



406057

1951

Int. Cl.: C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HOOKER CHEMICAL CORPORATION.

RESIDENCIA: P.O. Box 189, Niagara Falls, NUEVA

YORK, N.Y. 14302, U.S.A.

ENUNCIADO: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLIESTERES INSATURADOS".

Prioridad: Patente U.S.A.

n.º182.178 del 20-9-71.

**POOR
QUALITY**

406845



79 SEP

1

CAMPO DE LA INVENCION

5

10

Esta invención se refiere a mejoras en la preparación de composiciones de poliéster insaturado que incluyen un componente químicamente combinado para comunicar un carácter retardante de la combustión a la composición de poliéster, siendo dicho componente un aducto de un ciclopentadieno polihalogenado y un anhídrido de un ácido policarboxílico insaturado. Más especialmente, se refiere a mejoras en la preparación de composiciones de poliéster insaturado que incluyen el aducto de hexaclorociclopentadieno y anhídrido maleico como componente que comunica un carácter retardante de la combustión al poliéster.

15

20

25

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La producción de resinas de poliéster infusibles e insolubles que son retardantes de la combustión y presentan gran resistencia al calor es de considerable importancia industrial. Por ejemplo, es necesario o por lo menos conveniente que las piezas coladas, las piezas moldeadas, los artículos configurados o las estructuras estratificadas ligadas por resinas de poliéster, para muchas aplicaciones, sean resistentes al fuego y soporten el calor sin destrucción. Por ejemplo, las piezas coladas para contactos eléctricos directos, elementos estructurales, conducciones, recubrimientos de paredes, paneles, ceniceros, etc., deben ser retardantes de la combustión y/o no deben ser deteriorados por el calor.

30

En esta técnica se conoce la forma de preparar resinas de poliéster retardantes de la combustión por combinación de aductos químicos halogenados con polioles. Por ejemplo, se sabe que el aducto de Diels-Alder de anhídrido ma-

406845



19 SEP 1952

1 leico-ciclopentadieno halogenado, cuando se mezcla con áci-
dos y anhídridos dicarboxílicos α,β -insaturados, reacciona
con los glicoles para formar composiciones resinosas de po-
liéster que pueden hacerse insolubles e infusibles mediante
5 una nueva reacción con olefinas copolimerizables para formar
un polímero reticulado. También se sabe que estas resinas
con frecuencia presentan un color intenso y pueden contener
contaminantes nocivos o irritantes que impiden su aceptabili-
dad comercial. Estos defectos limitan gravemente sus campos
10 de aplicación.

Una fuente principal de los formadores de color e
irritantes en estos poliésteres son los aductos de Diels-
Alder. Se han propuesto varios procedimientos para mejorar
estos aductos. Así, de acuerdo con la patente estadounidense
15 nº 3.112.339, se obtiene el ácido cloréndico, aducto 1:1
de hexaclorociclopentadieno y ácido maleico, con un color
claro y una gran pureza por cristalización del ácido clorén-
dico crudo en un par disolvente sustancialmente no miscible,
constituído por agua y un disolvente orgánico. También se
20 ha propuesto, de acuerdo con la patente estadounidense
nº 3.214.444, purificar el anhídrido cloréndico poniendo en
contacto el anhídrido crudo con una sustancia capaz de for-
mar un azeótropo de punto de ebullición constante con las
impurezas clorocarbonadas contenidas en el aducto anhídrido
y separar por destilación el azeótropo del anhídrido clorén-
25 dico. También se conoce el método de purificar los aductos
de Diels-Alder por recristalización repetida en disolventes
orgánicos o por hidrólisis del anhídrido con agentes alcali-
nos, recristalización de las sales de metales alcalinos
del ácido, acidulación y deshidratación para recuperar el
30



1

anhídrido purificado.

5

Aunque estos métodos de la técnica anterior son útiles en ciertas aplicaciones, no se adaptan económicamente a la operación comercial en el campo de aplicación de las resinas retardantes de la combustión, donde el bajo coste unido a una gran calidad son de importancia primordial.

OBJETOS DE LA INVENCION

10

Por lo tanto, un objeto principal de esta invención es establecer un procedimiento para la preparación de composiciones de resina de poliéster retardantes de la combustión que sea económico, sencillo y directo y adaptable a las operaciones comerciales en gran escala.

15

Un objeto más específico es establecer un procedimiento mejorado para la preparación de composiciones de resina de poliéster insaturado conteniendo anhídrido o ácido cloréndico u otros análogos halogenados como componentes esenciales.

20

Otros objetos serán evidentes para los expertos en esta técnica mediante la siguiente descripción del invento.

En el sentido utilizado aquí, el anhídrido cloréndico es el aducto de Diels-Alder de hexaclorociclopentadieno y anhídrido maleico y químicamente es anhídrido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo(2,2,1)-5-hepten-2,3-dicarboxílico.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25

De acuerdo con esta invención, se ha encontrado que los poliésteres insaturados pueden ser preparados por un procedimiento sencillo, directo, económico y adaptable a la escala comercial, que comprende las etapas de:

30

A) Hacer reaccionar un ciclopentadieno polihalogenado con un exceso de un compuesto de ácido policarboxílico etilénicamente insaturado, en atmósfera gaseosa conteniendo

406845



19 SEP 1972

1 oxígeno,

5 B) Hacer reaccionar la mezcla de reacción total procedente de la etapa A), conteniendo el aducto 1:1 de Diels-Alder y un exceso de compuesto de ácido policarboxílico insaturado, con un poliol o con un compuesto formador de poliol,

10 C) Interrumpir la reacción de la etapa B) después de la formación de un producto monoéster pero antes de que el índice de acidez de la masa de reacción haya descendido hasta 40 aproximadamente y destilar la masa de reacción con vapor hasta que prácticamente la totalidad del material destilable con vapor ha sido eliminado y

15 D) Continuar la reacción de la mezcla del aducto de la etapa A) y el poliol hasta que se obtiene una mezcla de poliéster insaturado con un índice de acidez inferior a 40 aproximadamente, siendo dicha composición de poliéster insaturado de la mezcla de reacción de la etapa D) de color claro, poco corrosiva para el acero dulce y copolimerizable con los monómeros etilénicamente insaturados para formar polímeros de color claro, infusibles y retardantes de la combustión.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

25 Como es sabido, el producto poliéster obtenido a partir del aducto puro, aunque contiene enlaces olefínicos, no es reactivo en la reacción de copolimerización con los monómeros etilénicos o con otros agentes reticulantes olefínicos, como estireno, compuestos divinílicos, compuestos dialílicos y similares. Sin embargo, llevando a cabo la reacción de aducción en presencia de un exceso del componente dienófilo, el anhídrido policarboxílico insaturado, el exceso de

30



1 este componente no solamente sirve para que la reacción de
aducción sea más completa sino que también reacciona con el
componente poliólico para formar poliésteres, que hacen que
5 las composiciones de poliéster que comprenden el aducto de
Diels-Alder contengan poliésteres copolimerizables con los
monómeros etilénicos. El exceso de anhídrido policarboxíli-
co insaturado también sirve para mantener la mezcla de reac-
ción en estado líquido y agitable.

10 La reacción entre el ciclopentadieno halogenado y el
exceso de anhídrido policarboxílico se lleva a cabo prefe-
riblemente en una atmósfera de un gas que contenga oxígeno,
como oxígeno, aire o una sustancia que bajo la influencia
del calor se descomponga para liberar oxígeno. Preferible-
mente se utiliza aire debido a su eficacia, bajo coste y fá-
cil asequibilidad. El gas que contiene oxígeno puede ser
15 agregado continuamente durante la reacción de aducción, por
ejemplo haciendo pasar una lenta corriente continua de aire
o de oxígeno a través de la masa de reacción o saturando sus-
tancialmente la vasija de reacción que contiene una o las
20 dos sustancias reaccionantes al iniciarse la reacción.

25 La reacción de aducción puede efectuarse a temperatu-
ras comprendidas entre unos 100°C y unos 200°C. Preferible-
mente, esta reacción se efectúa a temperaturas comprendidas
entre unos 110 y 145°C. La reacción normalmente requiere al-
rededor de 1 a 8 horas, según el tamaño de la remesa y la
temperatura, para llegar a ser prácticamente completa. Como
es sabido, la reacción entre hexaclorociclopentadieno y an-
hídrido maleico que, a 150°C, en la primera hora llega al
50 % de su terminación, resulta difícil, si no imposible,
30 de completarla totalmente consumiendo todo el clorocarburo

-406845

19



1 incluso después de 7 u 8 horas. La presencia de un exceso de anhídrido maleico aumenta el rendimiento de aducto de Diels-Alder respecto al consumo del clorocarburo.

5 Por lo tanto, se prefiere utilizar un exceso del anhídrido policarboxílico reaccionante en esta etapa de nuestro procedimiento mejorado. Preferiblemente se utilizan alrededor de 1,1 a 3,3 moles del anhídrido por mol de halocarburo y especialmente alrededor de 1,4 a 1,8 moles de anhídrido por mol de halocarburo.

10 Aunque el hexaclorociclopentadieno es el halocarburo reaccionante preferido, pueden utilizarse ciclopentadienos que contienen otros halógenos como flúor, bromo y mezclas de los mismos con cloro, tales como hexabromociclopentadieno, 5,5-difluortetraclorociclopentadieno y similares.

15 Se prefiere utilizar el componente ciclopentadieno halogenado en estado muy purificado. Estos compuestos pueden ser purificados por métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el hexaclorociclopentadieno puede ser purificado por destilación fraccionada a presión reducida para obtener un material con una pureza del 98 % o mayor. Así, el hexaclorociclopentadieno crudo puede ser destilado a través de una columna de 2 pies (60 cm) rellena con tubos de vidrio o anillos Raschig, bajo un vacío de alrededor de 20 mm de presión, para obtener un producto purificado que hierve alrededor de 125°C y cuyo análisis da alrededor del 98 % en peso o más de hexaclorociclopentadieno.

20

25

30 El anhídrido maleico es el anhídrido policarboxílico preferido. Pueden utilizarse otros dienófilos como los anhídridos tetrahidroftálico, dicloromaleico, dibromomaleico, itacónico y citracónico y mezclas de los mismos.

406845

19 SEP 1972



1 La mezcla de reacción que contiene el aducto de
Diels-Alder y un exceso de anhídrido policarboxílico se em-
plea directamente en la etapa de esterificación de nuestro
procedimiento. A la mezcla puede agregarse un ácido o anhí-
5 drido dicarboxílico igual o diferente, antes o durante la
etapa de poliesterificación.

 Se prefiere que la atmósfera del gas que contiene
oxígeno en la que se ha formado la mezcla del aducto sea
sustituída por una atmósfera de gas inerte, como nitrógeno,
10 dióxido de carbono y similares, antes de la adición del com-
puesto poliesterificante a la mezcla del aducto. Se ha en-
contrado que el color de los poliésteres obtenidos es algo
mejor si la atmósfera oxigenada es sustituida por una atmós-
fera inerte antes de la adición del poliol en lugar de des-
15 pués de la adición del mismo.

 Esta operación de sustituir la atmósfera puede efec-
tuarse lavando simplemente la vasija que contiene la mezcla
de aducto en una corriente del gas inerte. Alternativamente,
la mezcla cruda de aducto puede ser enfriada en una atmós-
20 fera inerte para solidificarla y después, una vez pulveriza-
da la mezcla solidificada de aducto, puede ser cargada en
una vasija de la que se ha expulsado el aire con el gas iner-
te.

 La mezcla de aducto molida puede ser agregada a la
vasija que ha sido lavada con gas inerte, añadiendo después
el agente poliesterificante. Otros métodos de sustituir la
atmósfera oxigenada por una atmósfera de gas inerte resulta-
rán evidentes para los expertos en la técnica.

 El procedimiento de preparación de poliésteres in-
30 saturados retardantes de la combustión que comprende la eta-

406845



1 pa de agregar un poliol a una composición de anhídrido clo-
réndico en una atmósfera de gas inerte está descrito y rei-
vindicado en la solicitud de patente estadounidense copen-
diente de Rushton y colaboradores, , presentada
5 el 17 de Agosto de 1971 (caso número 2944).

La poliesterificación se realiza mediante un reac-
tivo que forme ésteres con los grupos ácidos de la mezcla
que contiene el aducto. Estos reactivos son los polioles y
óxidos de alquileno de 2 a 6 átomos de carbono. Entre los
10 polioles se prefieren los dioles.

Como ejemplos de alcoholes polihídricos que pueden
ser utilizados en esta etapa citaremos los siguientes:

etilenglicol
dietilenglicol
15 1,2-propilenglicol
dipropilenglicol
1,4-butanodiol
1,4-butilendiol
1,3-butanodiol
20 1,5-pentanodiol
1,6-hexanodiol
glicerina
trimetilolpropano
neopentilglicol.

25 También se consideran las mezclas de estos y otros
polioles equivalentes.

Como ejemplos de óxidos de alquileno que pueden ser
utilizados, citaremos los siguientes:

óxido de etileno
30 óxido de 1,2-propileno

406845



19 SEP. 1972

- 1 óxido de 1,3-propileno
- óxido de 1,2-butileno
- óxido de 2,3-butileno
- óxido de 2,3-pentileno
- 5 óxido de 1,2-hexileno
- óxido de 1,2-dodecileno
- óxido de estireno
- óxido de metilestireno
- óxido de metilglicidilo
- 10 óxido de fenilglicidilo
- monóxido de ciclohexano
- monóxido de vinilciclohexano
- éter alilglicidílico.

15 Se consideran también las mezclas de estos y otros óxidos equivalentes.

 La temperatura para llevar a cabo la reacción de esterificación oscila entre unos 100° y unos 200°C, aunque pueden emplearse temperaturas más altas o más bajas. Ventajosamente, la reacción se efectúa entre unos 160° y 190°C.

20 Después de mezclar el agente poliesterificante con la mezcla de aducto, lo que se realiza en atmósfera de gas inerte, el gas inerte puede pasarse a través de la masa de reacción para acelerar el progreso de la reacción de esterificación.

25 El progreso de la reacción puede ser seguido recogiendo y midiendo el agua liberada, por el índice de acidez y la viscosidad de la resina o por otros métodos conocidos en esta técnica. El grado hasta el cual se efectúa la reacción dependerá de diversos factores, tales como la viscosidad deseada, el punto de fusión, la duración de la reacción

30

- 406845



19 SEP 1957

1 y similares.

En la mezcla de reacción puede encontrarse un disolvente formador de azeótropo, como xileno, para facilitar la separación del agua producida en la reacción.

5 Se ha encontrado que los poliésteres producidos de acuerdo con los procedimientos de la técnica anterior tienen tendencia a presentar un color algo oscuro. Además, estas resinas tienen una estabilidad baja y variable además de experimentar un aumento de viscosidad bastante rápido

10 cuando el índice de acidez disminuye hasta menos de 40. Estas resinas, cuando se mezclan con monómeros etilénicos como el estireno, son corrosivas para el acero dulce. Hemos encontrado que estos inconvenientes resultantes de los métodos de la técnica anterior pueden ser evitados en gran

15 parte interrumpiendo la etapa de poliesterificación en un punto después de la adición del poliol y cuando la mayor parte del poliol ha reaccionado parcialmente, es decir, cuando el poliol ha reaccionado hasta la fase de semiéster o monoéster pero antes de que el índice de acidez de la masa de reacción del poliéster haya disminuído a 40 y en este

20 momento destilando la masa de reacción con vapor. De esta forma, se separan por destilación de la masa de reacción las impurezas, como clorocarburos, y la tendencia de la composición de poliéster a experimentar un aumento de viscosidad a medida que el índice de acidez de la misma disminuye

25 por debajo de 40, es eliminada eficazmente. La corrosividad de la composición de poliéster terminada también es reducida por este medio hasta el punto de que no son necesarios inhibidores. Además, las composiciones de poliéster arrastradas con vapor presentan exotérmicas máximas más altas,

30



1 que se aproximan a los 200°C y la relación de fumárico a maleico en estas resinas es aumentada. El color de las resinas resultantes es mejorado también en un grado perceptible.

5 La etapa de destilación con arrastre de vapor puede ser llevada a cabo de forma convencional en las operaciones de destilación con vapor. Puede utilizarse vapor de agua a presión baja o alta. En general, la masa de esterificación debe ser mantenida aproximadamente a la misma temperatura usada en la etapa de formación del semiéster. Así, el vapor de agua debe ser admitido en la masa de reacción mientras se mantiene dicha masa a una temperatura comprendida aproximadamente entre 130° y 170°C. La destilación con arrastre de vapor se prosigue hasta que la mayor parte y de preferencia prácticamente la totalidad de los componentes volátiles en el vapor han sido eliminados de la masa de reacción. La temperatura de la masa de reacción puede ser mantenida en el punto deseado mediante el uso de vapor de agua sobrecalentado, por calefacción externa de la masa de reacción, etc., como resultará evidente para los expertos en la técnica.

20 Una vez completada esta destilación con arrastre de vapor, la masa de reacción se calienta para eliminar el agua y se continúa calentando hasta completar la reacción de poliesterificación.

25 Pueden agregarse a la mezcla de reacción catalizadores de esterificación, como ácido para-toluensulfónico, ácido benzosulfónico, ácido β-naftalensulfónico, ácido fosfórico, aminas como piridina, trietilamina y quinoleína y similares.

30

406845



1 Se prefiere el ácido fosfórico, en proporciones com
prendidas entre 0,1 y 10 % del peso de la masa de reacción
aproximadamente. Se ha encontrado que esta sustancia produ-
ce una supresión significativa del color indeseable, aumen-
5 ta el poder retardante de la combustión y cataliza la iso-
merización del ácido maleico a ácido fumárico en la resina.
Sorprendentemente, otros derivados de fósforo como los des-
critos en la patente estadounidense nº 2.931.746, no ejer-
cen ningún efecto importante cuando se utilizan como cata-
10 lizadores en esta reacción.

 La proporción de alcohol polihídrico o de óxido de
alquileno utilizada es controlada aproximadamente por la
proporción de ácidos o anhídridos en la mezcla de reacción
de esterificación. En general, preferimos hacer reaccionar
15 estos componentes esenciales en proporciones aproximadamen-
te equimoleculares. Sin embargo, los ácidos o los alcoholes
pueden encontrarse en exceso, por ejemplo hasta alrededor
del 10 % de uno cualquiera de ellos en exceso, para prepa-
rar poliésteres del peso molecular, viscosidad, índice de
20 acidez, etc., deseados.

 Las propiedades, específicamente la flexibilidad
de las resinas de poliéster y de las resinas copolimeriza-
das obtenidas a partir de las mismas, pueden ser controla-
das en un grado importante mediante la elección del agente
de poliesterificación usado. Las resinas de poliéster con
25 un grado de flexibilidad relativamente alto se producen
utilizando óxidos de alquileno como fuente de los polioles
para la esterificación. Estos poliésteres son eminentemente
útiles para la preparación de resinas que han de ser utili-
zadas como recubrimiento de paredes, revestimientos de ca-
30

4-6845



19 SEP 1977

1 bles y en aplicaciones generales donde la flexibilidad es
una característica importante. Se cree que este alto grado
de flexibilidad en las resinas resultantes es debido a la
temperatura relativamente baja requerida para la etapa de
5 esterificación, que limita el grado de isomerización del
ácido maleico a fumárico que ocurre durante esta etapa. He-
mos encontrado que la relación de ésteres de ácido fumárico
a maleico es extraordinariamente baja en los poliésteres for-
mados cuando se utilizan óxidos de alquileo como fuente
10 de componente poliólico.

Inversamente, los poliésteres obtenidos empleando
glicoles como polioles esterificantes contienen una rela-
ción relativamente alta de ésteres fumáricos a maleicos. Es-
tas resinas son relativamente frágiles. Se conoce el método
15 de modificar estas resinas por inclusión de glicoles como
dietilenglicol, tetrametilenglicol y similares, para comuni-
car un carácter más flexible a dichas resinas. Sin embargo,
estas adiciones contribuyen al coste de la resina resultan-
te y, por consiguiente, económicamente es más atractivo,
20 cuando se preparan poliésteres para aplicaciones donde la
flexibilidad es un atributo deseable, utilizar óxidos de al-
quileo como fuente del componente poliólico.

Como los óxidos de alquileo son fundamentalmente
más baratos que los correspondientes glicoles, con frecuen-
cia es conveniente preparar los poliésteres utilizando óxi-
dos de alquileo como fuente de componente glicólico y agre-
gar ácido fumárico a la mezcla de aducto, introduciendo con
25 ello dureza y menor flexibilidad en la composición de poli-
éster resultante, dando lugar a un proceso más económico.

30 El poliéster etilénicamente insaturado resultante



199

1 puede ser curado por copolimerización con un material mono-
mérico etilénicamente insaturado, copolimerizable con aquél,
preferiblemente en presencia de una cantidad catalítica de
un catalizador de polimerización convencional, tal como un
5 catalizador de radicales libres del cual es un ejemplo el
peróxido de benzoilo.

Los promotores, como naftenatos de cobalto, son em-
pleados convencionalmente también como en la reacción de
copolimerización, especialmente para curar a temperaturas
10 moderadas. En particular, se ha encontrado que las resinas
de poliéster, preparadas utilizando ácido fosfórico como ca-
talizador de la poliesterificación, presentan unos tiempos
de curado a la temperatura ambiente algo prolongados. En el
curado de estas composiciones de resina de poliéster, se ha
15 encontrado que las sales correspondientes de vanadio, como
Vanadium Ten Cem (Mooney Chemical Co.), que se cree que es
una solución de la sal de vanadio de un ácido orgánico como
el ácido undecanoico, el ácido 2-etilhexanoico o los ácidos
grasos del tall-oil, son eficaces promotores en combinación
20 con peróxidos orgánicos, como peróxidos de metil-etil-ceto-
na, peróxido de benzoilo, peróxidos de cumilo y similares,
para proporcionar un rápido curado, es decir copolimeriza-
ción de la composición de resina de poliéster que contiene
restos de ácido fosfórico.

25 Los monómeros etilénicamente insaturados que pueden
ser usados para esta reacción de copolimerización pueden va-
riar ampliamente. Los monómeros que pueden ser usados son
los compuestos de vinilideno o mezclas de los mismos capa-
ces de reticular las cadenas poliméricas etilénicamente in-
30 saturadas en sus puntos de insaturación y habitualmente con-

406845



1 tienen el grupo reactivo $-\text{CH}_2=\overset{|}{\text{C}}-$. Son ejemplos específicos los siguientes:

- estireno
- cloroestirenos
- 5 metilestirenos, como α -metilestireno
- p-metilestireno
- divinilbencenos
- metacrilato de metilo
- acrilato de metilo
- 10 acetato de alilo
- acetato de vinilo
- sebacato de dialilo
- bis(alilcarbonato) de dietilenglicol
- fosfato de trialilo
- 15 fosfonato de dialilbenceno.
- cloréndato de dialilo
- tetracloroftalato de dialilo.

Se consideran también las mezclas de estos y otros materiales equivalentes.

20 El monómero, o mezcla de monómeros, puede ser mezclado con el poliéster en cantidad suficiente para producir un polímero reticulado y la mezcla puede ser calentada, a temperatura elevada, en presencia de un catalizador adecuado para reticular o curar la mezcla polimérica. Con sistemas de catalizadores apropiados, como naftenato de cobalto y peróxido de metil-etil-cetona, pueden obtenerse curados a la temperatura ambiente.

25 Para evitar la polimerización prematura en esta fase, es ventajoso añadir a la mezcla, o preferiblemente a uno de sus componentes antes de la mezcla, un inhibidor de

30



1 la polimerización, como hidroquinona, especialmente si la
mezcla curable ha de ser almacenada o transportada en el
mercado antes de curarla o efectuar la reacción de copoli-
merización.

5 Con objeto de que esta invención sea comprendida
más fácilmente y para ilustrar los detalles de la misma, se
dan los siguientes ejemplos que muestran la forma preferida
de llevar a cabo el procedimiento mejorado. Las partes y
porcentajes se dan en peso y las temperaturas en grados cen-
10 tigrados, salvo indicación en contrario.

La corrosividad de las composiciones de resina pre-
paradas fue determinada por un procedimiento de ensayo adop-
tado del Ensayo Normalizado de la National Association of
Corrosion Engineers, TM-01-06. El procedimiento aquí utili-
15 zado se llevó a cabo de la forma siguiente:

En un tubo de ensayo de 300 mm x 38 mm se introdu-
jeron alrededor de 150 ml (unos 200 g) de resina. Una mues-
tra de acero dulce AISI 1010 de 1/2" x 3" x 1/8" (12,7 x
76,2 x 3,2 mm) (preparada según se indica en la norma NACE
20 TM-01-69) se suspendió en la resina mediante un aro de
Teflon, de manera que las 3/4 partes de la muestra de acero
estaban sumergidas en la resina. El tubo se cerró herméti-
camente con un tapón de goma envuelto en Teflon y se intro-
dujo en un baño de aceite a temperatura constante. La mues-
tra se expuso hasta que la resina presentó signos de poli-
25 merización. Después se evaluó la muestra de acuerdo con el
procedimiento de la norma TM-01-69.

EJEMPLO 1

30 Se añaden alrededor de 117 partes (1,19 moles) de
anhídrido maleico fundido, a lo largo de unas 2 horas, so-



1 bre 200 partes (0,896 moles) de hexaclorociclopentadieno
puro (99,3 % por análisis cromatográfico de gases), a unos
130°. La mezcla se mantiene a unos 144° durante 4 horas
aproximadamente. La mezcla de aducto resultante contiene al-
5 rededor de 0,23 % de hexaclorociclopentadieno que no ha reac-
cionado. La vasija de reacción se lava con una corriente de
nitrógeno durante media hora aproximadamente y después se
añaden a la mezcla de aducto, a lo largo de 1 hora, 82 par-
tes (1,32 moles) de etilenglicol, a 137-167°. La mezcla se
10 calienta a unos 161° durante 4 horas aproximadamente, ha-
ciendo pasar una lenta y constante corriente de nitrógeno
a través de la masa.

En este momento, la mezcla se destila con vapor
mientras se mantiene la temperatura de la masa a 155-161°.
15 La destilación con vapor se continúa a esta temperatura du-
rante unas 4 horas, hasta que el destilado condensado es
transparente. Después la masa de reacción se calienta a
150-160°, en atmósfera de nitrógeno, durante 10,5 horas
aproximadamente. El índice de acidez de la masa de poliés-
ter es de 42,7. La relación de maleico a fumárico de la masa
20 resinosa es de 0,08.

Se mezclan 200 partes de la masa de poliéster con
0,01 % del peso de la composición de resina estirenada de
toluenhidroquinona y después con 80 partes de estireno. La
25 corrosividad de esta mezcla para el acero dulce se determi-
na en 0,08 mils/año (0,00203 mm). La mezcla tiene un color
(Gardner) de 6-7 aproximadamente, un tiempo de gelificación
SPI de 5,3 minutos, una exoterma máxima de 193°, una estabi-
lidad a 70° de unas 91 horas y un tiempo de gelificación a
30 la temperatura ambiente de 6,25 minutos.



1

EJEMPLO 2

Con fines comparativos, se repite esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1 pero omitiendo la destilación con vapor de la masa de esterificación, de la siguiente forma.

5

A lo largo de 2 horas, se añaden 88 partes (0,9 moles) de anhídrido maleico fundido sobre 150 partes (0,55 moles) de hexaclorociclopentadieno puro (99,71 %), a unos 130°. La mezcla se mantiene a unos 144° durante 4 horas aproximadamente. La vasija de reacción que contiene la masa de aducto, que comprende 0,38 % de clorocarburo que no ha reaccionado, se lava con nitrógeno durante media hora aproximadamente y después se añaden, a lo largo de hora y media aproximadamente, a 144-164°, 61 partes (0,984 moles) de etilenglicol. Esta mezcla se calienta en corriente de nitrógeno durante unas 10 horas a 158-160°. El índice de acidez de la masa de poliéster es 33,1. La relación de maleico a fumárico de la masa de resina es 0,24.

10

15

20

Se enfrían ligeramente 200 partes de la masa de resina y a la misma se añade 0,01 % del peso de la resina estirenada de toluenhidroquinona, seguido de 80 partes de estireno.

La resina estirenada tiene las siguientes propiedades:

25

Color - 6,5 (Gardner)

Corrosividad para el acero dulce - 4,71 mils/año
(0,11963)

Tiempo de gelificación SPI - 6,2 minutos

Exoterma máxima - 173°

30

Estabilidad a 70° - 129 horas

- 20-406845



1 Tiempo de gelificación a la temperatura ambiente - 13 minutos.

EJEMPLO 3

5 Este ejemplo ilustra el efecto beneficioso del ácido fosfórico y de la destilación en corriente de vapor.

10 A lo largo de un periodo de 1-3/horas se añaden 111 partes (1,13 moles) de anhídrido maleico fundido sobre 190 partes (0,697 moles) de hexaclorociclopentadieno puro (99,8 %), a unos 143°. La mezcla se calienta durante 3 3/4 horas aproximadamente a unos 138° para completar la reacción de aducción, como evidencia un contenido del 0,48 % de clorocarburo en la masa de aducción.

15 Después la vasija de reacción se lava con nitrógeno durante media hora y se añade 0,1 % de la mezcla de ácido fosfórico y 77 partes (1,2 moles) de etilenglicol. La mezcla se calienta desde 129 hasta 159° en 4 horas y se destila con vapor a 158° durante 4 horas y después se calienta a 160° durante 13 horas. Durante este periodo de calefacción final, cuando el índice de acidez de la mezcla ha descendido a 45, se añade 0,013 %, calculado sobre el peso de la mezcla, de toluenhidroquinona y se continúa calentando hasta que el índice de acidez de la mezcla es de 38,9.

20 Se retiran 200 partes de la masa de poliéster y se mezclan con 80 partes de estireno. Las propiedades de la resina estirenada son:

25 Color - 4,5 (Gardner)

Exoterma máxima - 199° *

Estabilidad a 70° - alrededor de 128 horas

Tiempo de gelificación SPI - 6,0 minutos

30 (* utilizando promotor de Vanadium Ten Cem y peróxido de metil-etil-cetona como catalizador)



1

EJEMPLO 4

Repitiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 pero omitiendo el catalizador ácido fosfórico en la etapa de esterificación, se obtiene un producto estirenado con las siguientes propiedades:

5

Color - 7,5 (Gardner)

Exoterma máxima - 192° *

Estabilidad a 70° - alrededor de 186 horas

Tiempo de gelificación SPI - 8,3 minutos

10

(* utilizando naftenato de cobalto como promotor y peróxido de metil-etil-cetona como catalizador - el índice de acidez de la resina de poliéster es 39,2).

EJEMPLO 5

15

Este ejemplo ilustra el efecto beneficioso de efectuar la reacción de aducción a temperaturas bajas, es decir alrededor de 140°.

20

A lo largo de un periodo de hora y cuarto aproximadamente, a unos 135°, se añaden 111 partes (1,13 moles) de anhídrido maleico fundido a 190 partes (0,697 moles) de hexaclorociclopentadieno puro (99,9+ %). La mezcla se calienta a 140°C y se mantiene a esta temperatura durante 4 horas. La mezcla de aducto crudo resultante, que contiene alrededor de 1,21 % de clorocarburo que no ha reaccionado, se lava con nitrógeno durante media hora aproximadamente para sustituir la atmósfera de aire por el gas inerte, nitrógeno, antes de la adición del polirol.

25

30

A continuación se añaden 77 partes (1,24 moles) de etilenglicol a lo largo de 2 1/4 horas aproximadamente, mientras la masa se calienta desde unos 129° hasta unos 160° en 4 horas aproximadamente. Después la mezcla de reacción se destila con vapor, a unos 153°, durante 4 horas aproxima-

406845



1 mente. La mezcla de reacción se calienta en corriente de ni-
trógeno gaseoso a unos 160° durante 14 horas y 3/4 aproxi-
madamente, en cuyo momento el índice de acidez de la mezcla
es de 38,0. Durante este tiempo, cuando el índice de acidez
5 de la mezcla es 42, se añaden 0,015 %, calculado sobre el
peso de la masa, de toluenhidroquinona para estabilizar la
mezcla.

Se toman unas 200 partes de la mezcla de poliéster
y se añaden 80 partes de estireno. El poliéster estirenado
10 tiene las siguientes propiedades:

Color - 5 (Gardner)

Exoterma máxima - 196,7°

Tiempo de gelificación SPI - 6,4 minutos

Estabilidad a 70° - alrededor de 134 horas.

15 EJEMPLO 6

Con fines comparativos, se repite el Ejemplo 5 en
todos los detalles esenciales a excepción de que la mezcla
de reacción de aducción se calienta durante unas 2 horas a
157° aproximadamente después de la adición del anhídrido
20 maleico al hexaclorociclopentadieno a unos 126°. La mezcla
de aducto cruda contiene alrededor de 1,45 % de clorocarbu-
ro que no ha reaccionado. En esta prueba, la mezcla de po-
liéster, después de destilada a vapor, durante 4 horas a
153°, requiere un periodo adicional de calefacción de 11 ho-
ras solamente a 159° para producir una mezcla de poliéster
25 con un índice de acidez de 38,0.

La mezcla de poliéster estirenado, 200 partes de
poliéster y 80 partes de estireno, tiene las siguientes
propiedades:

30 Color - 11 (Gardner)



1

Exoterma máxima - 191,3°

Tiempo de gelificación SPI - 6,7 minutos

Estabilidad a 70° - 120 horas.

5

Por lo tanto, puede verse que el producto del Ejemplo 6 tiene un color considerablemente más oscuro (11) que el del Ejemplo 5. Este color más oscuro puede ser atribuido a la temperatura más alta (alrededor de 157°) de la etapa de aducción en el Ejemplo 6, en comparación con la temperatura más baja (alrededor de 140°) de la etapa de aducción en el Ejemplo 5.

10

EJEMPLO 7

15

A 380 partes (1,39 moles) de hexaclorociclopentadieno caliente (114°), se añaden 223 partes (2,28 moles) de anhídrido maleico fundido a lo largo de un periodo de 50 minutos aproximadamente. La mezcla resultante se calienta a unos 130° y se mantiene a esta temperatura durante 6 horas.

20

El matraz de reacción se purga con nitrógeno durante unos 45 minutos y después se añaden, a lo largo de 20 minutos, 156,5 partes (2,52 moles) de etilenglicol mientras se mantiene la mezcla a 127-130°. Se añaden 7 partes de ácido fosfórico y la masa de reacción se calienta a 150° y se mantiene a esta temperatura durante unas 7 horas, mientras se hace pasar una corriente constante de nitrógeno sobre la masa. El índice de acidez de la mezcla disminuye a 42,8.

25

Después de la adición de 5 partes (0,08 moles) de etilenglicol, la mezcla se calienta a unos 150° durante hora y media más aproximadamente o hasta que el índice de acidez ha disminuído a 35,4.

30

Se enfría ligeramente la resina, con un color Gardner inferior a 5 y se mezclan 200 partes de resina con

-406845



19

1 80 partes de estireno.

5 La resina de poliéster estirenado resultante se mezcla con el promotor naftenato de cobalto y el catalizador peróxido de metil-etil-cetona y requiere 3832 minutos a la temperatura ambiente para curar. La resina curada es de un color rosa oscuro.

10 Cuando se utiliza como promotor una sal de vanadio, Vanadium Ten Gem, en lugar de naftenato de cobalto, la resina requiere solamente 6 minutos a la temperatura ambiente para curar y formar un producto resinoso de color verde pálido.

15 Este experimento ilustra el uso de ácido fosfórico como catalizador para la preparación de poliésteres de color claro. Sin embargo, cuando los poliésteres, en mezcla con estireno, son activados con naftenato de cobalto, requieren un periodo extraordinariamente largo para copolimerizar a la temperatura ambiente.

20 Las sales de vanadio, por ejemplo Vanadium Ten Gem, funcionan como promotores sorprendentemente eficaces, dando unos tiempos de curado a la temperatura ambiente relativamente cortos y, por lo tanto, compensan el efecto indeseable del ácido fosfórico.

25 Esta invención ha sido descrita refiriéndose a realizaciones y ejemplos particulares. Como resultará evidente para los expertos en la técnica, pueden introducirse variaciones y modificaciones en estas realizaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Estas variaciones y modificaciones están comprendidas dentro de la invención, que estará limitada solamente por las reivindicaciones del apéndice.

30



1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

5

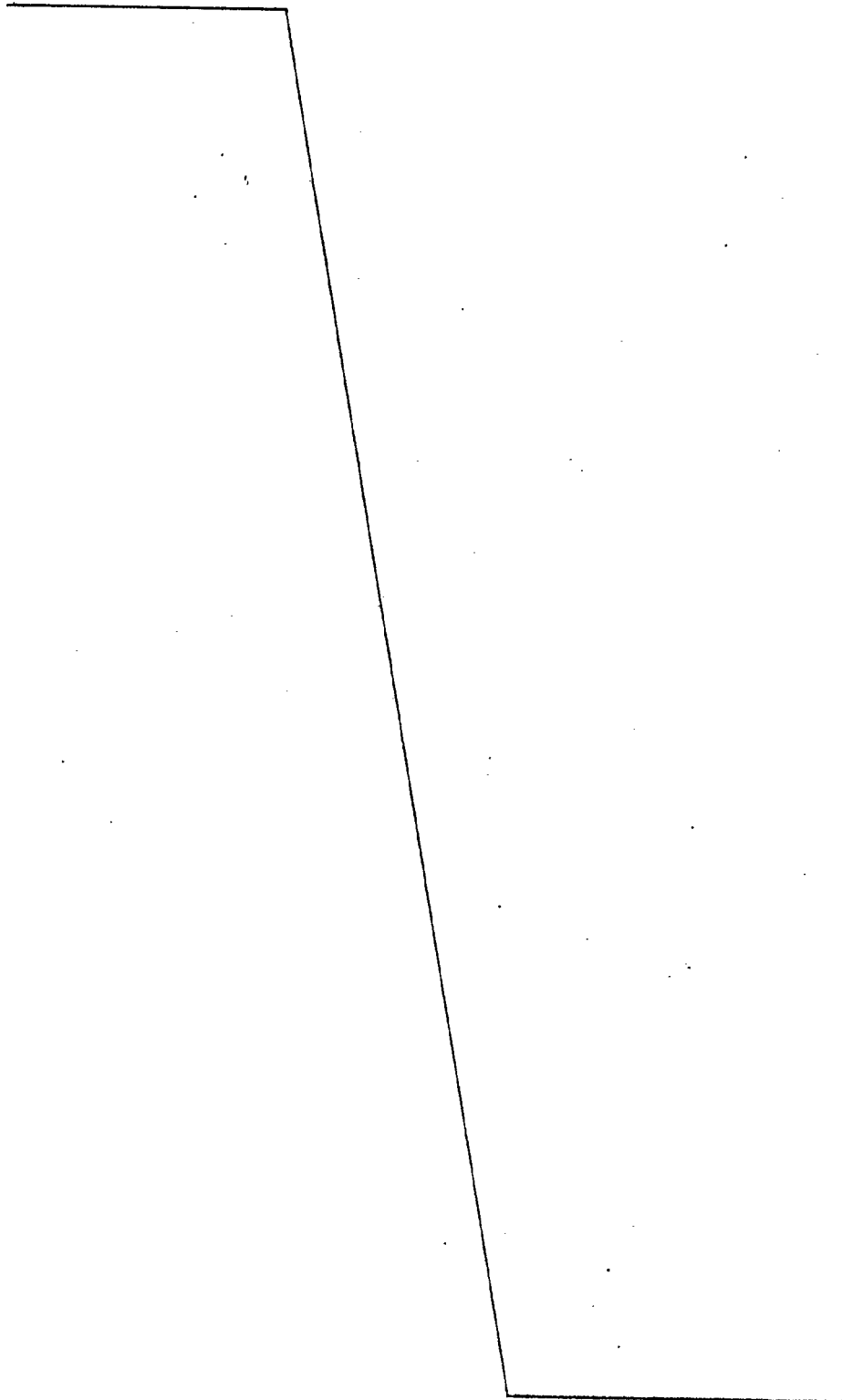
10

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en un procedimiento de preparación de poliésteres insaturados que consiste en:

1) calentar, en una atmósfera gaseosa conteniendo oxígeno, un ciclopentadieno polihalogenado y un compuesto de ácido policarboxílico, encontrándose presente este último en una cantidad superior a la requerida para formar el aducto de Diels-Alder 1:1,

2) sustituir la atmósfera de gas conteniendo oxígeno por una atmósfera de gas inerte,

3) calentar la mezcla de aducto de la etapa 1 con un agente esterificante seleccionado entre el grupo formado por polioles y óxidos de alquileno,

4) interrumpir la reacción de la etapa 3 después de la formación sustancial del semiéster pero antes de que el índice de acidez de la masa de reacción haya descendido hasta 40 aproximadamente,

5) destilar la masa de reacción con vapor hasta que se ha eliminado prácticamente la totalidad de los componentes volátiles en el vapor y

6) continuar la reacción de formación de poliéster hasta que se obtiene un producto de poliéster insaturado con un índice de acidez inferior a 40 aproximadamente, teniendo dicho producto de poliéster insaturado un color claro, poca corrosividad frente al acero dulce y siendo copolimerizable con los monómeros etilénicos para formar polímeros retardantes de la combustión, infusibles y de color claro.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el ciclopentadieno halogenado es hexaclorociclo-

406845



1

5

10

15

20

25

30

pentadieno.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el componente hexaclorociclopentadieno contiene por lo menos alrededor del 98 % en peso de hexaclorociclopentadieno.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el compuesto de ácido policarboxílico es anhídrido maleico.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que la reacción del aducto se lleva a cabo a una temperatura comprendida aproximadamente entre 110° y 145°C.

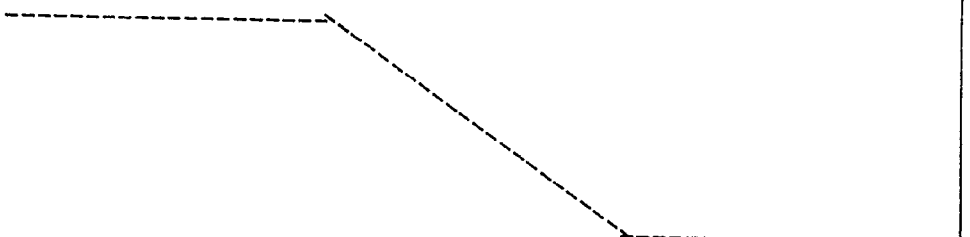
6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto de ácido policarboxílico es anhídrido maleico.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliol es un diol.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el diol es etilenglicol.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la etapa de poliesterificación se lleva a cabo en presencia de ácido fosfórico.

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLIESTERES INSATURADOS.



[Handwritten signature]

406845

- 28 -



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veintiocho páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 19 de Septiembre de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30