producir una
15 resina sólida de poliéster. Como se ilustrará más clara-
mente en los ejemplos, algunas formulaciones no pueden ob-
tener tanto monómero como otras. Por ello, la cantidad an-
terior de monómero ha de considerarse como límite orien-
tativo. En muchos casos no son deseables las proporciones
de monómero superiores al 50%, porque una cantidad supe-
rior de como resultado una mezcla de sólido-líquido.

20 En la técnica anterior no se encuentran normalmente
ninguna de estas consideraciones de líquidos relacionados
con sólidos, porque las mezclas de monómeros de poliéster-
res de la técnica anterior son líquidas a temperatura am-
25 biente aun cuando sólo se emplee de 10 a 20% de monómero
(el mínimo que se considera necesario para efectuar una
copolimerización adecuada). No obstante, como la nueva re-
sina de poliéster de la invención proporciona una resina
30 sólida que puede ser empleada en aplicaciones no estudia-



das anteriormente, o no factibles, con resinas líquidas de poliéster, se prefiere el empleo de proporciones menores de monómero en ciertas formulaciones, para obtener una resina sólida.

5 Las resinas pueden llevar cargas, tales como carbonato de calcio, talco o similares, añadidas a la misma, así como agentes colorantes. También pueden incorporarse en la resina otros aditivos, tales como retardantes de combustión y similares, particularmente si son sólidos que
10 pueden ser molidos y dispersados físicamente en la mezcla, en polvo.

La copolimerización o curado subsiguiente de la resina de poliéster es iniciada usualmente por un catalizador que genera radicales libres, como por ejemplo un catalizador de peróxido; aunque también pueden emplearse
15 otros medios de generar radicales libres, como por ejemplo la luz ultravioleta o la radiación. Los ejemplos de estos catalizadores que generan radicales libres incluyen el peróxido de benzofilo, hidropéroxido de cumeno, peróxido de metil etil cetona, y similares. Otros catalizadores que
20 generan radicales libres que también pueden usarse incluyen, por ejemplo, el 2,2-azobis isobutironitrilo. En conjunción con los catalizadores anteriores pueden emplearse también aceleradores de polimerización, tales como el naftenato de cobalto, dimetilanilina o similares.

25 Algunos de los catalizadores anteriores, como por ejemplo el peróxido de metil etil cetona, son activos a temperatura ambiente, mientras que otros, como por ejemplo el peróxido de benzofilo, no son activos a temperaturas inferiores a aproximadamente 60-70°C. Como en la in-
30



vención se considera que puede emplearse calor durante la copolimerización subsiguiente para fundir de nuevo la resina sólida de poliéster en un líquido, esta diferencia de temperaturas puede influir en la selección del catalizador particular. Si se emplea un catalizador de alta temperatura, como por ejemplo peróxido de benzoílo, podría ser molido y añadido a la mezcla de resina de poliéster en polvo, y esta mezcla expedirse con el catalizador ya incorporado en ella. Esta no es la práctica normal cuando se emplean resinas líquidas de poliéster, porque un catalizador de temperatura ambiente efectuaría el curado inmediatamente, e incluso un catalizador de alta temperatura, si se pone en la resina líquida de poliéster, iniciaría un curado prematuro. Por lo tanto, la práctica usual es envasar separadamente los catalizadores. Con la nueva resina de poliéster de la invención, esto puede eliminarse y el catalizador puede ser incorporado directamente en la mezcla, proporcionando así un sistema de un componente que puede ser introducido en una prensa de moldeo, y, por aplicación de calor para fundir el polvo, ser curado transformándose en un objeto termoestable moldeado.

También pueden emplearse otras técnicas no convencionales con la resina sólida que tiene mezclada con ella físicamente un catalizador sólido seco. Por ejemplo, el polvo de resina de poliéster que contiene catalizador puede ser dispersado en un disolvente volátil, tal como la acetona o similar, precisamente antes de su curado. La acción disolvente de la acetona pondría a la resina y el catalizador en contacto reactivo mutuo para iniciar la copolimerización. El calor exotérmico de curado haría evapo-



11-3

rarse al disolvente. La mezcla física de resina de poliéster-catalizador seco podría ser mezclada también con una resina líquida de poliéster poco antes de su curado, para dar una mezcla tixotrópica. El catalizador seco, al ser mojado por la resina líquida de poliéster, iniciaría el curado de toda la mezcla de resinas.

La invención será comprendida más fácilmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos y al diagrama de flujo anexo.

EJEMPLO I

A un recipiente de reacción, equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo y tubos de entrada de gas inerte, se añadieron 1 mol de 1,3-di(2-hidroxietoxi)benceno, 1 mol de neopentil glicol y 2 moles de anhídrido maleico. La masa de reacción fué calentada, con agitación constante, hasta que se alcanzó una temperatura de 220°C. El agua de esterificación fué separada por medio de una corriente de gas de nitrógeno que burbujeaba a través de los reaccionantes en el recipiente de reacción. El calentamiento fué continuado durante 7 horas, hasta que se alcanzó un número de ácido de 13. Después de ésto, la resina caliente fué diluída con suficiente estireno para dar una disolución de 50-50 por ciento en peso. Por enfriamiento hasta la temperatura ambiente, la disolución de resina se transformó en un sólido blanco. Este sólido fué transformado por molienda en un polvo fino, y fué mezclado con 2% en peso de catalizador de peróxido de benzofl molido. La mezcla fué introducida en una cavidad de un molde en una prensa, y calentada hasta 135°C durante 1 hora, para curar la resina. El producto curado era una pieza colada



dura, tenaz y transparente, de color ligeramente amarillento.

EJEMPLO II

5 Para ilustrar la diferencia en los resultados obtenidos cuando se emplea otro alcohol divalente con estructura similar, pero no idéntica, a los 1,3 y 1,4-di(2-hidroxietoxi)bencenos, se prepararon varios poliésteres esterificando 1 mol de alcohol divalente con 1 mol de anhídrido maleico, en las condiciones descritas en el Ejemplo I.

10 En todos los casos, el poliéster fué esterificado hasta un número de ácido inferior a 50. Cada uno de los poliésteres fué disuelto después en estireno, hasta llegar a una relación de 70% en peso de polímero y 30% de monómero en peso. Después de dejar que las mezclas se enfriasen hasta

15 la temperatura ambiente, fueron examinadas cada una de ellas. Los resultados se dan tabulados a continuación.

TABLA I

Alcohol divalente en el poliéster	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
1,3-di(2-hidroxietoxi)benceno	Sólido
1,4-di(2-hidroxietoxi)benceno	Sólido
1,2-di(2-hidroxietoxi)benceno	Líquido
2,2'-di(4-hidroxietoxi fenil)propano (éter bishidroxietílico del bisfenol A)	Líquido

Los resultados muestran la diferencia cuando los alcoholes de la invención son sustituidos por otros alcoholes divalentes.

EJEMPLO III

30 Siguiendo el procedimiento de esterificación del



Ejemplo I, fueron preparados varios poliésteres. Porciones del primero de ellos, un poliéster no saturado de propilenglicol-anhídrido maleico, condensados en una relación molar de 1:1, fueron mezcladas en caliente, respectivamente, en varias relaciones en peso, con cada uno de los demás poliésteres no saturados. Todos los otros poliésteres no saturados comprendían una relación de 2 moles de 1,3-di(2-hidroxietoxi) benceno a 1 mol de anhídrido maleico y 1 mol de un segundo ácido dicarboxílico. Partes de cada una de estas mezclas de poliésteres fueron diluídas después, respectivamente, con estireno suficiente para formar relaciones en peso de poliéster a monómero de 70:30, 60:40 y 50:50. El estado físico de cada una de las disoluciones a temperatura ambiente se da en la siguiente Tabla:

T A B L A I Ia

Segundo poliéster 1,3-di(2-hidroxietoxi) benceno anhidrido maleico, anhidrido tetrahidroftálico

% en peso de poliéster de propileno-glicol--anhidrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster(mezcla de poliésteres más monómero	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
0%	100%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Sólido
30%	70%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Sólido
50%	50%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Sólido
60%	40%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Líquido
70%	30%	30% 40% 50%	Líquido Líquido Líquido



T A B L A I I b

Segundo poliéster 1,3-di(2-hidroxietoxi)benzeno anhídrido maleico, anhídrido hexahidroftálico

% en peso de poliéster de propileno-glicol--anhídrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más número)	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
0%	100%	30%	Solido
30%	70%	40%	Solido
50%	50%	50%	Solido
60%	40%	30%	Solido
70%	30%	40%	Solido
		50%	Solido



T A B L A I I c

Segundo poliéster 1,3-di(2-hidroxietoxi)benzeno anhídrido maleico, anhídrido isoftálico

% en peso de poliéster de propileno-glicol--anhídrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más monómero	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
0%	100%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Sólido
30%	70%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Sólido
50%	50%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Sólido
60%	40%	30% 40% 50%	Líquido Líquido Líquido
70%	30%	30% 40% 50%	Líquido Líquido Líquido



T A B L A IIId

Segundo poliéster 1,3-di(2-hidroxietoxi)benzeno anhídrido maleico, anhídrido tereftálico

% en peso de poliéster de propileno-glicol--anhídrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más monómero	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
0%	100%	30%	Solido
30%	70%	40%	Solido
50%	50%	50%	Solido
60%	40%	30%	Solido
70%	30%	40%	Solido
		50%	Solido
		30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido
		30%	Solido
		40%	Líquido
		50%	Líquido
		30%	Líquido
		40%	Líquido
		50%	Líquido



T A B L A IIe

Segundo poliéster 1,3-di(2-hidroxiatoxi)benzeno anhídrido maleico, anhídrido ftálico

% en peso de poliéster de propileno-glicol--anhídrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más monómero	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
0%	100%	30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido
30%	70%	30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido
50%	50%	30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido
60%	40%	30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido
70%	30%	30%	Solido
		40%	Líquido
		50%	Líquido



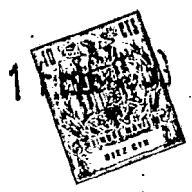
T A B L A I I f

Segundo poliéster 1,3-di(2-hidroxiatoxi)benzeno anhídrido maleico, anhídrido itacónico

% en peso de poliéster de propileno-glicol--anhídrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más monómero)	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
0%	100%	30%	Sólido
30%	70%	40%	Sólido
50%	50%	50%	Sólido
60%	40%	30%	Sólido
70%	30%	40%	Sólido
		50%	Sólido
		30%	Sólido
		40%	Sólido
		50%	Líquido
		30%	Líquido
		40%	Líquido
		50%	Líquido



EJEMPLO IV



5 Siguiendo los procedimientos del Ejemplo I, fueron
preparados varios poliésteres empleando varios alcoholes
divalentes. En todos los casos, los alcoholes divalentes
fueron esterificados con una proporción equimolar de anhí-
drido maleico. Uno de los poliésteres así preparados era
el producto de esterificación de anhídrido maleico y
1,3-di(2-hidroxietoxi)benceno. Partes de este poliéster
fueron mezcladas en caliente, respectivamente, con canti-
10 dades variables en peso de cada uno de los demás poliésteres,
y después cada una de las mezclas fué diluída con
proporciones variables en peso de monómero de estireno. A
continuación se indica el estado físico de cada una de las
mezclas a temperatura ambiente:

T A B L A IIIa

Segundo poliéster etilenglicol
anhídrido maleico

% en peso de poliéster de 1,3-di(2-hidroxieto- xi)benceno--anhídrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mez- cla de poliésteres	% en peso de estire- no en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más monó- mero	Estado físico de la resina de po- liéster a tempe- ratura ambiente
100%	0%	30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido
70%	30%	30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido
50%	50%	30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Líquido



22.1.69

T A B L A IIIb

Segundo poliéster dietilenglicol anhidrido maleico

% en peso de poliéster de 1,3-di(2-hidroxietoxi)benzeno--anhídrico maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más monómero	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
100%	0%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Sólido
70%	30%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Sólido
50%	50%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Líquido



T A B L A IIIc

Segundo poliéster propilenglicol anhídrido maleico

% en peso de poliéster de 1,3-di(2-hidroxietoxi) benceno--anhídrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más monómero	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
100%	0%	30%	Solido
70%	30%	40%	Solido
50%	50%	50%	Solido
40%	60%	30%	Solido
20%	80%	40%	Solido
		50%	Solido
		30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido
		30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido



T A B L A IIIA

Segundo poliéster dipropilenglicol
anhídrido maleico

% en peso de poliéster de 1,3-di(2-hidroxietoxi)benzeno--anhídrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más monomero	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
100%	0%	30%	Solido
70%	30%	40%	Solido
50%	50%	50%	Solido
40%	60%	30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido
		30%	Solido
		40%	Solido
		50%	Solido
		30%	Líquido



T A B L A IIIe

Segundo poliéster 1,3-butilenglicol
anhídrido maleico

% en peso de poliéster de 1,3-di(2-hidroxietoxi) benceno--anhídrido malei- co en la mezcla de poliés- teres	% en peso de segun- do poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estire- no en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más mono- mero	Estado físico de la resina de po- liéster a tempe- ratura ambiente
100%	0%	30%	Sólido
70%	30%	40%	Sólido
50%	50%	50%	Sólido
		30%	Sólido
		40%	Sólido
		50%	Sólido
		30%	Sólido
		40%	Sólido
		50%	Líquido



22.1.69

T A B L A IIIf

Segundo poliéster neopentilglicol anhidrido maleico

% en peso de poliéster de 1,3-di(2-hidroxietoxi)benzeno--anhidrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más monómero	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
100%	0%	30%	Solido
70%	30%	40%	Solido
50%	50%	50%	Solido
50%	50%	30%	Solido
50%	50%	40%	Solido
50%	50%	50%	Líquido

1 26 1



T A B L A III

Segundo poliéster 1,4-ciclohexano dimetanol glicol
anhídrido maleico

% en peso de poliéster de 1,3-di(2-hidroxietoxi)benceno--anhídrido maleico en la mezcla de poliésteres	% en peso de segundo poliéster en la mezcla de poliésteres	% en peso de estireno en la resina de poliéster (mezcla de poliésteres más monómero)	Estado físico de la resina de poliéster a temperatura ambiente
100%	0%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Sólido
70%	30%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Sólido
50%	50%	30% 40% 50%	Sólido Sólido Líquido





EJEMPLO V

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo I, 3 moles de 1,3-di(2-hidroxietoxi)benceno fueron esterificados con 0,69 moles de anhídrido tetrabromoftálico y 2,31 moles de anhídrido maleico. Partes del poliéster resultante fueron diluídas, estando aún caliente, con mezclas de monómero de, respectivamente, estireno y ftalato de dialilo, y estireno y metacrilato de metilo. A continuación se indica el tanto por ciento en peso de poliéster y de cada monómero.

10

TABLA IV

	% de poliéster	% de estireno	% de metacrilato de metilo	% de ftalato de dialilo	Aspecto físico a temperatura ambiente
15	49	21	30	0	Sólido blanquecino
	49	21	0	30	Sólido blanquecino

Así pues, la invención proporciona una resina de poliéster no saturado que es un sólido a temperatura ambiente. La resina sólida de poliéster no saturado puede ser transformada por molturación en partículas finas, proporcionando un polvo de moldeo que puede ser empleado para moldear artículos en una prensa de moldeo o aparato similar. La nueva resina sólida de poliéster, una vez transformada en partículas finas por molienda, puede ser mezclada físicamente con polvo seco de catalizador para formar una mezcla en un sólo envase, que cura fácilmente por aplicación de calor para fundir el polvo. Así pues, la nueva resina de poliéster de la invención puede ser utilizada en aplicaciones en las que no podían ser empleadas las an

20

25

30



teriores resinas líquidas de poliésteres no saturados.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 23 de Diciembre de 1967, bajo el número 700.311, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Procedimiento para la preparación de una resina de poliéster no saturado, que es un polvo sólido y que fluye con facilidad a temperatura ambiente, que comprende la reacción de: a) de 20 a 60% del peso total de monómero y polímero de un monómero etilénicamente no saturado en posición alfa,beta; y b) de 40-80% del peso total de monómero y polímero de un polímero de condensación formado esterificando proporciones aproximadamente estequiométricas de: 1) un alcohol divalente, del que al menos 15 por ciento en moles (con respecto al total de moles de alcohol divalente) es un éter dihidroxilado seleccionado de la clase que consta de 1,3-di(2-hidroxialcoxi)benceno y 1,4-di(2-hidroxialcoxi)benceno en el que los grupos alcoxilo tienen de 2 a 4 átomos de carbono, con 2) un ácido o



anhídrido dicarboxílico, del que al menos el 25 por ciento en moles (con respecto al total de moles de ácido dicarboxílico) es un ácido o anhídrido dicarboxílico etilénicamente no saturado.

5 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el éter dihidroxilado es 1,3-di(2-hidroxietoxi)benceno.

10 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el éter dihidroxilado es 1,4-di(2-hidroxietoxi)benceno.

4º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los ácidos dicarboxílicos no saturados están seleccionados de la clase que consta de ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico.

15 5º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los alcoholes divalentes constan esencialmente de una mezcla de propilenglicol y 1,3-di(2-hidroxietoxi)benceno, y los ácidos dicarboxílicos constan esencialmente de un ácido dicarboxílico no saturado seleccionado de la clase que consta de anhídrido maleico, ácido maleico y ácido fumárico, y un segundo ácido dicarboxílico seleccionado de la clase que consta de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ftálico, y ácido itacónico, así como sus anhídridos.

25 6º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido dicarboxílico está seleccionado de la clase que consta de ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico; el éter dihidroxilado es 1,3-di(2-hidroxietoxi)benceno, y el resto del alcohol divalente está seleccionado de la clase que consta de etilenglicol, dietilenglicol,

30



1965

propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butilenglicol, neopentilglicol, y 1,4-ciclohexano dimetanol.

5 7º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en la que el monómero etilénicamente no saturado en posición alfa,beta está seleccionado de la clase que consta de estireno, alfa-metil estireno, vinil tolueno, divinil benceno, cloroestireno, metacrilato de metilo, ftalato de dialilo, y mezclas de los mismos.

10 8º.- Procedimiento para la preparación de una resina de poliéster según la reivindicación 1 que comprende la reacción de: a) de 20 a 60% del peso total de monómero y polímero de un monómero alfa,beta etilénicamente no saturado, y b) de 40 a 80% del peso total de monómero y polímero de un polímero de condensación formado esterifican-
15 do proporciones aproximadamente estequiométricas de: 1) al menos un alcohol divalente, con 2) al menos un ácido o anhídrido dicarboxílico, del que al menos el 25 por ciento en moles (con respecto al total de moles de ácido dicarboxílico) contiene insaturación etilénica, que compren-
20 de disponer, como parte de la porción de alcohol divalente, al menos 15 por ciento en moles (con respecto al total de moles de alcohol divalente) de un éter dihidroxilado seleccionado de la clase que consta de 1,3-di(2-hidroxi-alcoxi)benceno y 1,4-di(2-hidroxi-alcoxi)benceno, en el que
25 los grupos alcoxi tienen de 2 a 4 átomos de carbono, para proporcionar una resina de poliéster que es un sólido a temperatura ambiente.

9º.- Procedimiento para la preparación de una resina de poliéster no saturado.



1 FEB 1969

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

1 FEB 1969

P.A.

[Handwritten signature]

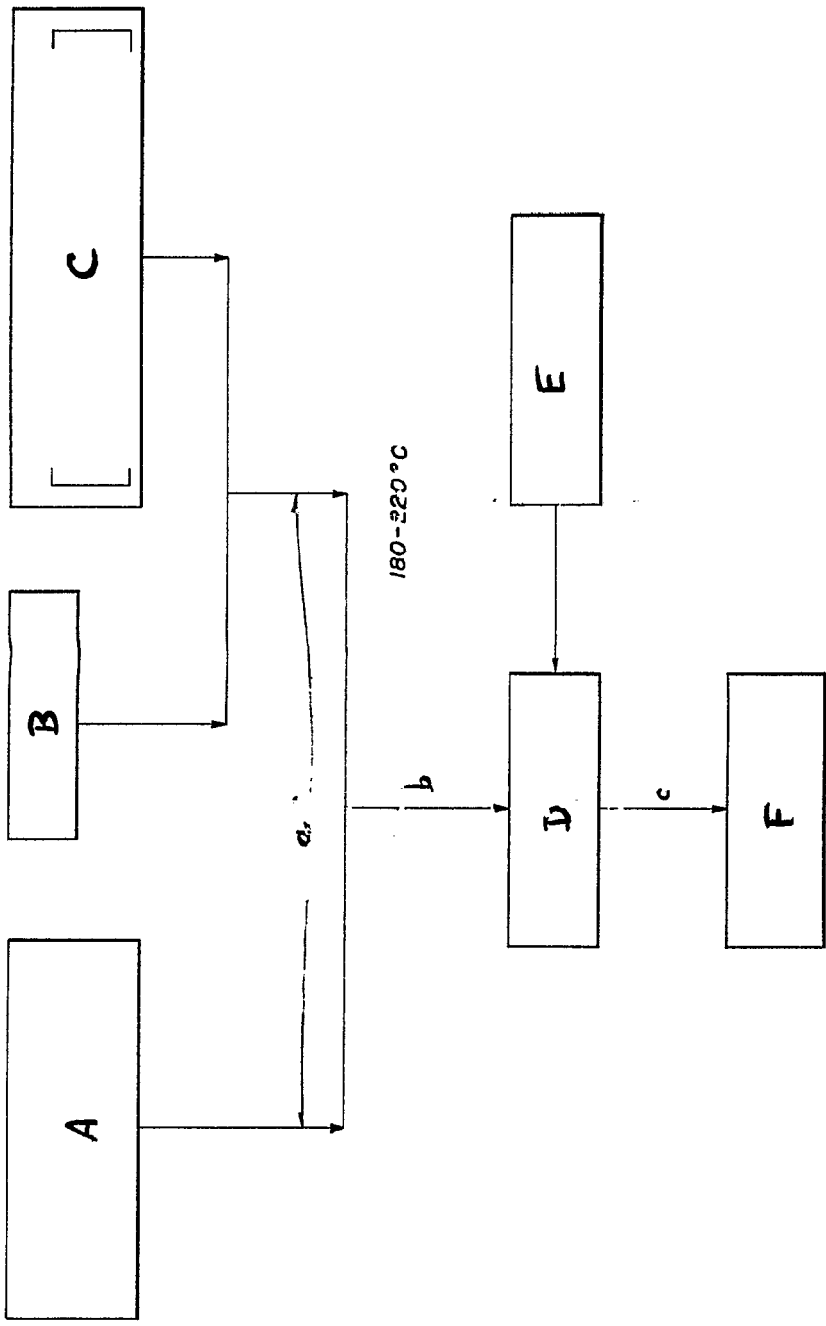


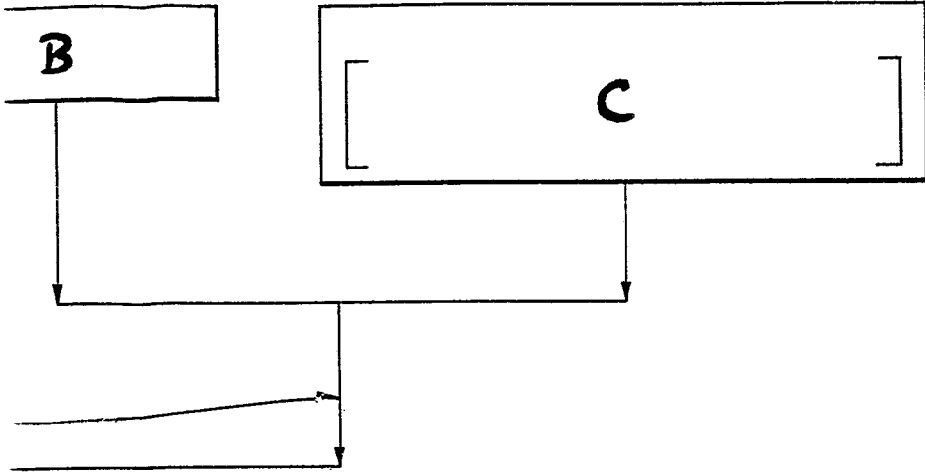
HOJA DE LEYENDAS

- A) Acidos dicarboxilicos incluyendo al menos 25 moles por ciento de ácidos dicarboxilicos etilénicamente insaturados.
- B) Alcoholes divalentes*
- C) Eteres dihidroxilados [1,3-di(2-hidroxi)alcoxi)benceno o 1,4-di(2-hidroxi)alcoxi)benceno]
- D) Poliéster insaturado caliente.
- E) Monómero etilénicamente insaturado en alfa,beta.
- F) Resina de poliéster insaturada, sólida (no curada)
 - a) Proporciones estequiométricas.
 - b) Poliesterificación durante 6 a 20 horas, a 180-220°C.
 - c) Enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

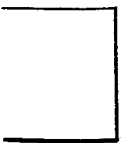
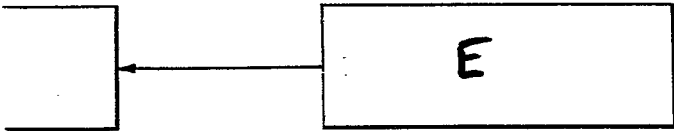


Handwritten signature or name in the top right corner.





180-220°C



Handwritten signature