

P. - 40.172

File 10209-B  
GT-445-F

15 ENE. 1969

361915

Memoria descriptiva



15 ENE. 1969

SECCION TECNICA

MACROFOLON, S.C.

CLASE

CLASE

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 1708 Englewood Avenue, Summit, Ohio, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION DE UN ESTER DE UN ACIDO DICARBOXILICO ALFA-BETA NO SATURADO, DE CONFIGURACION CIS" (Clase Internacional C07c C08g)

30.12.68.



Esta invención se refiere a un procedimiento en el que se utilizan morfolina o sus derivados de alcohol como catalizadores para la isomerización de ésteres alfa-beta no saturados de configuración cis a la configuración trans, es decir las resinas de anhídrido maleico a través de poliésteres de maleato son isomerizadas después a poliésteres de fumarato. La isomerización puede transcurrir a bajas temperaturas con buenos rendimientos, y los ésteres son útiles para la producción de estratificados de plásticos reforzados con fibras.

Los ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos alfa-beta no saturados se emplean en grandes cantidades para la fabricación de resinas y materiales plásticos. Un empleo principal comercial de estos poliésteres se encuentra en la producción de composiciones formadoras de resinas utilizadas en la preparación de estratificados de plásticos reforzados con fibras, por ej. estratificados moldeados reforzados con fibra de vidrio, que incluyen carrocerías para vehículos de motor, cascos de embarcaciones, paneles de construcción, y similares. En estas operaciones, el poliéster no saturado es combinado generalmente con un compuesto vinílico copolimerizable, tal como el estireno, para formar el aglomerante de plástico o resina para los estratificados reforzados con fibras.

Por su fácil disponibilidad por medio de la oxidación catalizada de hidrocarburos que pueden ser obtenidos a bajo coste y en grandes cantidades, el anhídrido maleico constituye una fuente fundamental del componente del ácido dicarboxílico no saturado de los poliésteres no saturados. El anhídrido maleico no sólo es atractivo en la



5 formación de los poliésteres por su disponibilidad y bajo  
coste, sino también por su reactividad relativamente  
alta en la formación de los poliésteres. Un método de fa-  
bricación de estos poliésteres no saturados es la copoli-  
10 merización del anhídrido maleico con compuestos epoxídicos.  
Alternativamente, el anhídrido maleico puede ser  
esterificado directamente con alcoholes, glicoles y otros  
compuestos de polioles, para formar poliésteres no satura-  
dos. El empleo del anhídrido maleico o ácido maleico en  
15 estas reacciones da como resultado principalmente la pro-  
ducción de poliésteres de maleato, es decir poliésteres  
de un ácido carboxílico alfa-beta no saturado de configura-  
ción cis.

15 La configuración trans de los poliésteres es  
preferida, para su empleo en la formación de aglomerantes  
de producción de resinas para estratificados de plásticos  
reforzados con fibras, a la configuración cis. Los poliés-  
20 teres de configuración trans producen aglomerantes de re-  
sina que tienen propiedades mucho mejores y más deseables  
que los poliésteres correspondientes de configuración cis.  
No obstante, como la producción de los ésteres no satura-  
dos a través del anhídrido maleico o el ácido maleico es  
25 ventajosa, como se ha explicado anteriormente, desde el  
punto de vista del coste y la disponibilidad, generalmen-  
te se lleva a cabo la obtención de los poliésteres de fu-  
marato a partir de los poliésteres de maleato, por medio  
de la isomerización de éstos últimos.

30 Durante algún tiempo se ha sabido que las ami-  
nas primarias y secundarias pueden actuar como cataliza-  
dores para la transformación de los maleatos en fumaratos  
30.12.68.



por isomerización (véase Nozaki, Journal of the American Chemical Society, 63, 2681, de 1941). Las investigaciones indicadas demostraron que había una correlación entre la efectividad de una amina primaria o secundaria como catalizador y la basicidad de la amina, es decir, cuanto más fuerte es la base, en general, mejor demuestra ser como catalizador para la isomerización. Así, la piperidina tenía la más alta basicidad de todas las aminas primarias y secundarias investigadas, y mostraba la mayor actividad catalítica. El empleo de piperidina como catalizador en la isomerización de poliésteres convencionales fue adaptado después a la producción de productos formadores de resinas (véase la Patente Británica Nº 1.002.717).

A pesar de los desarrollos en la producción de poliésteres no saturados, y particularmente su preparación en la forma trans por isomerización de los correspondientes poliésteres cis, como se ha citado anteriormente, quedan aún perfeccionamientos necesarios por hacer en este tipo de operación. Es deseable, por ejemplo, disponer de nuevos métodos para la isomerización de poliésteres de maleato en poliésteres de fumarato, perfeccionados de tal modo que permitan llevar a cabo la isomerización a temperaturas relativamente bajas y con altos rendimientos durante un período de tiempo dado. Además, sería ventajoso conseguir mejoras en los costes de estas operaciones, tanto desde el punto de vista del coste del agente como del tiempo de tratamiento.

Un objeto principal de esta invención es proporcionar nuevos perfeccionamientos en la isomerización catalizada de poliésteres de ácidos carboxílicos alfa-beta



no saturados de una configuración cis a una configuración trans. Otros objetos comprenden proporcionar:

5 (1) Un método para la isomerización de ésteres de maleato a ésteres de fumarato, con mayor efectividad y reducción en los costes de estas operaciones.

(2) Métodos perfeccionados para la isomerización de poliésteres telequéricos de ácido maleico en los ésteres correspondientes de fumarato.

10 (3) Nuevas composiciones para ser empleadas en la producción de materiales de moldeo de plásticos que contienen, como componente principal, un poliéster de un ácido dicarboxílico alfa-beta no saturado.

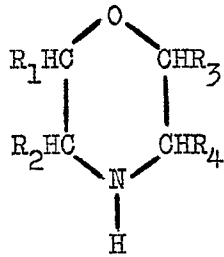
15 (4) Una nueva clase de catalizadores para su empleo en la isomerización de ésteres de maleato a ésteres de fumarato.

20 (5) Nuevos procedimientos para la producción de composiciones polimerizables de poliésteres no saturados, que comprenden la esterificación de anhídrido maleico o ácido maleico con un alcohol polivalente o un reactivo equivalente, incluyendo compuestos epoxídicos, para formar un poliéster de maleato, seguida de la isomerización de una parte principal del poliéster de maleato al correspondiente poliéster de fumarato.

25 Estos objetos son conseguidos, según la presente invención, por un método de isomerizar un éster de un ácido dicarboxílico no saturado de configuración cis dándole la configuración trans, que comprende:

(a) Añadir una cantidad catalítica de un compuesto heterocíclico de la fórmula

30.12.68.



5

en la que  $R_1$  a  $R_4$  son hidrógeno o un alcoholo de 1 a 5 átomos de carbono, a un éster de ácido dicarboxílico no saturado de configuración cis, y

10

(b) calentar la mezcla a una temperatura de entre aproximadamente 15 y 110°C, hasta que una cantidad apreciable de dicho éster ha sido isomerizado de la configuración cis a la configuración trans.

15

Un compuesto heterocíclico preferido para su empleo como catalizador según la presente invención es la morfolina. Este material, u otro compuesto heterocíclico tal como ha sido definido anteriormente, se utiliza ventajosamente en una proporción de entre aproximadamente 0,01 a 5% en peso, con respecto al peso del éster no saturado que ha de ser isomerizado.

20

25

Los nuevos métodos de isomerización son particularmente útiles en la formación de composiciones de polimerización para su empleo en operaciones de moldeo de plásticos que contienen como componente activo un compuesto vinílico copolimerizable. Estas composiciones polimerizables contienen una parte sustancial de un poliéster de fumarato derivado del éster correspondiente del ácido maleico. Estas composiciones polimerizables comprenden, ventajosamente, entre aproximadamente 10 y 90% en peso de poliéster no saturado y aproximadamente 10 a 90% en peso

30

30.12.68.



de compuesto vinílico copolimerizable, preferiblemente  
 estireno, antes de la operación de isomerización. Después  
 de la isomerización, entre aproximadamente 50 y 90% del  
 poliéster de ácido maleico, ventajosamente, se ha conver-  
 5 tido en el correspondiente poliéster de fumarato.

El éxito de la presente invención se debe en  
 parte al descubrimiento de que, aunque la morfolina es  
 una base relativamente débil, es muy efectiva como catali-  
 zador para la isomerización de ésteres de maleato en éste-  
 10 res de fumarato. Este descubrimiento va en contra de la  
 idea anterior de que la efectividad de los catalizadores  
 de aminas primarias y secundarias para la isomerización es  
 aproximadamente proporcional a la basicidad de la amina.  
 La basicidad relativamente débil de la morfolina es ilus-  
 15 trada en la siguiente Tabla de las basicidades de aminas,  
 indicada por Hall en el Journal of Physical Chemistry, 60,  
 1963 (1956):

	<u>pK<sub>A</sub></u>
20 Pirrolidina	11,32
Piperidina	11,20
Dietilamina	11,00
Ciclohexilamina	10,79
Etilamina	10,75
Metilamina	10,64
25 Dimetilamina	10,61
Etanolamina	9,45
Morfolina	8,36

El éxito de la presente invención se basa tam-  
 30 bién en el descubrimiento de que la morfolina es activa  
 30.12.68.



como catalizador de isomerización, en este tipo general de reacción, a temperaturas relativamente bajas, por ej. de 25 a 80°C, lo que permite obtener altos rendimientos de éster de fumarato a partir del éster de maleato a estas temperaturas, en un tiempo tan corto como de 4 horas. Por consiguiente, una notable característica de los procedimientos perfeccionados de isomerización es su capacidad de evitar el empleo de altas temperaturas, que aumenta necesariamente el coste de la isomerización. Esto, unido a la relativa baratura de la morfolina como catalizador activo, hace que las nuevas operaciones sean muy atractivas comercialmente.

Pueden emplearse disolventes para reducir la viscosidad de los polímeros viscosos, o para disolver los sólidos, o para permitir un mezclado fácil del compuesto de morfolina. Generalmente se emplea aproximadamente un 30% en peso de disolvente, aunque puede variar con la viscosidad del material. El disolvente ha de ser inerte, y se dispone de varios de ellos, por ej. benceno, tolueno, etc. El disolvente es separado antes de que el poliéster y el estireno sean mezclados con los ingredientes necesarios para formar el estartificado de vidrio, antes de añadir las fibras de vidrio o el estratificado de vidrio, o antes del curado.

El estireno, u otro estireno sustituido adecuado, puede ser añadido al poliéster antes o después de la isomerización. El compuesto de morfolina no causa gelificación ni reticulación en presencia de estireno. En el ensayo SPI se utiliza un catalizador de peróxido para causar la reticulación.

30  
30.12.68.



Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención, más particularmente para los expertos en la técnica. En estos ejemplos, en todo el resto de la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, todas las partes y tantos por ciento son en peso, y todas las temperaturas en grados centígrados, si no se indica otra cosa.

Ejemplo 1

Un poliéster telequémico de polioxipropileno de ácido maleico se preparó, empleando un catalizador del tipo de complejo de cianuro metálico doble, con las proporciones de reactivos indicadas a continuación (en partes):

15	Complejo de hexacianocobaltato de cinc	4
	Acido fumárico	464
	Anhídrido maleico	1764
	Anhídrido ftálico	3256
	Oxido de propileno	2908

La reacción de condensación fue efectuada introduciendo todos los reactivos indicados en un autoclave, excepto el óxido de propileno y 1 parte del catalizador. El autoclave fue después cerrado, y todo el óxido de propileno, menos 936 partes, fue introducido por bombeo en la mezcla líquida contenida en el autoclave. La mezcla resultante se dejó reaccionar durante aproximadamente una hora a 77°C, y entonces fueron introducidos en el autoclave, por bombeo, el resto del óxido de propileno y el catalizador. La reacción fue continuada después a 94°C durante otras seis horas. El producto resultante era un líquido viscoso transparente que tenía un índice de ácido de

30  
30.12.68.



115

0,84 y un peso molecular de 2000.

5 Del autoclave se tomó una muestra de ensayo de las 5 partes de poliéster, y fue sometida a ensayo para determinar el contenido de maleato y de fumarato, por medio de análisis espectrográfico infrarrojo (máximo de maleato,  $1400\text{ cm}^{-1}$ , y máximo de fumarato,  $770\text{ cm}^{-1}$ ). El poliéster dio una respuesta muy pequeña de IR para el contenido de fumarato, pero se obtuvo una respuesta de gran intensidad en cuanto al contenido de maleato.

10 Después se mezclaron, con el poliéster contenido en el autoclave, 22 partes de morfolina, y esta mezcla fue calentada durante dos horas a  $38^{\circ}\text{C}$ . Una segunda muestra de ensayo del poliéster resultante fue sometida a análisis infrarrojo, y se comprobó que contenía al menos 50% de fumarato.

15 Se preparó, a partir del poliéster telequímico isomerizado, una composición formadora de resina para la estratificación con fibra de vidrio, por adición al poliéster de 3600 partes de estireno (43%) más 0,4 partes de terc-butyl catecol y 0,9 partes de hidroquinona, como inhibidores. Esta composición polimerizable fue sometida a ensayo para determinar sus características de polimerización, empleando el procedimiento SPI "para trazar curvas exotérmicas-Resinas de poliésteres", aprobado por la Sociedad de Industrias de Plásticos (SPI), División de Plásticos reforzados, el 2 de septiembre de 1960. Se obtuvieron los datos siguientes de los valores determinados por este método llamado de gelificación.

30.12.68.



Tiempo de gelificación	2,7 minutos
Temperatura máxima	205°C
Tiempo máximo	4,6 minutos

### Ejemplo 2

5 Fue repetido el procedimiento del Ejemplo 1 anterior, empleando los siguientes reaccionantes en las partes en peso indicadas:

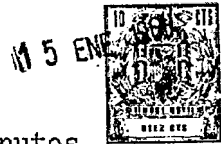
	Complejo de hexacianocobaltato de cinc	4
	Acido fumárico	464
10	Anhídrido maleico	1764
	Anhídrido ftálico	3256
	Oxido de propileno	3364

15 Después de la reacción de todos estos materiales, menos 936 partes de OP y 1 parte del HCCZ (complejo de hexacianocobaltato de cinc) durante una hora a 77°C, estas partes no añadidas fueron añadidas al autoclave y la mezcla fue calentada a 94°C durante otras once horas. El producto resultante era un líquido viscoso transparente que tenía un índice de ácido de 1,22 y un peso molecular de 2.000.

20 Los ensayos de infrarrojos antes y después de la isomerización con morfolina (22 partes) a 38°C durante dos horas, eran comparables a los del Ejemplo 1.

25 Fue preparada una composición formadora de resina que contenía el poliéster isomerizado, 3600 partes de estireno, 0,4 partes de terc-butyl catecol (TBC) y 0,9 partes de hidroquinona (HQ), y dió los siguientes resultados en el ensayo de gelificación de SPI:

30.12.68.



Tiempo de gelificación	2,8 minutos
Temperatura máxima	214°C
Tiempo máximo	4,9 minutos

Ejemplo 3

5 Fue preparada una mezcla añadiendo unas a otras las mezclas de poliéster isomerizado y de estireno de los anteriores ejemplos 1 y 2. El ensayo SPI de gelificación llevado a cabo con la mezcla dio los resultados siguientes:

10	Tiempo de gelificación	2,3 minutos
	Temperatura máxima	218°C
	Tiempo máximo	4,0 minutos

Después fueron añadidas 0,65 partes de benzoquinona a la cantidad total de la mezcla (21.500 partes aproximadamente) y se llevó a cabo un segundo ensayo SPI de gelificación, dando los resultados siguientes:

15	Tiempo de gelificación	4,9 minutos
	Temperatura máxima	214°C
	Tiempo máximo	7,2 minutos

20 Sobre esta mezcla se hizo una determinación de viscosidad Brookfield, empleando un vástago del Nº 2, con los resultados siguientes:

4 RPM ----- 1.420 cps.  
20 RPM ----- 1.420 cps.

25 Después de un reposo de 23 días a temperatura ambiente, se sometió la mezcla a otro ensayo SPI de gelificación, que dió los resultados siguientes:

30	Tiempo de gelificación	2,5 minutos
	Temperatura máxima	213,8°C
	Tiempo máximo	4,6 minutos

30.12.68.



15 B

Fue preparado un lote de resina de estratifi-  
cación, mezclando 600 partes de la mezcla anterior con  
300 partes de arcilla y peróxido de benzoílo. Después fue  
5 ron preparados paneles de fibra de vidrio colocando una  
esterilla de fibra de vidrio en un molde y vertiendo so-  
bre la misma una cantidad de uno de estos lotes de resina,  
cerrando el molde, y curando o reticulando el contenido  
del molde bajo una presión de  $42 \text{ kg/cm}^2$ , durante 3,5 minu  
10 tos y a  $120^{\circ}\text{C}$ . Los resultados estadísticos en estos pane-  
les se indican en la tabla siguiente:

30.12.68.

30.12.68.

TABLA I

Panel	A	B	C	D	E
Lote de resina	"A"	"A"	"B"	"B"	"B"
Partes de resina	341	378	438	424	430
Partes de vidrio	184	187	189	192	190
% en peso de vidrio	35	33	30	31	31
Espesor de la lámina, mm, intervalo	2,26/2,28	2,34/2,54	2,61/2,77	2,46/2,87	2,51/2,82
Lisura, micro centímetros, Micro registrador Bendix	1692	1559	1608	1496	1572
Impacto invertido, cm. menos de	10,2	10,2	10,2	15,2	10,2
Resistencia a la flexión, R.T., Kg/cm <sup>2</sup>	1701	1736	1379	1617	1694
Módulo en flexión, R.T. Kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>-6</sup>	0,0826	0,0826	0,0819	0,077	0,0861
Resistencia a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup>	1127	693	966	798	798
% de alargamiento	2	2	3	2	2
Impacto Izod, con puesta, m./Kg./cm.	3,64	3,93	3,69	3,67	3,38

"A" - 6 partes de peróxido; resina vertida sobre el centro del vidrio

"B" - 7,2 partes de peróxido; resina vertida sobre el vidrio en forma de Z.

115





Los varios datos obtenidos en la Tabla I se consiguieron empleando los ensayos ASTM u otros de la industria.

Ejemplo 4

5 Fue preparado un poliéster no saturado telequérico colocando primero en un autoclave los siguientes ingredientes en las partes en peso indicadas:

	Anhídrido maleico	2940
	Benceno	2000
10	Pentanodiol	260
	Complejo de hexacianocobaltato de cinc	3

15 Después fue cerrado el autoclave y se introdujeron en el mismo 1740 partes de óxido de propileno. Estos materiales contenidos en el autoclave fueron después agitados por medio de un agitador interior de paletas, y hechos reaccionar durante tres horas a 79°C, y después dos horas a 94°C. En ese momento se tomó una pequeña muestra de 5 partes del autoclave y fue determinado el índice de ácido. Como se comprobó que era de más de 3,0, se añadieron 116 partes de óxido de propileno y la mezcla de reacción fue calentada de nuevo durante una hora a 94°C. Este procedimiento fue repetido tres veces más, hasta que se habían añadido en total 464 partes más de óxido de propileno y el índice de ácido era inferior a 3,0. El autoclave fue enfriado después hasta 40°C, y el poliéster líquido transparente, de color pardo claro, fue separado y transferido a un recipiente de almacenamiento.

25 Se llevaron a cabo isomerizaciones con pequeñas porciones de este poliéster, empleando varias aminas

30  
30.12.68.

10 5 ENE



5 como catalizadores de isomerización. En cada una de las isomerizaciones, 20 partes del poliéster fueron mezcladas en un dispositivo de reacción de vidrio con una cantidad de amina, y la mezcla fue hecha reaccionar al menos a 30°C durante veinte horas o más. Finalmente, los productos de reacción fueron sometidos a ensayo para determinar el contenido de maleato y de fumarato, por medio de análisis de infrarrojos, observando la altura de los máximos de trazas a  $1400\text{ cm}^{-1}$  para el maleato y a  $770\text{ cm}^{-1}$  para el fumarato. Los resultados se indican en la siguiente

10 Tabla II, en la que también se indican las partes en peso de la amina utilizada en cada isomerización, y el tiempo y la temperatura respectivos.

30.12.68.

30.12.68.

TABLA II

Experi- mento	Amina	Proporción	Tiempo h.	Temp. °C	Maleato	Fumarato
A	Piperidina	0,2	20	30	Nada	Mucho
B	Piperidina	0,2	20/30(1)	30/50	Nada	Mucho
C	Morfolina	0,2	20	30	Nada	Mucho
D	Morfolina	0,2	20/30	30/50	Nada	Mucho
E	Hidróxido de bencil tri- metil amonio	0,6	20	30	Mucho	Nada
F	2,6-dimetil morfolina	0,2	20	30	Poco	Mucho
G	2-mercaptoetanol	0,2	20	30	Mucho	Poco
H	Ninguna	---	20	30	Mucho	Nada

(1) Es decir, 20 h. a 30°C, y después 30 h. a 50°C.

15



A 5 E



Ejemplo 5

5 Siguiendo el procedimiento general de los  
Ejemplos 1 y 2 anteriores, fue preparado un poliéster a  
partir de 1960 partes de anhídrido maleico, 3256 partes de  
anhídrido ftálico, 232 partes de ácido fumárico, 3248 par-  
tes de óxido de propileno, y 6 partes de catalizador. A  
este producto se añadieron después 4000 partes de estire-  
no, 0,4 partes de terc-butil catecol, y 0,9 partes de hi-  
droquinona. Esta mezcla fue agitada durante 10 minutos a  
10 93°C, y el lote fue enfriado después a 27°C. El producto  
contenía aproximadamente 31% en peso de estireno, tenía un  
peso molecular de aproximadamente 4000 y un índice de áci-  
do de 0,9.

15 Se efectuaron isomerizaciones con este produc-  
to, empleando piperidina y morfolina como catalizadores,  
y fueron comparados con un control no catalizado. Se em-  
pleó uno por ciento de catalizador, y la isomerización  
fue efectuada a 30°C durante cuatro horas, momento en que  
se hizo un análisis de I.R. para determinar el contenido  
20 de fumarato. Una parte fue sometida también a un ensayo  
SPI de gelificación, empleando un catalizador de polimeri-  
zación de peróxido de benzoílo al 0,25%. El resto de las  
sustancias de cada experimento fue calentado después a  
30°C durante 26 horas más, y una segunda parte fue retira-  
25 da para un ensayo similar de gelificación SPI. Finalmente,  
el resto fue calentado durante un total global de 198 horas  
a 30°C, y con el producto se hizo un tercer ensayo SPI de  
gelificación. Los resultados se dan en la Tabla III si-  
guiente:

30.12.68.

30.12.68.

TABLA III

Agente	Tiempo	Maleato	Fumarato	TG SPI	TM de gelif.	tM del ensayo
Piperidina	4	Nada	Mucho	1,22	220	2,50
Piperidina	30	Nada	Mucho	1,07	220	2,14
Piperidina	198	Nada	Mucho	1,07	221	1,73
Morfolina	4	Nada	Mucho	3,21	198	6,27
Morfolina	30	Nada	Mucho	1,98	215	3,67
Morfolina	198	Nada	Mucho	1,68	224	2,65
Ninguno	30	Mucho	Nada	-	-	-

15





15 ENR.

En la Tabla III, la columna TG-SPI indica el tiempo en minutos de gelificación, la columna TM de gelif. indica, en °C, la temperatura máxima, y la columna tM del ensayo, el tiempo máximo en minutos.

5

Ejemplo 6

Un poliéster preparado a partir de anhídrido maleico y óxido de propileno, empleando el procedimiento general del anterior Ejemplo 1, fue mezclado con 30% de es tireno e isomerizado a 30°C durante cuatro horas, con varios compuestos de aminas como catalizadores de isomeriza-  
10 ción. Con los productos resultantes fueron llevados a cabo después ensayos SPI de gelificación, con los resultados en la Tabla IV siguiente:

10

15 E



30.12.68.

TABLA IV

Catalizador de isomerización	65,5 - 87,7°C. min.	Temp. máx. °C	Minutos a temp. máx. de 65,5°C
Ciclohexilamina	2,14	195,5	4,28
Piperidina	1,07	221,4	1,74
Morfolina	1,68	225	2,65
N-metiletetilamina	1,53	179,3	1,88



Los nuevos métodos para la isomerización de poliésteres alfa-beta no saturados de configuración cis, según la invención, pueden ser aplicados con éxito a cualquiera de estos tipos de poliésteres, por ej. puede ser usado cualquier tipo de éster o poliéster de maleato, incluyendo los terminados en hidroxilo o carboxilo. Además, el peso molecular no es crítico, aunque el alto peso molecular de los productos puede requerir calor para fundirlos, o su viscosidad puede requerir el empleo de un disolvente de modo que pueda llevarse a cabo la isomerización de modo efectivo. El estireno, que es empleado como material copolimerizable en la formación de estratificados reforzados con fibra de vidrio, u otros artículos moldeados, puede servir como disolvente para la isomerización en la mayoría de los casos. Esto evita la necesidad de disponer de disolventes inertes en la utilización final de los poliésteres isomerizados. No obstante, pueden emplearse el benceno, tolueno, cetona, éteres, ésteres, tales como el acetato de metilo, y otros disolventes ya conocidos como útiles en el manejo y el tratamiento de los poliésteres.

Preferiblemente, el poliéster al que son aplicados los nuevos métodos de la invención ha de tener un peso molecular suficientemente alto para ser útil al ser mezclado con el estireno u otros materiales copolimerizables, incluyendo los estirenos sustituidos por alcohol, agentes de reticulación tales como el divinil benceno, o agentes similares empleados en la técnica de moldeo u otras aplicaciones de las resinas de poliésteres. En los nuevos métodos puede ser empleado el tipo convencional de



5 poliésteres no saturados, formados por reacción de ácidos dicarboxílicos no saturados o sus anhídridos, con glicoles u otros polioles, por ej. cualquiera de los poliésteres expuestos en la Patente Británica Nº 1.002.717, que se incorpora en la presente Memoria como referencia. Sin embargo, la invención es particularmente ventajosa para ser empleada con poliésteres telequéricos terminados en hidroxilo o carboxilo, formados por telomerización de epóxidos con anhídrido maleico, empleando catalizadores de cianuros metálicos del tipo estudiado en las Patentes de los EE. UU. Nos. 3.278.457, 3.278.458 y 3.278.459. Pueden ser preparados poliésteres y politioésteres de configuración y peso molecular controlados, preparados por copolimerización de epóxidos u otros éteres cíclicos, que contienen dos o tres átomos de carbono en el anillo, y un anhídrido orgánico, en presencia de estos catalizadores de complejos de cianuros metálicos dobles, y esta preparación puede hacerse según se explica en las Patentes españolas Nº 354.361 y Nº 358.417, cuyas memorias son incorporadas en la presente Memoria como referencia.

15 La morfolina es el catalizador de isomerización preferido para su empleo en los nuevos métodos. Los ejemplos de otros derivados de morfolina comprendidos en la clase anteriormente definida en la Memoria, incluyen:

- 25
- 2,6-dimetil morfolina
  - 2,3,5,6-tetrametil morfolina
  - 2-amil morfolina
  - 2-butil-6-etil morfolina
  - 3-propil-5-amil morfolina
  - 2,6-dietil-3-propil morfolina

30  
30.12.68.

15 EN



5 Ventajosamente, el compuesto de morfolina de la clase anteriormente definida en la Memoria, utilizado como catalizador de isomerización, es seleccionado de modo que tenga una solubilidad en el poliéster en la proporción deseada para catalizar la operación. No obstante, puede emplearse un disolvente para favorecer la disolución del compuesto de morfolina en el poliéster, si esto es necesario o deseable para aumentar la velocidad de reacción, o como auxiliar en el mezclado o agitación de la mezcla, o cosas similares.

10 La proporción de morfolina, u otro catalizador de isomerización según los definidos, empleada en los nuevos métodos, puede variar; la proporción usada depende fundamentalmente del índice de ácido del poliéster que está siendo isomerizado. Lo más ventajoso es formar los poliésteres de modo que se mantenga el índice de ácido en un valor bajo, y preferiblemente inferior a 1. Si el índice de ácido se encuentra entre 0 y 1, usualmente sólo se requiere aproximadamente 0,1% en peso del catalizador de isomerización, con respecto al poliéster, para activar un grado apreciable de isomerización en un tiempo razonable, por ejemplo una conversión del 50% o más de la configuración cis a la configuración trans, en no más de 20 horas a una temperatura de entre 15° y 80°C. Si el poliéster que está siendo isomerizado tiene un índice de ácido superior a 1 aproximadamente, la proporción a emplear de morfolina o compuesto equivalente es una proporción equivalente de al menos 4 a 1 por grupo de ácido carboxílico contenido en el poliéster, determinado por el índice de ácido. Como alternativa, puede llevarse a cabo la neutralización del po-

30  
30.12.68.



5      liéster para reducir el índice de ácido, empleando álcalis, aminas, compuestos de amonio cuaternario solubles, o similares. Un exceso de morfolina o compuesto equivalente no es necesariamente perjudicial para la isomerización, y en la práctica comercial pueden emplearse proporciones de entre 0,01 y 5% en peso, con respecto al peso de poliéster no saturado.

10      Una característica notable de los nuevos métodos de isomerización es su capacidad para convertir la configuración cis en configuración trans a temperaturas relativamente bajas. Así, puede obtenerse una conversión del 50% o más, en un tiempo tan corto como cuatro horas, a temperaturas de 25° a 32°C. Con polímeros viscosos que pueden mostrar resistencia a la isomerización, pueden emplearse temperaturas de hasta 80°C, con tiempos de hasta 15      60 horas. Por el contrario, en algunos casos pueden obtenerse conversiones de 50% o mayores, a temperaturas tan bajas como 15°C y/o tiempos tan cortos como una hora. La posibilidad de obtener conversiones sustanciales de la forma cis en la forma trans en los poliésteres no saturados, a bajas temperaturas y durante períodos cortos de tiempo, es importante por los reducidos costes de isomerización, la evitación de reacciones secundarias no deseadas, la alteración en el peso molecular o en el grado de polimerización, y similares. En algunos casos puede haber 20      desprendimiento de calor (reacción exotérmica) cuando el catalizador es mezclado primeramente con el poliéster, de modo que, al llevar a cabo la isomerización, se recomienda disponer de regulación de calor, de agitación, y otras cosas similares. 25      30

30.12.68.

15 ENE 1968



La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 19 de Enero de 1.968, bajo el número 699.025, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

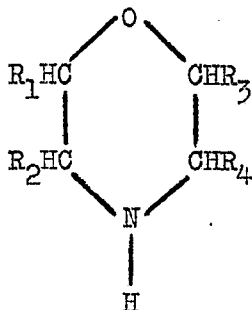
5

### 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:

10

1.- Un procedimiento para la isomerización de un éster de un ácido dicarboxílico alfa-beta no saturado de configuración cis, transformándolo en configuración trans, que comprende: (a) añadir una cantidad catalítica de un compuesto heterocíclico de la fórmula



en la que  $R_1$  a  $R_4$  son hidrógeno o alcohol de 1 a 5 átomos de carbono, a un éster de ácido dicarboxílico alfa-beta no saturado de configuración cis, y (b) calentar la mezcla

17  
30.12.68.



a una temperatura de entre aproximadamente 15 a 110°C has-  
ta que una cantidad apreciable de dicho éster ha sido iso-  
merizada de la configuración cis a la configuración trans.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación  
1, en el que es isomerizado éster de maleato a éster de  
fumarato.

3.- Un procedimiento según la reivindicación  
1, en el que el compuesto heterocíclico es morfolina.

10 4.- Un procedimiento según la reivindicación  
1, en el que la proporción de dicho compuesto heterocícli-  
co añadida al éster no saturado se encuentra entre aproxi-  
madamente 0,01 y 5% en peso, con respecto al peso del és-  
ter no saturado.

15 5.- Un procedimiento según la reivindicación  
1, en el que el éster alfa-beta no saturado de configura-  
ción cis es un poliéster telequérico de ácido maleico.

20 6.- Un procedimiento según la reivindicación  
1, en el que el éster alfa-beta no saturado es un poliés-  
ter de ácido maleico en mezcla con un compuesto vinílico  
copolimerizable, que forman una composición polimerizable  
para ser empleada en moldeo de plásticos.

25 7.- Un procedimiento según la reivindicación  
6, en el que dicho compuesto vinílico es estireno y dicha  
composición polimerizable comprende aproximadamente 10 a  
90% en peso de poliéster de ácido maleico, y entre aproxi-  
madamente 10 y 90% en peso de estireno.

8.- Un procedimiento para la isomerización de  
un éster de un ácido dicarboxílico alfa-beta no saturado,  
de configuración cis.

30  
30.12.68.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an



15 ENE

tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 ENE. 1969

P. A.

Alfonso de Elizabara  
Por Poder.

G.D.S.  
30.12.68.