

4 1 2 4 5 1



2

P.- 53.467

Int. Cl.:	2273 C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.R. 7-4-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPANA por 20 años

a nombre de REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en Iversstrasse 57, 2000 Hamburgo 70,
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS DE
POLIESTER DE ACIDO FUMARICO"

(Clase Internacional C08g)

21-3-73

- 1 -

412451



El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de resinas de poliésteres de ácido fumárico.

Las resinas de poliésteres insaturados que contienen ácido fumárico incorporado en la condensación como ácido dicarboxílico α, β -insaturado, son más ventajosas para algunas finalidades (véase H. V. Boenig, "Poliésteres insaturados: Estructura y propiedades", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Londres, Nueva York 1.964, páginas 55-135) que las que son preparadas con ácido maleico. Así las resinas de poliésteres insaturados a base de ácido fumárico y dioles simétricos son cristalinas. Las resinas cristalinas de poliésteres insaturados de pequeña reactividad o pequeña densidad de reticulación en estado endurecido se obtienen por sustitución en porciones del ácido fumárico por ácidos dicarboxílicos simétricos saturados. Las resinas cristalinas de poliésteres insaturados pueden ser molidas para formar granulados y polvos finos, que no se aglomeran ni siquiera durante largo almacenamiento y que como consecuencia de ello pueden ser manipuladas con facilidad aisladamente y en mezcla con compuestos etilénicos polimerizables sólidos. Además, tanto las resinas cristalinas de poliésteres de ácido fumárico como también las amorfas se polimerizan con mayor rapidez con compuestos etilénicos polimerizables, tales como por ejemplo estireno, que las

412451



correspondientes resinas de poliésteres de ácido maleico. No obstante, el ácido fumárico tiene la desventaja de que es más difícilmente asequible que el ácido maleico o el anhídrido de ácido maleico y debe ser preparado
5 por transposición de ácido maleico.

Es sabido que en el modo usual de preparación de resinas de poliésteres insaturados a base de ácido maleico y glicoles tienen lugar transposiciones de unidades de ácido maleico a unidades de ácido fumárico. No
10 obstante, en este caso la isomerización no se efectúa de modo completo y depende en su grado del tipo de glicol que se utiliza en cada caso. Estas resinas de poliésteres insaturados no tienen frecuentemente las deseables propiedades que poseen las resinas de poliésteres insaturados que
15 tienen radicales de ácido fumárico y ningún radical, o sólo relativamente pocos radicales, de ácido maleico.

Por lo tanto, ya se ha propuesto someter a transposición resinas de poliésteres de ácido maleico terminadas de condensar en solución con ayuda de bromo y luz para formar las correspondientes resinas de poliésteres de ácido
20 fumárico. No obstante este procedimiento no ha alcanzado ninguna importancia en la práctica.

Si se intenta llevar a cabo la transposición de las resinas disueltas de poliésteres de ácido maleico con
25 ayuda de yodo, que es un catalizador usual para la transpo-

412451



sición de derivados monómeros de ácido maleico en los correspondientes derivados de ácido fumárico, esto no se logra, independientemente de que se someta a iluminación o no.

5 En la DAS 1.113.087 se describe un procedimiento para la preparación de resinas de poliésteres de ácido fumárico por policondensación de ácido maleico o sus derivados con alcoholes divalentes o polivalentes, eventualmente en mezcla con ácidos policarboxílicos no polimerizables y/o con ácidos oxicarboxílicos y/o con ácidos monocarboxílicos y/o con alcoholes monovalentes con transposición del ácido maleico para formar ácido fumárico, el cual está caracterizado porque la policondensación se lleva a cabo en presencia de cantidades catalíticas de yodo.

15 No han faltado otras propuestas que pretenden mejorar las propiedades de resinas de poliésteres insaturados por isomerización del ácido maleico a ácido fumárico en el sentido deseado (véase H. Janssen, "La isomerización de poliésteres lineales de ácido maleico", *Chimia* 19, 1965, Abril, páginas 154-158, con la recopilación bibliográfica allí existente y E. Gulbins, W. Funke y K. Hamann, "Investigaciones sobre resinas de poliésteres endurecidas", XI comunicación: La isomerización catalítica de poliésteres de ácido maleico, *Kunststoffe*, volumen 55, 1.965, cuaderno 1, páginas 6-10).

25 Es misión del presente invento mejorar conjuntamente



te los procedimientos hasta ahora usuales para la preparación de resinas de poliésteres insaturados, en los cuales como ácido dicarboxílico insaturado se emplean ácido maleico y/o sus derivados, en los siguientes sentidos, de modo simultáneo con respecto al estado conocido de la técnica, a saber:

1. Acelerar esencialmente la policondensación que precisa de largo tiempo, con el fin de disminuir de este modo esencialmente el tiempo de preparación de la resina de poliéster insaturado.

2. Al comienzo y durante la policondensación, llevar a cabo una isomerización del ácido maleico o de sus derivados para formar ácido fumárico o derivados del mismo.

Estas misiones se resuelven de modo conjunto y simultáneo, de manera sorprendente, utilizando conjuntamente en la reacción de policondensación pequeñas cantidades de yoduros. Esta medida, de modo aún más sorprendente, no da lugar a ninguna perturbación de la reacción de reticulación durante el endurecimiento total. Sorprende además el hecho de que en las formas de realización preferidas del procedimiento de este invento se obtengan masas fundidas de resina de poliéster insaturado que no tienen ningún enturbiamiento al añadirse un yoduro.

Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de resinas de poliésteres de ácido fumárico median-

412451



te policondensación de ácido maleico y/o de sus deriva-
dos con alcoholes divalentes o polivalentes, eventualmen-
te en mezcla con ácidos policarboxílicos no polimeriza-
bles y/o ácidos monocarboxílicos y/o alcoholes monovalen-
5 tes con transposición del ácido maleico o ácido fumárico,
caracterizado porque la policondensación se lleva a cabo
en presencia de yoduros.

Como resinas de poliésteres insaturados se en-
tienden los productos de policondensación usuales (véase
10 Johan Bjorksten "Poliésteres y sus aplicaciones",
Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1956, pági-
nas 21 a 155), que se obtienen por policondensación a par-
tir de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados y/o sus anhí-
dridos con alcoholes polivalentes empleados en un exceso
15 molar.

Como ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados pue-
den utilizarse por ejemplo: ácido maleico, anhídrido de áci-
do maleico, así como ácidos halogenados, tales como por ejem-
plo ácido cloromaleico. No obstante, pueden utilizarse con-
20 juntamente también semiésteres de ácido maleico, por ejem-
plo del metanol, del etanol, del propanol o del butanol.

Los ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados son
empleados en cantidad de 100% en moles hasta aproximadamen-
te 20% en moles, referido a la suma de los ácidos carboxíli-
25 cos utilizados.

412451

27



Como ácidos policarboxílicos no polimerizables que eventualmente se han de utilizar conjuntamente en la mezcla son apropiados, por ejemplo, ácido ortoftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico y ácido hexahidroftálico, ácido tetracloroftálico, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido adípico y ácido sebácico así como ácidos grasos dimerizados de aceite de linaza y de soja o sus anhídridos. La utilización conjunta de ácidos monocarboxílicos, tales como ácidos resínicos, ácidos resínicos parcialmente hidrogenados, ácidos grasos con 8 a 24 átomos de carbono, ácido benzoico o ácido para-terbutilbenzoico, también es posible asimismo.

Como alcoholes polivalentes entran en consideración preferiblemente alcoholes divalentes, por ejemplo etilenglicol, propanodiol-1,2, butanodiol-1,3, butanodiol-1,4, dietilenglicol, dipropilenglicol y sus homólogos superiores hasta llegar a pesos moleculares de aproximadamente 300, neopentilglicol, 2,2,4-trimetilpentandiol-1,3, pentilglicol, bisfenoles oxalcoholados, bisfenol hidrogenado y dimetilolciclohexano. No obstante, pueden utilizarse en porciones conjuntamente también alcoholes trivalentes y polivalentes tales como glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano así como pentaeritrita y monoalcoholes, tales como por ejemplo metanol, etanol, propanol y butanol.

412451



Si además de ácido maleico o sus derivados se utilizan sólo participantes en la reacción constituidos simétricamente, se obtienen resinas de poliésteres insaturados, que cristalizan con facilidad, como consecuencia de ello no se adhieren y pueden ser molidas para formar polvos y granulados estables en almacenamiento. No obstante, se pueden incorporar en la condensación además hasta aproximadamente 10% de ácidos policarboxílicos asimétricos y/o polialcoholes, sin que se pierda totalmente la capacidad de cristalización y las especiales propiedades ligadas con ello de las resinas de poliésteres insaturados.

Si se acrecienta la porción de ácidos policarboxílicos asimétricos y/o de polialcoholes, se obtienen poliésteres de ácido fumárico insaturados y amorfos, tal como se desean frecuentemente para la aplicación en masas de moldeo, de impregnación y de revestimiento.

Como yoduros entran en consideración compuestos usuales en el comercio, que contienen yodo combinado de modo heteropolar, tales como yoduros metálicos, por ejemplo yoduro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio, yoduro de magnesio, yoduro de calcio, yoduro de estroncio, yoduro de bario, y yoduros no metálicos, tales como por ejemplo yoduro de amonio, yoduros de amonio cuaternario, tales como yoduros de tetrametilamonio. Además entran en consideración yoduros de fosfonio fácilmente accesibles desde el punto de

412451



vista de preparación, tales como yoduro de metil-trifenilfosfonio, yoduro de etil-trifenilfosfonio, yoduro de propil-trifenilfosfonio, yoduro de n-butil-trifenilfosfonio, yoduro de n-decil-trifenilfosfonio y yoduro de metil-tributilfosfonio.

La preparación de éstos se describe en la DOS 1.911.478 en las páginas 8 y 9.

Preferiblemente se emplean yoduros de litio, de potasio y de fosfonio.

Las cantidades necesarias de yoduros son de 0,005 hasta aproximadamente 0,5% en peso de contenido de yodo, en forma del yoduro en cada caso utilizado, referido a la mezcla de reacción. Los yoduros son agregados a los componentes de partida preferiblemente al comienzo de la policondensación.

La policondensación se lleva a cabo en masa fundida o en presencia de un "agente de arrastre" inerte para agua tal como por ejemplo tolueno a temperaturas entre aproximadamente 140 y 250°C, preferiblemente a 160 hasta 220°C y convenientemente con exclusión de oxígeno del aire, por ejemplo bajo gas protector inerte. En este caso es conveniente conducir el gas protector a través o por encima de la mezcla de reacción. Se prosigue la condensación hasta que el índice de acidez de la resina de poliéster resultante ha disminuido hasta el valor deseado, preferiblemente hasta por

412451

27



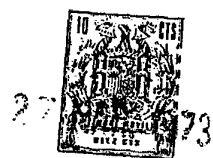
debajo de 50.

Después de haber sido terminadas de preparar, las resinas de poliésteres insaturados son estabilizadas por adición de pequeñas cantidades de inhibidores usuales, por ejemplo para-benzoquinona, 2,5-di-ter-butilbenzoquinona, hidroquinona, ter-butilpirocatequina, toluilhidroquinona, 1,4-naftoquinona, fosfito de trifenilo, además compuestos de cobre, tales como por ejemplo naftenato de cobre en las cantidades conocidas, tal como se describe por ejemplo en el libro de Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" Interscience Publishers, Nueva York, 1969, segunda edición, volumen 20, páginas 822 a 825.

Agentes antioxidantes, tales como por ejemplo 2,6-di-terbutil-paracresol o fosfito de trifenilo pueden ser añadidos también ya antes o durante la policondensación.

Como compuestos etilénicos capaces de copolimerización que pueden ser utilizados aisladamente o en mezcla en cantidades de hasta aproximadamente 50% en peso, referido a la mezcla de resina de poliéster insaturado y de monómeros polimerizables, (véase por ejemplo: Bulletin IB 8, Julio 1961, Amoco Chemicals Corporation, con el título, "El efecto de ingredientes de resina sobre las propiedades de poliésteres insaturados de ácido isoftálico", páginas 5 a 19), son apropiados por ejemplo: estireno, viniltolueno, para-

412451



ter-butilestireno, divinilbenceno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acritalo de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol y diacetonaacrilamida. Como compues
5 tos alílicos pueden utilizarse por ejemplo: ftalato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, cianurato de trialilo.

10 Las resinas cristalinas de poliésteres de ácido fumárico son apropiadas en mezcla con compuestos etilénicos polimerizables sólidos en forma de polvo, tales como por ejemplo diacetonaacrilamida y preferiblemente catalizadores de polimerización sólidos, de modo especial para la prepara
15 ción de masas de moldeo por compresión fluidas y endurecibles, que pueden ser almacenadas durante tiempo ilimitado sin que se aglomeren. En forma finamente molida proporcionan también, en combinación con monómeros líquidos de pequeño poder disolvente tales como por ejemplo ftalato de dialilo,
20 masas de moldeo por compresión no adherentes.

Las resinas amorfas de poliésteres de ácido fumárico pueden ser disueltas de manera conocida en compuestos capaces de copolimerización, preferiblemente estireno, y ser utiliza
25 das de muchas maneras para masas de moldeo, de impregnación y de revestimiento, y pueden ser endurecidas de manera usual

412451



con ayuda de compuestos iniciadores de la polimerización tales como por ejemplo peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de benzofl, peróxido de ciclohexanona, peróxido de metiletacetona, hidroperóxido de cumeno,
5 peroxoato de butilo, terciario eventualmente en combinación con agentes aceleradores tales como compuestos de metales pesados o aminas terciarias, a la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas o con ayuda de fotoiniciadores tales como por ejemplo benzoina, derivados de benzoina, preferiblemente éteres de benzoina disulfuros aromáticos, sulfocloruros, tales como cloruro de naftalén-2-sulfonilo, por irradiación con luz ultravioleta de una longitud de onda de 3.000 a 6.000 Å.

Las resinas amorfas de poliésteres de ácido fumárico preparadas de acuerdo con el invento pueden encontrar
15 utilización, por ejemplo disueltas en monoestireno, como los llamados barnices transparentes de secado con parafina, o mezcladas con pigmentos y materiales de carga pueden servir para formar barnices cubrientes o masas de emplastecido.

En caso de que se desee, en el caso de la utilización como barnices pueden agregarse disolventes inertes, tales como acetato de etilo, acetona, tolueno o xileno. Además de ello pueden agregarse a la mezcla otros aglutinantes para barnices tales como nitrocelulosa y ésteres de celulosa
25 soluciones en estireno de resinas de poliésteres insatura-

412451

27



dos que contienen grupos aliléter, resinas alcídicas modificadas con aceite y condensados de urea-formaldehído y de melamina-formaldehído eterificados con alcoholes.

La aplicación de los revestimientos sobre los
5 substratos se efectúa de acuerdo con los métodos usuales en masas de revestimiento a base de poliéster.

Para la producción de piezas de material sintético reforzadas con fibras, especialmente reforzadas con fibras de vidrio, también son sobresalientemente apropiadas las resinas de poliéster de ácido fumárico amorfas preparadas de acuerdo con el invento en mezcla con compuestos copolimerizables monómeros. Como materiales de refuerzo son apropiados todos los productos de fibras de vidrio, tales como esterillas, hilos de fibra de vidrio y calidades tejidas.
15

Ejemplo 1.

Una mezcla de 497 partes en peso de anhídrido de ácido maleico, 500 partes en peso de butandiol-1,4 y 1 parte en peso de yoduro de potasio fue calentada en un recipiente con mecanismo de agitación bajo gas protector (dióxido de carbono) a 180°C y el agua resultante fue separada por destilación hasta que el índice de acidez hubo disminuido a 46.
20

La masa fundida transparente obtenida fue mezclada a 160°C con 0,2 partes de peso de hidroquinona.

25 Al continuar el enfriamiento solidificó la resina

412451



para formar una masa cristalina no pegajosa, de color
marfil, que pudo ser molida para formar un polvo fino
de moldeo por compresión. La curva de enfriamiento de
la masa fundida de resina de poliéster manifestó un pun
5 to crítico claramente pronunciado, que permite obtener
la conclusión de la existencia de porciones cristalinas.

La investigación por espectroscopia de infrarro
jos de la resina (al 4% en peso en cloroformo) manifiesta,
al comparar las absorciones a 1400 cm^{-1} y 975 cm^{-1} , que se
10 ha logrado una isomerización casi completa de las unidades
de ácido maléico en unidades de ácido fumárico.

Ensayo comparativo.

Se procedió como en el Ejemplo 1 pero sin adi-
ción del yoduro de potasio. La masa fundida obtenida de re
15 sina de poliéster se enturbió al enfriar, pero no crista-
lizó a fondo ni siquiera después de reposar durante largo
tiempo.

La curva de enfriamiento no manifestó ningún pun
to crítico pronunciado.

20 Ejemplo 2.

Una mezcla de 445 partes en peso de anhídrido de
ácido maleico, 538 partes en peso de anhídrido de ácido ftá-
lico, 640 parte en peso de propanodiol-1,2 y 1,7 partes en
peso de yoduro de litio fue calentada a 195°C bajo gas pro-
25 tector (dióxido de carbono) en un recipiente con mecanismo

412451

27



de agitación.

En el espacio de la duración de la esterificación de 75 minutos se obtuvieron 83 g de agua como producto destilado.

5 Después de una duración adicional de la esterificación de 7 horas a 200°C el índice de acidez disminuyó a 43. La masa fundida transparente obtenida fue mezclada a 160°C con 0,22 partes en peso de hidroquinona y fue disuelta en estireno a 110°C a una concentración de 70% en peso.

10 Se formó una solución transparente.

Ensayo comparativo.

Se trabajó tal como se describe en el Ejemplo 2, pero sin añadirse el yoduro de litio.

15 Después de una duración de la esterificación de 75 minutos a 195°C se obtuvieron 39 g de agua como producto destilado.

Después de una duración adicional de la esterificación de 9 horas a 200°C el índice de acidez había disminuido a 44.

20 La masa fundida transparente obtenida fue mezclada a 160°C con 0,22 partes en peso de hidroquinona y fue disuelta en estireno a 110°C a una concentración de 70% en peso. Se formó una solución transparente.

25 La investigación por espectroscopia de infrarrojos del poliéster insaturado (al 4% en peso en cloroformo) de acuer

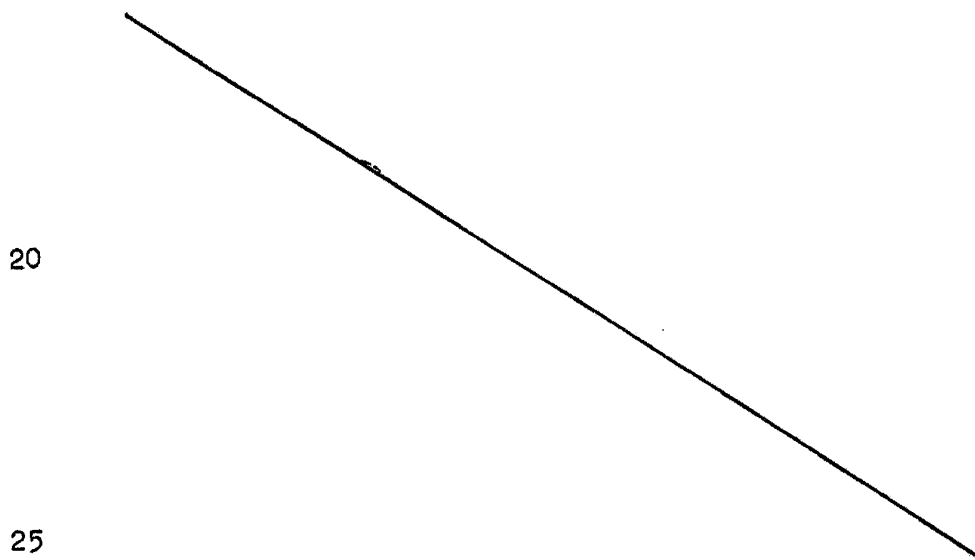
412451 27



do con el Ejemplo 2 muestra, al compararse las absor-
ciones a 1400 cm^{-1} y a 975 cm^{-1} , que se ha logrado una
isomerización casi total de las unidades de ácido malei-
co a unidades de ácido fumárico.

5 Además de ello, a partir de la comparación de
las cantidades de producto destilado después de un tiem-
po de condensación de 75 minutos y de los tiempos de con-
densación total, puede verse de manera sorprendente que
cuando se trabaja según el procedimiento de acuerdo con
10 el invento se logra un considerable acortamiento de los
tiempos de condensación.

 Seguidamente se indican Ejemplos adicionales,
para preparar poliésteres de ácido fumárico según el pro-
cedimiento de acuerdo con el invento (todos los datos es-
15 tán en partes en peso).



412451

Ejemplo.

	3	4	5	6	7	8
Anhídrido de ácido maleico	98	196	196	98	98	108
Anhídrido de ácido ftálico	740	-	296	-	148	70
Anhídrido de ácido tetrahidroftálico	-	-	-	152	-	-
Acido isoftálico	-	-	-	-	166	-
Etilenglicol	-	62	-	70	-	-
Propanodiol-1,2	480	84	152	-	76	109
Butanodiol-1,3	-	-	-	-	100	23,5
Trimetilolpropano	-	-	-	-	44,5	-
Dietilenglicol	-	-	106	106	-	-
Neopentilglicol	-	-	140	-	-	-
Metanol	-	-	-	-	2	-
Isobutanol	-	-	2	-	-	-
Yoduro de litio	-	-	-	-	0,6	-
Yoduro de potasio	-	-	-	0,5	-	0,1
Yoduro de metil-trifenilfosfonio	1,3	-	-	-	-	-
Yoduro de etil-trifenilfosfonio	-	0,5	-	-	-	-
Yoduro de propil-trifenilfosfonio	-	-	1,0	-	-	-

412451

27



licos y/o alcoholesmonovalentes, con transposición del ácido maleico a ácido fumárico, caracterizado porque la policondensación se lleva a cabo en presencia de yoduros.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean los yoduros que contienen yodo combinado de modo heteropolar.

 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque se emplean yoduros metálicos
10 y/o yoduros no metálicos.

 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque en calidad de yoduros se emplean yoduro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio, yoduro de magnesio, yoduro de calcio, yoduro de estroncio, yoduro
15 de bario, yoduro de amonio, yoduros de amonio cuaternario, yoduro de tetrametilamonio, yoduros de fosfonio, yoduro de metil-trifenilfosfonio, yoduro de etil-trifenilfosfonio, yoduro de propil-trifenilfosfonio, yoduro de n-butil-trifenilfosfonio, yoduro de n-decil-trifenilfosfonio o yoduro de
20 metil-tributilfosfonio.

 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque los yoduros se emplean en cantidades de 0,005 a aproximadamente 0,5% en peso de contenido de yodo, en forma del yoduro utilizado
25 en cada caso, referido a la mezcla de reacción.

MM

27 MAR 1973

412451

6ª.- Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster de ácido fumárico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 27 MAR. 1973

P.A.

10

Alberto Fernández
Por medio de *Arta*

15

20

25

21-3-73 CAL.

- 20 -

Arta