

AÑO 1959

Expediente núm.

R



247381

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

247381

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por VEINTE años, en España

a favor de

INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG, de nacionalidad

suiza domiciliado en Talacker 16, Zurich, Suiza.

~~XXXXX~~

~~XXXXX~~

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIESTERES LINEALES

Nº 13010

Agente Sr. ELZABURU

20 MAR. 1959

OZ 148



247381

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG, entidad suiza, establecida en Talacker 16, Zurich, Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIESTERES LINEALES"

La cuestión del aprovechamiento conveniente de los productos que pueden obtenerse de la lignina, como la vanilina y el ácido vanílico, constituye desde hace mucho tiempo un importante problema económico. Se ha trabajado, por ello, sobre la preparación de poliésteres a partir de derivados del ácido vanílico. En especial, ha adquirido cierta significación el poliéster del éter β -oxietílico del ácido vanílico. Para la fabricación de productos, utilizables en un cierto grado, con peso molecular suficientemente alto, por policondensación de oxiaácidos libres se necesita, sin embargo, por lo menos un pe-



247381

riodo de condensación de 27 1/2 horas, incluso utilizando catalizadores, de acuerdo con la Patente de los Estados Unidos 2.686.198, con lo cual se obtienen siempre necesariamente poliesteres más o menos coloreados, como consecuencia de la temperatura elevada de condensación. Incluso utilizando para la policondensación reacciones de transesterificación, que de suyo transcurren de modo esencialmente más rápido, por ejemplo con ésteres metílicos como productos de partida, son necesarios periodos de condensación relativamente largos. Sin embargo, la desventaja principal de un método de trabajo semejante está en que es prácticamente imposible, debido a la reacción incompleta, obtener pesos moleculares suficientemente elevados para poder utilizar como materiales plásticos los productos resultantes. En general, los poliesteres obtenidos de este modo presentan un punto de reblandecimiento y de fusión relativamente bajo, por lo cual los poliesteres del citado éter (β -oxietílico) del ácido vanílicico o del 1,2-bis(2-metoxi-4-carboxi-fenoxi)-etano no pueden ser utilizados en la fabricación de productos textiles con la acostumbrada resistencia al planchado del Nylon o Terileng.

Se ha descubierto ahora que se pueden conseguir poliesteres de peso molecular elevado, punto de fusión alto, que no presentan las citadas desventajas, si se transforman diesteres de dioles alifáticos o cicloalifáticos con oxiácidos aromáticos en el correspondiente copoliéster del ácido carbónico. Como componentes ácidos pueden utilizarse, además del ácido vanílicico, el ácido p-oxibenzoico sin sustituir, así como los ácidos p-oxibenzoicos sustituidos en posición o- ó m- con relación al grupo carboxilo, cuyos sustituyentes no puedan reaccionar durante la policondensación. Por ejemplo, se consiguen valiosos poliesteres utilizando ácido 4-oxi-3-clorobenzoico, ácido 4-oxi-3-metilben-



zoico o ácido 4-oxi-3,5-dimetoxibenzoico. 247381

Como ejemplos de los dioles alifáticos o cicloalifáticos que pueden utilizarse de acuerdo con el invento, se citarán los siguientes compuestos: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, tiodiglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, butanodiol-1,3, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 2-etil-propanodiol-1,3, quinita, p-xililendiol.

La transformación del 4,4-dioxidiester aromático, obtenido a partir de los ácidos p-oxibenzoicos aromáticos por esterificación con un diol, en copoliesteres de peso molecular elevado del ácido carbónico, tiene lugar convenientemente con fosgeno. Mientras que haciendo pasar fosgeno por la solución acuosa de la sal alcalina del dioxiestere, en su caso en presencia de un disolvente orgánico inerte que disuelva el fosgeno, el polímero se obtiene en forma sólida, granular, si se hace pasar el fosgeno por disoluciones del dioxiestere en bases orgánicas, especialmente piridina, o también en soluciones en disolventes orgánicos indiferentes como por ejemplo CHCl_3 añadiendo una base orgánica que disocie HCl, el copoliester de magnitud molecular elevada se obtiene en forma de solución. Existe además la posibilidad de transformar el dioxiestere, en forma de su ester bis-clorocarbónico, en plásticos de peso molecular elevado, bien por reacción con cantidades equimoleculares de dioxiestere mediante la adición de un agente que combine el ácido, como por ejemplo piridina, o bien con cantidades equimoleculares de la sal alcalina del dioxiestere.

Los copoliesteres del ácido carbónico preparados de acuerdo con el procedimiento descrito a partir de los citados diesteres, presentan excelentes propiedades técnicas.

Los productos fabricados de acuerdo con el procedimiento

247381



5 del invento se presentan prácticamente en forma de condensados
totalmente incoloros con pesos moleculares arbitrariamente ele-
vados, debido a los tiempos de reacción esencialmente más cor-
tos y las temperaturas de reacción más bajas necesarias en su
preparación, frente a los poliésteres de derivados del ácido va-
nílico citados al principio. El peso molecular se puede gra-
duar muy exactamente mediante la adición de cantidades corres-
pondientes de compuestos monofuncionales lo que, en contraste
con ello, con los poliésteres conocidos hasta ahora obtenidos
10 por fusión, suponía considerables dificultades. Las propiedades
físicas, como puntos de reblandecimiento y de fusión, de los
copoliésteres de acuerdo con el invento, dependen grandemente
tanto del componente ácido utilizado, como del diol añadido. La
elaboración dando cuerpos moldeados, fibras, hojas y películas
15 puede tener lugar tanto a partir de la solución como partiendo
del estado plástico.

La esencia del invento se describirá más claramente me-
diante algunos ejemplos:

20 Ejemplo 1

30 partes en peso de divanillato de etilenglicol se di-
solvieron en 165,8 partes en volumen de KOH normal a temperatura
ambienta. Después de añadir 20 partes en volumen de tolueno se
25 introdujeron, con agitación y enfriamiento a 25° C, 8,5 partes en
peso de fosgeno por la solución clara. A continuación la mezcla
de reacción se agita todavía una hora en baño maría a 70° C, el
producto separado totalmente incoloro se separa por filtración
y se lava bien con agua. El copoliéster del ácido carbónico de
30 punto de fusión elevado obtenido presenta un peso molecular de

247381



1958

30.000 y es soluble en diferentes disolventes orgánicos como el cresol, fenol, clorofenol y cloroformo.

Ejemplo 2

30,2 partes en peso de bis-(4,4-dioxi)-benzoato de etilenglicol se disolvieron en 35 partes en peso de piridina anhidra y se añadieron gota a gota con agitación a 02 C 196 partes en peso de una solución de fosgeno en cloroformo al 5,2%, durante dos horas. Después de diluir con 150 partes en volumen de cloroformo, la solución de la reacción se agita varias veces con ácido clorhídrico diluido y agua. A continuación, se seca con sulfato sódico y el disolvente se separa por destilación en baño maría. El residuo que queda forma un plástico incoloro, duro, con un peso molecular de 20.000.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza el día 8 de Marzo de 1.958, bajo el número 56.801, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

NOTA

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Procedimiento para la fabricación de poliésteres lineales, caracterizado porque se transforma diésteres de dioles y ácidos aromáticos oxycarboxílicos en los correspondientes copoliésteres del ácido carbónico.

2º. - Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

20 MAR



247381

caracterizado porque se transformen diésteres de oxiácidos aromáticos con dioles en los correspondientes copoliésteres del ácido carbónico por reacción con fosgeno en medio alcalino.

5

32. - Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las sales alcalinas de diésteres de oxiácidos aromáticos y dioles se transforman en los correspondientes copoliésteres del ácido carbónico con fosgeno en solución acuosa.

10

42. - Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los diésteres de oxiácidos aromáticos con dioles se transforman en los correspondientes copoliésteres del ácido carbónico con fosgeno en disolventes orgánicos básicos.

15

52. - Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los dioxiésteres de oxiácidos aromáticos con dioles disolventes inertes formados por hidrocarburos halogenados se transforman en los correspondientes copoliésteres del ácido carbónico por adición de una base orgánica que disocia hidrácido halogenado con fosgeno.

20

62. - Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los dioxiésteres aromáticos en forma de ésteres bis-cloro-carbónicos se transforman en los correspondientes copoliésteres del ácido carbónico por reacción con dioxiésteres aromáticos mediante la adición de un agente que combine el ácido.

25

72. - Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los dioxiésteres en forma de sus ésteres bis-clorocarbónicos se transforman en los correspondientes copoliésteres del ácido carbónico por reacción con sales alcalinas de los dioxiésteres aromáticos.

30

82. - Un procedimiento para la fabricación de poliésteres lineales.

247381

20



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

Esta Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

20 MAR 1959

P. A.