

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

19 ES	17 273057	10 A1
21	22	
FECHA DE PRESENTACION		

20 FEB. 1978

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P-200643	2 Septiembre 1977	Polonia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	***

64 TITULO DE LA INVENCION

"Método de fabricación de resinas poliestéricas"

71 SOLICITANTE (S)

POLSKA AKADEMIA NAUK, ZAKŁAD POLIMERÓW

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

ul. Curie-Skłodowskiej 34, 41-800 Zabrze, Polonia

72 INVENTOR (ES)

Zbigniew Jedlinski, Antoni Kotas, Bolesław Ryndak, Stanisław Masur, Jan Czarniecki, Mieczysław Walkowicz y Stanisław Jedlinski

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curall Sufol

01-2/P-2629
EX-PO

UNE A - 4 MOD. 3108

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

BAD ORIGINAL

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de POLSKA AKADEMIA NAUK, ZAKŁAD
POLIMERÓW, de nacionalidad polaca, domiciliada en ul.

5. Curie-Skłodowskiej 34, 41-800 Zabrze, Polonia, por "Método
de fabricación de resinas poliéstericas", con prioridad de
la solicitud polaca P-200643 de fecha 2 Septiembre 1977. - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. El objetivo de la invención es un procedimiento pa-
ra la fabricación de resinas poliéstericas insaturadas que
posean una estructura regular de retícula y mejores propieda-
des de resistencia química y térmica. - - - - -

15. Por la descripción de la patente US 3 901 953 se
conoce un método de fabricación de resinas poliéstericas in-
saturadas, basado en un proceso de tres etapas. En la prime-
ra etapa se hacen reaccionar un tereftalato de dialquilo con
un alcohol polihídrico en presencia de un catalizador, en la
segunda etapa se policondensa el producto de reacción obteni-
do con un ácido dicarboxílico insaturado, un alcohol polihí-
do
- 20.

drico y, opcionalmente, un ácido dicarboxílico saturado y, en la tercera etapa, el poliéster insaturado obtenido se disuelve en un monómero vinílico para producir una resina poli-
5. estérica insaturada. La reacción de las etapas primera y segunda se realiza en presencia de una hidroquinona y de un fosfito. - - - - -

Por las descripciones de las patentes polacas 37051 (análogo DOS 1749241) y 57109 se conocen métodos para la fabricación de un poliéster, basados en la introducción simultánea en el medio de reacción, además de un aducto di-
10. nico de dinaftol con un anhídrido maleico, de un anhídrido insaturado, por ejemplo anhídrido maleico y glicol, por ejemplo 1,2-propilenglicol, siendo la relación molar de la suma de ácidos a glicoles igual a 1. Los poliésteres lineales obtenidos por medio de dicho método tienen una disposición estadística incidental de dobles enlaces a lo largo de la cadena de poliéster. Dichos poliésteres son útiles para obtener
15. resinas poliéstericas insaturadas por medio de la disolución en monómeros reticulantes (por ejemplo estireno) que, después de la reticulación, producen resinas poliéstericas curadas que poseen una estructura estadística irregular de redícula que se evidencia por un deterioro de las propiedades físicas y mecánicas y de la resistencia química. - - - - -

El objetivo de la invención es obtener una resina
25. poliésterica curada de mejores propiedades físicas y mecáni-

cas y de mejor resistencia química. - - - - -

5. El método según la invención consiste en que, en la primera etapa, se policondensa una mezcla de un aducto diénico bruto de dinaftol con anhídrido maleico, a una temperatura de 180-200°C con un exceso de glicol y/o con alcohol aromático dihidrico en una proporción de 0,1 a 3 moléculas gramo del alcohol por 1 molécula gramo del aducto. El producto así obtenido se condensa, en la segunda etapa, a una temperatura de 160-210°C con ácido insaturado o su anhídrido, con una adición de glicol y/o alcohol aromático dihidrico en cantidad equimolar respecto al ácido o a su anhídrido. El producto así obtenido, después de disolución en estireno, se somete a copolimerización hasta que se obtiene la resina poli-
10. estérica curada. - - - - -

15. El glicol utilizado en el método según esta invención es propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol o butilenglicol. Como alcohol aromático dihidrico se utilizan derivados alcoxililo de 4,4'-dihidroxi-difenilpropano 2,2 ó dihidroxidinaftil o dihidroxidinaftilmetano. Como ácido insaturado o su anhídrido se utilizan ácido maleico, ácido fumárico o sus anhídridos. - - - - -
20.

25. Se ha hallado que una síntesis controlada según la invención conduce en la primera etapa de la reacción a la obtención de oligómeros saturados en el resultado de la reacción de aducto diénico de dinaftilo con anhídrido maleico en

un exceso de glicol. - - - - -

- Entonces, en la segunda etapa de la reacción, por medio de la adición de un anhídrido maleico o de un ácido insaturado se provoca la producción de oligoésteres saturados, alternando con las secuencias de oligoésteres insaturados en la cadena del poliéster. Como resultado de dicha reacción, los poliésteres compuesto obtenidos se copolimerizan con estireno y se obtiene una resina poliésterica curada que posee mayor resistencia química así como propiedades físicas y mecánicas que son mejores en un 20% a las de las resinas obtenidas por medio de los métodos conocidos. - - - - -
- 5.
- 10.

- La resistencia a la tracción y a la flexión y el alargamiento a la ruptura del estratificado de poliéster-vidrio obtenido de las resinas por medio del método según la invención aumentan en aproximadamente 20%, en comparación con los de los mismos estratificados obtenidos de las resinas fabricadas por medio de los métodos conocidos, hallándose referidos los parámetros mecánicos ventajosos para el estratificado de poliéster-vidrio a una temperatura de 115°C. Los productos obtenidos no son sensibles a una acción prolongada de los ácidos inorgánicos fuertes ni de los ácidos orgánicos, como pueden ser por ejemplo el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido láctico, ni son sensibles a la acción de los combustibles líquidos y disolventes, como por ejemplo benceno, xileno, tolueno, n-hexano y alcoholes, ni lo son a
- 15.
- 20.
- 25.

la acción de las disoluciones de sales y bases o de los residuos industriales, etc. - - - - -

El método según la invención se define con mayor detalle en los siguientes ejemplos que, sin embargo, no deben limitar el alcance de la invención. - - - - -

5.

Ejemplo 1

Se calientan 1 mol del aducto de anhídrido maleico y dinaftol (obtenido según el método conocido) en un reactor bajo un condensador de reflujo en una atmósfera de nitrógeno con agitación continua a una temperatura de 180°C durante un periodo de varias horas con 1,6 mol de propilenglicol 1,2 hasta que el valor de ácido resulta de 40 mg KOH/g. Entonces, después de enfriar la mezcla a una temperatura de 160°C, se añaden en el reactor 1 mol de anhídrido maleico y 0,6 mol de propilenglicol 1,2 y con un aumento gradual de la temperatura hasta 205°C se realiza la policondensación hasta que el valor de ácido resulta de 35-42 mg KOH/g. El poliéster así obtenido se drena en una cinta. El poliéster obtenido se copolimeriza con estireno. - - - - -

10.

15.

20.

Ejemplo 2

Se calientan 2 moles del aducto de anhídrido maleico y dinaftol con 2,5 moles de dipropilenglicol a una temperatura de 190°C hasta que el valor de ácido resulta de 40 mg

KOH/g. Entonces, después de enfriar la mezcla a una temperatura de 160°C, se añaden 1 mol de anhídrido maleico y 0,8 mol de dipropilenglicol y se realiza un calentamiento con un aumento gradual de temperatura hasta 205°C, hasta que el valor de ácido resulta de 35-42 mg KOH/g y entonces el poliéster se drena sobre la cinta. El poliéster obtenido se copolimeriza con estireno. - - - - -

Ejemplo 1

Se calientan 1 mol del aducto de anhídrido maleico y dinaftol en un reactor bajo un condensador de reflujo en una atmósfera de gas inerte con agitación y gradual aumento de la temperatura desde 130°C a 200°C, en función del progreso de la reacción, con 1,3 mol de propilenglicol 1,2. Cuando la mezcla de reacción alcanza una temperatura de 200°C, se realiza la síntesis hasta que el valor de ácido resulta de 40 mg KOH/g. Después de enfriar el contenido del reactor a una temperatura de 140°C, se añaden al reactor 1 mol de dihidroxiacetoxidinaftilo 1,1 y 1 mol de anhídrido maleico y se calientan a una temperatura de 205°C hasta que el valor de ácido de la mezcla poliésterica resulta de 35 mg KOH/g. El producto bruto obtenido se copolimeriza con estireno. - - - - -

Ejemplo 4

Se calientan 1 mol del aducto de anhídrido maleico y dinaftol y 1,3 mol de propilenglicol 1,2 en un reactor bajo

- condensador de reflujo en una atmósfera de gas inerte y entonces el contenido del reactor se agita mientras la temperatura se aumenta desde 130°C hasta 200°C en función del progreso de la reacción. Cuando la mezcla de reacción alcanza una temperatura de 200°C se prosigue la reacción para obtener el valor de ácido de 40 mg KOH/g. Luego, después de enfriar el contenido del reactor a una temperatura de 140°C, se añaden al reactor 1 mol de dihidroxietoxidinaftilmetano y 1,1 mol de anhídrido maleico y se calienta hasta una temperatura de 210°C, hasta que el valor de ácido resulta de 35 mg KOH/g. El poliéster obtenido se copolimeriza con estireno. - - - -
- 5.
- 10.

Ejemplo 5

- Se calientan 1 mol del aducto de anhídrido maleico y de dinaftol y 1,3 mol de propilenglicol 1,2 en un reactor bajo condensador de reflujo en una atmósfera de gas inerte y, mientras se agita el contenido del reactor, la temperatura se aumenta desde 130°C hasta 200°C en función del progreso de la reacción. Después de que la mezcla de reacción alcanza una temperatura de 200°C se realiza la síntesis hasta que el valor de ácido resulta de 40 mg KOH/g. Entonces, después de enfriar el contenido del reactor a una temperatura de 140°C, se añaden al reactor 1 mol de diisoproxilado (diisoproxil) y 1,1 mol de anhídrido maleico y se calientan a una temperatura de 200°C hasta que el valor de ácido del poliéster resulta de 35 mg KOH/g. El producto obtenido se copolimeriza con estireno.
- 15.
- 20.
- 25.

no. - - - - -

Ejemplo 6

5. Se calientan 1 mol del aducto de anhídrido maleico y dinaftol en un reactor bajo condensador de reflujo en una atmósfera de gas inerte y con agitación continua, con 1,6 mol de propilenglicol 1,2. La temperatura del contenido del reactor se aumenta de 130°C hasta 200°C, en función del progreso de la reacción, y entonces se establece a un nivel de 200°C. Después de que el valor de ácido resulta de 45 mg KOH/g, el contenido del reactor se enfría a una temperatura de 160°C, se añaden 1 mol de ácido fosfórico y 0,6 mol de propilenglicol 1,2 y se calientan gradualmente hasta una temperatura de 205°C hasta que el valor de ácido del políster resulta de 35 mg KOH/g. El políster obtenido se copolimeriza con estireno.

10. - - - - -

15. - - - - -

Ejemplo 7

20. Se calientan 1 mol de anhídrido maleico y dinaftol en un reactor bajo un condensador de reflujo con 1,3 mol de propilenglicol 1,2. Mientras se agita, se aumenta la temperatura de la mezcla de reacción desde 130°C hasta 200°C en función del progreso de la reacción. Después de que la mezcla alcanza una temperatura de 200°C se realiza la síntesis hasta que el valor de ácido resulta de 40 mg KOH/g. A continuación, después de enfriar el contenido del reactor a una tem-

5. peratura de 140°C, se añaden al reactor 1 mol de diamo propoxilado y 1,1 mol de ácido fumárico y se calientan a una temperatura de 200°C hasta que el valor de ácido del poliéster resulta de 35 mg KOH/g. El poliéster obtenido se copolimeriza con estireno. - - - - -

Ejemplo 8

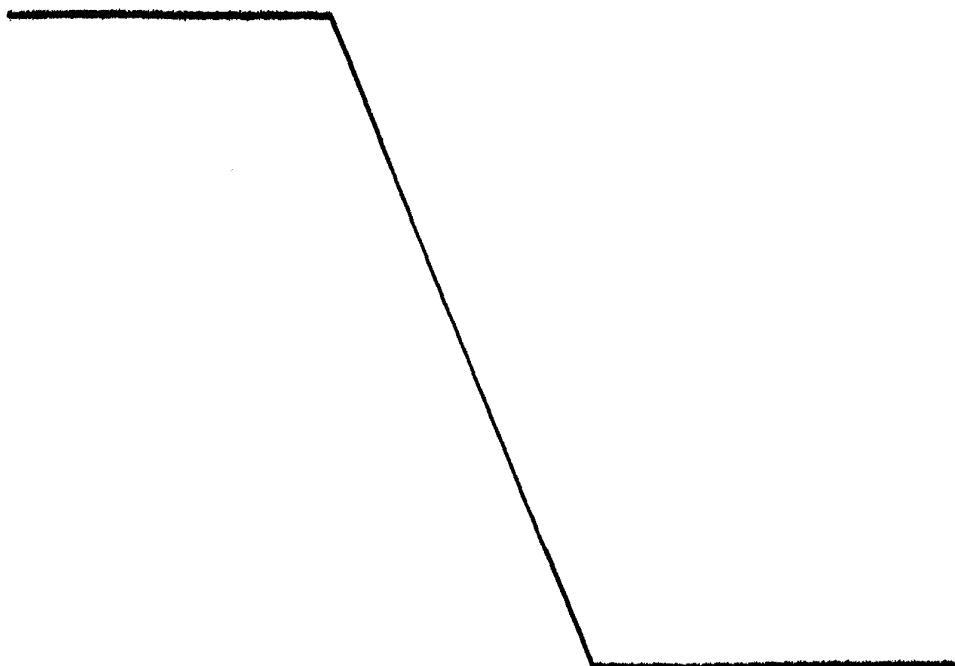
10. Se calientan 1 mol del aducto de anhídrido maleico y dinaftol en un reactor bajo condensador de reflujo en una atmósfera de nitrógeno con agitación continua a una temperatura de 200°C durante un período de varias horas con 1,6 mol de butilenglicol 1,4 hasta que el valor de ácido resulta de 40 mg KOH/g. A continuación, después de enfriar la mezcla a una temperatura de 180°C, se añaden al reactor 1 mol de anhídrido maleico y 0,6 mol de butilenglicol 1,4 y, mientras la temperatura se aumenta gradualmente hasta 205°C, se realiza la policondensación hasta que el valor de ácido resulta de 35-42 mg KOH/g. El poliéster obtenido se drena a una temperatura de 150°C sobre una cinta y luego se copolimeriza con estireno. - - - - -

20. Ejemplo 9

Se calientan 1 mol del aducto de anhídrido maleico y dinaftol, 1 mol de diamo propoxilado (diamol) y 0,3 mol de propilenglicol 1,2 en un reactor bajo condensador de reflujo en una atmósfera de gas inerte y, mientras se agita, se aumentan

- ta la temperatura del contenido del reactor de 130°C hasta 200°C en función del progreso de la reacción. Después de que la mezcla de reacción alcanza una temperatura de 200°C, se realiza la síntesis hasta que el valor de ácido resulta de 40 mg KOH/g. Luego, después de enfriamiento del contenido del reactor a una temperatura de 140°C, se añaden al reactor 1 mol de propilenglicol 1,2 y 1,1 mol de anhídrido maleico y se calientan gradualmente hasta una temperatura de 200°C, hasta que el valor de ácido resulta de 35 mg KOH/g. El poliéster obtenido se copolimeriza con estireno. - - - - -
- 5.
- 10.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

- 1.- Método de fabricación de resinas poliéstericas, que poseen una estructura regular de redícula, por medio de policondensación de un aducto diénico de dinaftol con anhídrido maleico y alcohol dihidrico y luego condensación con un ácido insaturado o su anhídrido, y de copolimerización en un monómero reticulante, caracterizado porque, en la primera etapa, se policondensa una mezcla de un aducto diénico bruto de dinaftol con anhídrido maleico, a una temperatura de 180°-200°C con un exceso de glicol y/o con alcohol aromático dihidrico en una proporción de 0,1 a 3 moles del alcohol por mol del aducto y luego, en la segunda etapa, el producto obtenido se condensa a una temperatura de 160°-210°C con ácido insaturado o su anhídrido, con una adición de glicol y/o alcohol aromático dihidrico en cantidad equimolar respecto al ácido o a su anhídrido y, después de disolver en estireno, el producto se somete a copolimerización hasta que se obtiene la resina poliésterica curada. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como alcohol aromático dihidrico se utilizan derivados dialcoxicos de 4,4'-dihidroxidifenilpropano 2,2 o de rivados de dihidroxidinaftilo o dihidroxidinaftilmetano. - -
- 20.

- 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como glicol se utiliza propilenglicol, dietilengli

col o butilenglicol. -----

4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido insaturado o su anhídrido se utiliza ácido maleico, ácido fumárico⁷ o sus anhídridos. -----

5.

5.- "MÉTODO DE FABRICACION DE RESINAS POLIESTERIFICAS", -----

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID - 2 OCT 1973

P. A. M. CURELL SUÑER

