



PATENTE
DE
INVENCIÓN **204008**

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLICONDENSACIÓN DE DIOLÉSTERES DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS AROMÁTICOS, PARTICULARMENTE LOS DEL ÁCIDO TEREFALICO", a favor de la firma alemana VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN, A.-G., domiciliada en Wuppertal-Elberfeld, (Alemania Occidental).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la policondensación de diolésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, particularmente los del ácido tereftálico.

Es conocido el esterificar ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles en solución, condensando dichos elementos así esterificados (M.M. Davies, Trans, Faraday Soc. 34, 1938, 410). Este modo operativo había quedado limitado, hasta el presente, a poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles, ya que para los poliésteres aromáticos se carecía de disolventes apropiados. Desde luego son conocidos, para los diolésteres monómeros y de peso molecular inferior, del ácido tereftálico, una serie de disolventes, como por ejemplo, acetona y unas cuantas sustancias aromáticas. Sin embargo, resultan estos disolventes inadecuados para una reacción de policondensación, o porque sus puntos de ebullición quedan situados demasiado bajos en relación a su temperatura de condensación, o

204008



porque se van coloreando a dichas temperaturas, como v. g. cresol. La consecuencia de ello es que, por ejemplo, con un modo operativo en acetona no se trataría del todo de una policondensación en solución, sino de una tal en la fusión. La policondensación en la fusión ^(en) adolece, en primer lugar, de la desventaja del craqueado de los policondensados ya formados. Además, se está obligado, particularmente con poliésteres aromáticos de elevado punto de fusión, a llevar a cabo la fase final de la condensación con un buen vacío.

Ahora bien, se ha encontrado que se puede policondensar de un modo especialmente sencillo, si se disuelven los diolésteres, o la mezcla de diolésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, particularmente del ácido tereftálico, en muy determinados disolventes orgánicos y si se lleva a término la policondensación en dichas soluciones. Como disolventes particularmente apropiados, son empleados compuestos orgánicos tales que presentan dos núcleos cíclicos y que se encuentran, ya sea directamente, o por grupos O-, CO-, (CH₂)_n- (n = 1-4) enlazados y/o que pueden estar parcial, o totalmente, hidrogenados. Los núcleos cíclicos, asimismo, pueden tener sustituyentes, como CH₃-, CH₃O-, C₂H₅-, C₂H₅O-, C₃H₇-, C₃H₇O-. Estos disolventes presentan puntos de ebullición por encima de 180°, que quedan, por consiguiente, dentro de las zonas de condensación más favorables de los diolésteres de ácido dicarboxílico, formando con el diol, que en la reacción de condensación se va dissociando, una mezcla azeotrópica que puede ser separada continuamente de la zona reaccional. No deben, además, contener grupo alguno -OH, -NH₂, -NO, -CN, y -COOH en la molécula, como sustituyentes, y estar aptos para disolver tanto los diolésteres monómeros como asimismo los polimerizados de los mismos. Al efecto se citan, a título de ejemplo, metilnaftalina, difenilo, éter difenílico, difenilmetano, y similares, así como mezclas mutuas de unos con los otros.

204008

14



Preferiblemente, se trabaja de modo que se disuelve un dioléster v. g. del ácido tereftálico, que puede estar presente en forma bruta como producto de reesterificación, en uno de los disolventes antes enumerados o, en sus mezclas, bajo calentamiento. Se recomienda, determinar la concentración de la solución de manera que no se rebasa la décupla cantidad de disolvente, para no prolongar inútilmente los tiempos de condensación. Se hace subir la temperatura hasta el punto de ebullición del disolvente. Además, resulta ventajoso mantener libre de oxígeno el conjunto de aparatos, en los que se lleva a cabo la condensación, haciendo pasar a través de los mismos una corriente de gas inerte, por ejemplo de nitrógeno o similares. Una vez alcanzada la temperatura de ebullición del disolvente, se vá manifestando, al principio de modo intenso, la segregación de diol. El diol disociado puede extraerse sobre una columna calentada y dimensionada de modo respectivo como aceótropo, o hétero-aceótropo. Al cabo de 5 a 7 horas, aproximadamente, ná quedado disociada la cantidad principal de diol, habiéndose alcanzado el punto de ebullición del disolvente puro. Se separa destilando, ventajosamente, bajo amplia reducción de la velocidad de destilación, en el curso de otras ulteriores 5 horas, el disolvente claro. Después de un total de 9 a 14 horas ná quedado terminada la policondensación. Después del enfriamiento de la mezcla reaccional se vá segregando el policondensado formado en forma de un turtó a modo de gel. El producto puede ser extraído, para la separación de disolventes adheridos e incluidos, v.g. con un disolvente de bajo punto de ebullición como acetona, tetracloruro de carbono, benzol y similares, pudiendo obtenerse el policondensado obtenido, después de secado, como polvo sólido.

Pero se puede proceder, asimismo, de modo que no se separa el aceótropo sobre una columna del disolvente en exceso vaporizado, si



nó de modo conocido por separación del disolvente y del aceótropo mediante destilación en circulación, a cuyo efecto el diol es acogido por un agente de adsorción intercalado, mientras que el disolvente purificado vuelve a retornar a la zona de condensación. También resulta ventajoso combinar ambos modos operatorios de modo que se separa por destilación, solamente al principio, el diol como mezcla de disolvente aceotrópica, pero acogiendo hacia el final, cuando la disociación aun es solo insignificante, el diol por un agente de adsorción insertado.

10 Los policondensados, obtenidos de esta manera, resultan ampliamente exentos de porciones de peso molecular inferior que quedan disueltas en el disolvente. Con esta modalidad de proceder quedan particularmente suprimidos, es decir que no se presentan, los productos de craqueado que se van formando usualmente durante la condensación de fusión. El tiempo de condensación puede abreviarse por

15 utilización de convenientes catalizadores de modo decisivo. Como catalizadores de esta índole han de indicarse; óxidos, cloruros, sulfatos, acetatos, alcoholatos, así como sales de ácidos monocarboxílicos alifáticos, o aromáticos, superiores, de los elementos

20 de los grupos tercero y cuarto, así como del ^{sub}segundo grupo del sistema periódico. Por consiguiente, entran en consideración para la condensación, por ejemplo, cloruro de aluminio, etilato de aluminio, acetato de aluminio, isopropilato de aluminio, trióxido bórico, dióxido de titanio, hidróxido de titanio, y otros más.

25 Resulta recomendable el hacer pasar durante el proceso de condensación una débil corriente de nitrógeno a través de la solución reaccional, por lo cual se impide una influencia del oxígeno del aire y se acelera, simultáneamente, un transporte mas rápido del último resto del diol disociado en la fase final. Si los disolventes no

30 son lo bastante puros, vá presentándose, yá al cabo de un breve

204008



tiempo de condensación, una coloración amarilla hasta parda creciente de la mezcla reaccional. Simultáneamente tiene lugar una serie de reacciones secundarias complicada, que tiene por consecuencia roturas prematuras de cadena del policondensado. Por esta razón se trabaja, preferiblemente, con disolventes que están amplia, o totalmente, liberados de impurezas que existen en los productos técnicos. Los productos que se obtienen entonces resultan completamente incoloros. La longitud de cadena puede ser dirigida, eventualmente, por adición de un agente de ruptura de cadenas, por ejemplo un ácido monocarboxílico de elevado punto de ebullición, o su éster.

EJEMPLOS:

1º.- 100 g. de una mezcla de éster diglicólico de ácido tereftálico, como puede obtenerse por reesterificación de éster dimetílico de ácido tereftálico con etilenglicol, son calentados, después de la adición de 10 a 12 mg. de óxido de zinc, con 400 cm³ de difenilo en un matraz redondo con tubo de entrada de gas, columna de cuerpo de relleno montada, bajo introducción de una débil corriente de nitrógeno, a 250 - 260° C. El difenil-glicol-aceótropo es separado por destilación en la parte superior de la columna, a 191°C, aproximadamente, mientras que el calentamiento de la columna es graduado a alrededor de los 190° C. Al cabo de 5 a 7 horas comienza a subir la temperatura de destilación hasta que queda alcanzado el punto de ebullición del disolvente puro. Si el destilado obtenido vá saliendo sin turbiedad, es reducida la extracción de destilado a un mínimo (20 a 60 cm³/hora, aproximadamente), continuando la destilación todavía durante 5 horas, aproximadamente. Por adición de difenilo nuevo en el matraz reaccional, se recomienda, mantener durante la segunda fase de la reacción la concentración de la solución a 30 - 40%, aproximadamente. A medida que progresa la policon-



densación, se vá manifestando en grado creciente una producción de espuma de la mezcla reaccional incolora.

Después de un total de 10 a 14 horas queda terminada la reacción. Después del enfriamiento de la mezcla reaccional se vá segregando el polietilentereftalato formado en forma de un turtó a modo de gel, el cual después de desmenuzado, por simple filtración es ampliamente liberado de disolvente en exceso. El producto es lavado con un disolvente de bajo punto de ebullición (acetona, tetracloruro de carbono, benzol, o similares) y extraído para la separación total del difenilo incluido. El polvo incoloro obtenido, con punto de fusión a 147,5 - 149° C., presenta, determinado en cresol, un valor K de 54 a 60.

2º.- 254 g. de éster diglicólico de ácido tereftálico son mezclados, después de la adición de 0,1 g. de erosil (ácido silicilico coloidal), con 1000 cm³ de éter difenílico puro y condensados, como se describe en el Ejemplo 1º, bajo las mismas condiciones reaccionales. El polvo incoloro obtenido pueda convertirse por moldeado en filamentos, películas u hojas.

3º.- 100 g. de mezcla de éster diglicólico de ácido tereftálico, obtenida por reesterificación, son condensados, después de adicionar 0,1 g. de dióxido de titanio, en 500 cm³ de una mezcla a base de 70 partes de difenilo y 30 partes de éter difenílico, como se describe en el Ejemplo 1º.

4º.- 100 g. de éster diglicólico de ácido tereftálico son condensados, después de la adición de 20 mg. de erosil y 150 mg. de ácido benzóico, en 350 cm³ de alfa-metilnaftalina, dentro de 12 1/2 horas, del modo descrito en el Ejemplo 1º. El valor K del producto obtenido, determinado en cresol, importa 54. Los filamentos obtenidos según el procedimiento de hilatura de fusión a base de este producto presentan valores de resistencia entre 55 y 65 Rkm (Reisski-

2 0 4 0 0 8



lometer) de rotura o desgarramiento, con un 9 a 12% de dilatación.

52.- 100 g. de éster diglicólico de ácido tereftálico, son mezclados, después de la adición de 20 mg. de trióxido bórico, con 350 g. de alfa-metilnaftalina. La mezcla es calentada a ebullición en un matraz redondo que lleva montado un condensador sencillo. La mezcla de alfa-metilnaftalina y aceótropo-alfa-metilnaftalina que se -vá separando por destilación, es conducida, después de la condensación en un refrigerante, a una cañería maestra rellena de gel de ácido silicífico, que lleva en el fondo un grifo de descarga, a través del cual la alfa-metilnaftalina liberada de glicol es conducida otra vez al matraz reaccional. Esta destilación circulatoria se lleva a cabo durante 12 a 14 horas, mientras que en la solución reaccional se vé manifestando en grado creciente una intensa producción de espuma. El policondensado, aislado como antes de describió, dá, después de su hilatura en fusión, filamentos de elevada resistencia.

62.- 100 g. de éster diglicólico de ácido tereftálico son mezclados, después de la adición de 30 mg. de óxido de plomo, con 500 g. de difenilmetano y ulteriormente elaborados de modo análogo al del Ejemplo 52.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solicitud de patente alemana nº V 3480 IVc/39 c, depositada en 18 de Junio de 1951, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento para la policondensación de diolésteres de

204008



ácidos dicarboxílicos aromáticos, particularmente los del ácido tereftálico, caracterizado porque, se lleva a cabo la condensación en disolventes orgánicos que presentan un punto de ebullición superior a los 180° C. y que no presentan en la molécula grupo alguno -OH, -NH₂, -NO, -CN y -COOH como substituyentes, y que están aptos para disolver tanto los diolésteres monómeros, como asimismo los polimerizados de los mismos, y que forman con los dioles que van resultando libres durante la reacción, una mezcla azeótropa.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, se emplean como disolventes compuestos orgánicos de la índole de los que presentan dos núcleos cíclicos.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque, como disolventes sirven compuestos orgánicos con dos núcleos cíclicos que están enlazados, o directamente, o por grupos -O, -CO, -(CH₂)_n (n=1-4), y/o puedan ser parcial o totalmente hidrogenados.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque, como disolventes sirven, asimismo, tales compuestos orgánicos con dos núcleos cíclicos que en los núcleos contienen también substituyentes, como CH₃-, CH₃O-, C₂H₅-, C₂H₅O-, C₃H₇-, C₃H₇O-.

5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque, se utilizan mezclas de los citados disolventes.

6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque, se utilizan disolventes que están amplia, o totalmente, liberados de impurezas.

7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado porque, se lleva a cabo la policondensación en presencia de óxidos, cloruros, sulfatos, acetatos, alcoholatos, así como sales de ácidos monocarboxílicos alifáticos o aromáticos, superiores, de los elementos de los grupos tercero y cuarto, así como del segundo sub-



grupo del sistema periódico.

8.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque, se lleva a cabo la policondensación en presencia de gases inertes.

5 9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado porque, el diol disociado en la condensación es separado por destilación como mezcla de disolventes acetótopa y que el disolvente, después de haber sido liberado por adsorción del diol, es otra vez retornado a la reacción.

10 10.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1- 9, caracterizado porque, se separa el diol disociado en la condensación, primero por destilación como mezcla de disolventes acetótopa, liberando hacia el final de la disociación de diol, el disolvente por adsorción del diol.

15 11.- Procedimiento para la policondensación de diolésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, particularmente los del ácido tereftálico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a catorce de Junio de mil novecientos cincuenta y dos.

VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN, A.- G.

p.g.

F. BERNABÉ