



5 AG

204873

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

204873

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES POLIGLICOLICOS HILABLES DEL ACIDO DEHIDROMUCICO", a favor de la firma alemana PHRIX-WERKE Aktiengesellschaft, domiciliada en Hamourg (Alemania), Stepnansplatz, 10.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparacion de ésteres poliglicólicos hilables del ácido dehidromúxico.

5 En el año 1931 Carother fué el primero que preparó una fibra de poliéster a base de ácido sebáico y etilenglicol. Esta fibra presentó un punto de fusión relativamente bajo, de modo que no alcanzó importancia textil alguna.

10 Solamente Whinfield y Dickson prepararon en 1939 una fibra con propiedades utilizables, de modo que substituyeron el ácido alifático por ácido tereftálico, un ácido dicarboxílico aromático. La fibra ná llegado a ser conocida en la técnica como fibra "Terylene".

15 Ahora bien, se ná encontrado que se llega a poliésteres que presentan un punto de fusión mas allá de 200° y que pueden ser transformados por moldeo en filamentos, cerdas y películas, también por condensación de ácido dehidromúxico (ácido furan-2,5-dicarboxíli-

204873



co), o sus derivados formando ésteres, con glicoles de la fórmula general $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ e cuyo efecto x es mas grande que 1, pero nó mayor que 6.

5 Preferentemente se prepara, primero, los ésteres glicólicos de peso molecular inferior. Esto tiene lugar, o por esterificación directa del ácido dehidromúico con un exceso, por ejemplo, de la séxtupla cantidaa ponderal, de glicol, inmediatamente debajo de, o a la, temperatura de ebullición de la mezola y contigua eliminación del glicol en exceso, o por transposición de derivados formando poliésteres del ácido dehidromúico con el glicol. Como derivados formando 10 poliésteres se citan: ésteres y semiésteres del ácido dehidromúico, como por ejemplo, éster alquílico, éster cicloalquílico y éster cicloarílico. Además, halogenuros de ácidos, sales de amonio o amínicas. Es conveniente, utilizar ésteres de alcoholes o fenoles de la índole 15 que sus puntos de ebullición queden por bajo del punto de ebullición del glicol empleado.

Si se emplea un éster del ácido dehidromúico, entonces bastan menores cantidades de glicol, v.g. 1,5 mols. de glicol, si bién pueden aplicarse asimismo cantidades mas grandes de glicol. Entonces se 20 presenta reesterificación. Se calienta mas allá del punto de fusión de la mezola reaccional y mas allá del punto de ebullición del alcohol a disociar, trabajando bajo tales condiciones que el alcohol disociado puede escapar de la zona reaccional, por ejemplo mediante destilación. Si yá no destila alcohol alguno entonces há quedado completa la reesterificación. Si se utilizan tales ésteres del ácido de- 25 hidromúico que subliman por bajo del punto de ebullición del glicol, entonces, para la reesterificación, se calienta la mezola hasta ebullición bajo reflujo. Después de terminada la reesterificación es separado por destilación el exceso de glicol aún presente.

30 Si se utiliza un ainalogenuro del ácido dehidromúico, se traua-

2048735 AGO 6



ja convenientemente en presencia de un diluyente, de un disolvente orgánico inerte, y en presencia de una base orgánica terciaria, como por ejemplo piridina, N-metilpiperidina, o N-dimetilanilina. Pero también pueden ser obtenidos los ésteres glicólicos de polimería inferior a base del dihalogenuro, por otro camino similar al que se describe con ocasión de ácido dicarboxílico libre y los ésteres.

Si se emplea una sal de amonio o una sal amínica del ácido dendiromúico, entonces es desarrollado, al calentar con glicol, amoniaco o una amina. Por lo demás transcurre la preparación del éster glicólico de peso molecular inferior, de modo similar como con la transposición del ácido libre, o los ésteres.

En la reesterificación de los ésteres de ácido dendiromúico con el glicol resulta conveniente utilizar un catalizador de reesterificación, para hacer transcurrir más rápidamente la reesterificación. Como catalizadores pueden emplearse, por ejemplo, litio, sodio, potasio, calcio, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, plata, mercurio, estaño, plomo, bismuto, antimonio, platino y paladio, o mezclas de los mismos, convenientemente en cantidades de un 0,025 a un 0,1 por ciento del peso del éster del ácido dendiromúico. El catalizador de reesterificación puede adicionarse como tal en forma de polvo, pastillas, escamas, alambre, u otra forma. Los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos y el magnesio, son agregados, convenientemente, como alcoholato, de modo que se disuelve el metal en glicol, o en un alcohol monobásico, como metanol o etanol. Los metales alcalinos pueden añadirse, asimismo, como carbonatos, o como sales de reacción básica, como por ejemplo boratos. El magnesio puede utilizarse también como óxido.

La transposición de los ésteres glicólicos de peso molecular inferior, en los ésteres glicólicos de elevada polimería, nitables, tiene lugar por calentamiento más allá del punto de ebullición del glicol,

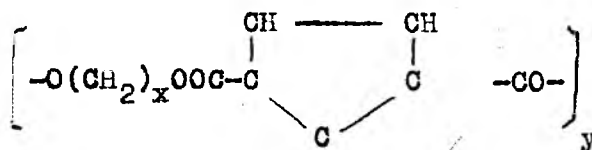
204873 : 5 A



de manera que el glicol es eliminado de la zona reaccional. Es favorable el llevar a cabo esta operación en el vacío, para que el glicol sea mas rápidamente eliminado. Son convenientes presiones de 20 a 0,1 m/m de mercurio, si aún pueden aplicarse mas altas y mas bajas. Pueden estar presentes en esta fase catalizadores de reesterificación. El calentamiento siempre debe tener lugar bajo exclusión de oxígeno, convenientemente en presencia de un gas exento de oxígeno, v.g. nitrógeno, o CO₂ que se hace circular a través, o por encima, de la masa reaccional.

Aunque se haya descrito la formación de los ésteres glicólicos de alta polimería como procedimiento en dos fases, en la práctica se funden ambas fases en una.

Los ésteres glicólicos lineales de alta polimería del ácido aenidromúxico, preparados según el invento, tienen el elemento estructural



en el cual x simboliza un número mayor que 1 pero no mayor que 6.

EJEMPLO 1º.- 10 partes de éster dimetílico de ácido aeniaromúxico (f. 110,5º), 10 partes de etilenglicol y 0,004 partes de litio (disuelto en 0,2 partes de metanol), son juntamente calentadas a ebullición (215º), durante 4 horas, en el tubo de nivel. Seguidamente es provisto el recipiente reaccional de un tubo accesorio de destilación, siendo separado por destilación, en el transcurso de 1 hora, a 240º, el exceso de glicol. Al efecto, en esta operación circula bajo producción de burbujas una corriente de CO₂ a través del líquido. Seguidamente, es ulteriormente calentado en el vacío a 1 m/m-0,2 m/m de Hg., durante media hora a 240º, siendo al efecto introducido otra vez CO₂, a través de un capilar, en la fusión. Entonces se pueden obtener filamentos de la masa en fusión como su estado viscoso. El producto,

204873



o sea el éster polietilenglicólico del ácido dehidromúico, constituye una masa transparente, blanca, dura, de punto de fusión 214-216°, cuya masa es convertida en filamentos por hilatura a 240°.

5 EJEMPLO 2°.- 10,8 partes de éster diisobutílico de ácido dehidromúico (f. 88°), 8 partes de etilenglicol y 0,02 partes de litio (disueltas en 0,5 partes de metanol), son calentadas durante 3 horas a 150° en el recipiente reaccional con tubo accesorio de destilación. Se hace pasar a su través CO₂. Seguidamente se calienta durante 1 hora a 240°, en cuya operación se separa por destilación el exceso de
10 glicol. Luego se calienta en el vacío a 0,05 m/m. de Hg. durante 12 horas a 240°, haciendo pasar CO₂ a través de los capilares. Se obtiene la misma masa del Ejemplo 1° con punto de fusión como allí de 214-216°.

15 EJEMPLO 3°.- 10 partes de ácido dehidromúico y 60 partes de etilenglicol son calentadas durante 3 horas en el recipiente reaccional, con tubo accesorio de destilación, a 197°, haciendo circular CO₂ a través del líquido. Seguidamente se sigue calentando 2 horas mas a 230°, en cuya operación se separa por destilación el exceso de glicol. Luego se calienta 12 horas en el vacío a 0,1 - 0,01 m/m. de Hg. a 250-
20 260°. Se obtiene el mismo condensado de los Ejemplos 1° y 2° con el mismo punto de fusión a 214-216° que aquellos.

En lugar del ácido dehidromúico puede utilizarse del mismo modo el diclorito de ácido dicarboxílico, pudiendo al efecto quedar suprimida la pasada de CO₂, o pudiendo sustituirla por una corriente de N₂



N O T A

204873

5 Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la patente alemana nº P 6094 IVc/39b, depositada en 22 de Agosto de 1951, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

-10 1ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres poliglicólicos hilables del ácido denidromúico, (ósea ácido furan-2,5-dicarboxílico), caracterizado porque, se calienta ácido denidromúico, o sus derivados que forman ésteres, con una mol., por lo menos, de glicoles de la fórmula general $HO(CH_2)_xOH$, a cuyo efecto x es mayor que 1 y no mayor de 6, hasta la formación de productos de condensación, en cuya operación se van separando por destilación productos secundarios volátiles y el glicol en exceso.

15 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, el calentamiento tiene lugar en dos fases, de modo que en la primer fase es mantenida la temperatura inmediatamente por debajo y en la segunda fase por encima, del punto de ebullición del glicol, siendo llevado a cabo el calentamiento en la segunda fase, ventajosamente, bajo vacío.

20 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque, con aplicación del ácido denidromúico libre, éste es calentado con un considerable exceso de glicol.

25 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque, con aplicación de un éster, u otro derivado formando ésteres, del ácido denidromúico, es éste calentado con la cantidad molecular 1,5 ple de glicol.

5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque, con aplicación de un dihalogenuro del ácido denidromúico,



204873

tiene lugar la esterificación en presencia de un medio de tratamiento y, preferentemente, de una base orgánica terciaria.

5 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 4ª, caracterizado porque, con utilización de ésteres del ácido cianromúico, se aplica un catalizador de reesterificación metálico, o una mezcla de tales, eventualmente en forma combinada.

10 7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 4ª y 6ª, caracterizado porque, con empleo de ésteres y otros derivados formando ésteres, de sublimación fácil, se calienta la mezcla de los mismos con el glicol, bajo reflujo, a ebullición, hasta que la reesterificación está completa, separando entonces por destilación el exceso de alcohol existente.

15 8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque, el calentamiento tiene lugar con ausencia de oxígeno, convenientemente mediante el empleo de una corriente de gas protector que es conducida a través, o por encima, de la masa reaccional.

9ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres poliglicólicos hilables del ácido cianromúico.

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

Madrid, a cinco de Agosto de mil novecientos cincuenta y dos.

PHRIX-WERKE Aktiengesellschaft.

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES