

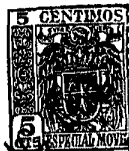


262939

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
de nacionalidad alemana, domiciliada en  
LEVERKUSEN (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIESTERES EN CADENA DE ALTO PESO MOLECULAR".

-----oooo000oooo-----

Es conocida la práctica de elaborar poliésteres en cadena de alto peso molecular por reacción de cloruros de ácido dicarboxílico y combinaciones orgánicas dihidroxi en presencia de álcalis acuosos o aminas terciarias, en forma de agentes combinadores de ácidos. Si se hacen reaccionar juntamente fosgeno y cloruros de ácido dicarboxílico bajo idénticas condiciones, con combinaciones orgánicas dihidroxi se obtienen entonces poliésteres que contienen restos de ácido dicarboxílico y de ácido carbónico. Estos procedimientos se pueden simplificar, como también es sabido, por reacción de ácidos dicarboxílicos y fosgeno



-2015

con combinaciones orgánicas dihidroxi en presencia de aminas terciarias.

La formación de los poliésteres vá unida en todos los casos a la disociación de cloruro de hidrógeno y, por consiguiente, a la formación de cloruros alcalinos o hidroccloruros de aminas terciarias, los cuales tienen que ser separados cuantitativamente de los poliésteres.

Pero se ha descubierto que pueden elaborarse poliésteres en cadena de alto peso molecular en forma particularmente sencilla calentando diarilcarbonatos con ácidos dicarboxílicos y combinaciones orgánicas dihidroxi o/y con ácidos  $\omega$ -hidrocarboxílicos, de preferencia en presencia de cantidades catalíticas de combinaciones alcalinas o alcalinotérreas. En lugar de mezclas de cantidades equivalentes de carbonatos de diarilo y combinaciones dihidroxi, se pueden emplear también ésteres arílicos de ácido bis-carbónico de las combinaciones dihidroxi.

Según sean las relaciones cuantitativas de las mencionadas sustancias, por disociación de los correspondientes fenoles y dióxido de carbono se obtienen poliésteres a partir de combinaciones dihidroxi y ácidos dicarboxílicos, o bien ácidos hidroxicarboxílicos, o poliésteres mixtos a partir de combinaciones dihidroxi y ácidos dicarboxílicos, o bien ácidos hidrocarboxílicos y ácido carbónico.

Es sorprendente que también en presencia de combinaciones alcalinas o alcalinotérreas se forman poliésteres de alto

202939



2 D

peso molecular de color claro, ya que los carbonatos de diarilo en presencia de cantidades catalíticas de combinaciones alcalinas o alcalinoterreas, experimentan con un calentamiento prolongado unas transformaciones según Kolbe-Schmidt y reacciones de descomposición uniformes, por ejemplo, en combinaciones hidrox aromáticas, éter diarílico y anhídrico carbónico. La reacción de ácidos carboxílicos con carbonatos de diarilo y la formación de poliésteres se desarrollan evidentemente con tal rapidez, que se evitan en gran parte las citadas reacciones secundarias.

Los ácidos dicarboxílicos apropiados para el procedimiento son, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos saturados y no saturados alifáticos y también aromáticos, tales como ácido adípico, ácido pimélico, ácido suberínico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido dodecandicarboxílico, ácidos grasos dimerizados no saturados, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

Como combinaciones orgánicas dihidroxi interesan asimismo, tanto las combinaciones alifáticas como las aromáticas; unas combinaciones dihidroxi alifáticas apropiadas son, por ejemplo, butandiol-1,4, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, combinaciones dihidroxi alifáticas y aromáticas alcoxiladas, tales como dietilenglicol, polietilenglicol, 2,2-bis(4- $\beta$ -hidroxietoxifenil)-propano; combinaciones dihidroxi aromáticas apropiadas son, por ejemplo, hidroquinona, resorcina, dihidroxi-difenilo, alcanos, sulfonas, sulfóxidos, sulfuros y éteres de dihidroxidiarilo, tales como 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano y las correspondientes



sulfonas, sulfóxidos, sulfuros y éteres, asimismo combinaciones dihidroxi aromáticas halogenadas. Unos ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos apropiados son el ácido  $\omega$ -hidroxicaprónico y el ácido p-hidroxibenzoico.

65 Los carbonatos de diarilo apropiados para el procedimiento son, por ejemplo, carbonato de difenilo, de dicresilo y bis-(4-clorfenil)-carbonato. Como ejemplos de éster arílico de ácido bis-carbónico de combinaciones dihidroxi hay que mencionar los ésteres fenílicos del ácido bis-carbónico de la resorci-  
70 na (punto de fusión 123-125<sup>o</sup>), del 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano (punto de fusión 102-104<sup>o</sup>) y del 1,1-(4,4'-dihidroxi-difenil)-ciclohexano.

Como catalizadores de transesterificación son apropiados, por ejemplo, metales, óxidos, hidróxidos, alcoholatos, áci-  
75 latos, carbonatos alcalinos y alcalinotérreos, y fosfatos primarios, secundarios y terciarios alcalinos y alcalinotérreos. Los catalizadores se emplean convenientemente en cantidades como de 0,0005 hasta 1% molar aproximadamente y, de preferencia, aproximadamente desde 0,005 hasta 0,1% molar, referido a los ácidos di-  
80 carboxílicos.

Por cada mol de ácido dicarboxílico y cada 1 -2 moles de combinación dihidroxi, o bien las cantidades correspondientes de un ácido hidroxicarboxílico, se emplean por lo general unos 2 a 4 moles, de preferencia 2 - 3,15 moles, de carbonato de diarilo. La mezcla de las sustancias de partida se calienta en ausen-  
85



7  
cia de oxígeno, convenientemente en la corriente de un gas inerte, removiéndola de paso y en reflujo, hasta temperaturas entre unos 100 y 350°, de preferencia de unos 200 hasta 300°. Una vez concluido el desprendimiento de anhídrido carbónico se conserva  
90 convenientemente una temperatura de 150 - 200° y se destila el fenol disociado, de preferencia con una presión que vaya disminuyendo lentamente desde 760 hasta unos 12 Torr. Después, cuando ya no pasa más fenol, se hace subir poco a poco la temperatura hasta unos 280°, y a una presión por debajo de 1 Torr se sigue  
95 condensando. Con esto pasan las últimas trazas de fenol y del exceso, preferentemente escaso, de carbonato de diarilo, y entonces se obtiene una masa fundida muy viscosa del poliéster de alto peso molecular.

Se ha comprobado que con un exceso de carbonato de diarilo de un 5 % molar aproximadamente, es como más rápidamente se  
100 obtienen productos de alto peso molecular. Con excesos mayores de eliminación de este exceso retarda la formación de los productos de alto peso molecular.

Con el empleo de sustancias de partida puras, el procedimiento uniescalonado sugerido por el invento suministra poliésteres claros de alta calidad. No se necesitan disolventes.  
105 Tampoco se produce ningún desprendimiento de cloruro de hidrógeno.

EJEMPLO 1.

Una mezcla de 16,6 g (0,1 mol) de ácido isoftálico,  
110 22,8 g (0,1 mol) de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano y 45,0 g



22

(0,2 mol + 5 %) de carbonato de difenilo se calienta hasta 280° (temperatura del baño) bajo remoción simultánea y en reflujo en corriente de nitrógeno. El desprendimiento de anhídrido carbónico que se produce al llegar a los 280° termina al cabo de 2 1/2 horas.

115

La formación de poliéster se prosigue por destilación del fenol, en las siguientes condiciones de temperatura y de presión:

- 30' 150°/50 Torr
- 30' 180°/50 Torr
- 30' 200°/50 Torr
- 30' 200°/10-15 Torr
- 30' 200-280°/10-15 Torr
- 2 h 280°/ < 1 Torr.

120

125

El destilado contiene 37,0 g de fenol y 2,0 g de carbonato de difenilo.

Al enfriarse, el poliéster solidifica en forma de una masa transparente de color marrón claro. Rendimiento: 35,5 g  $\eta$  rel.: 1,252 (medido en solución de cloruro de metileno al 0,5%).

130

Temperatura de congelación: 175° (medida por vía refractométrica).

A partir de la masa fundida o de soluciones, el producto se puede transformar en forma de fibras, cerdas, hilos, películas y de otras estructuras.

EJEMPLO 2.-

135

Una mezcla de 14,6 g (0,1 mol) de ácido adípico. 22,8 g



2333  
2-DI

(0,1 mol) de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano, 45,0 g (0,2 mol + 5 %) de carbonato de difenilo y 1,0 mg de hidróxido de litio se calienta hasta 250° (temperatura del baño) bajo remoción simultánea y en reflujo en corriente de nitrógeno. Por encima de  
140 220° se produce un fuerte desprendimiento de anhídrido carbónico, y el fenol formado hierve bajo reflujo. Al cabo de 3 horas ha terminado el desprendimiento de anhídrido carbónico.

La condensación para llegar al poliéster se continúa en las condiciones expuestas en el ejemplo 1.

145 Por destilación se desprenden 37,5 g de fenol y 1,8 g de carbonato de difenilo. Al enfriarse, el poliéster solidifica en forma de una masa transparente de color amarillo-marrón. Rendimiento: 33,9 g.  $n_D^{20}$  rel.: 1,204 (medido en solución de cloruro de metileno al 0,5%). Temperatura de congelación: 56°.

150 El producto puede ser transformado lo mismo que se indica en el ejemplo 1.

### EJEMPLO 3.

Una mezcla de 22,83 g de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano, 6,65 g de ácido isoftálico, 31,49 g de carbonato de difenilo y 1,0 mg de hidróxido potásico se calienta hasta 280°  
155 (temperatura del baño) en corriente de nitrógeno bajo remoción simultánea y en reflujo. Al cabo de unos minutos se inicia un fuerte desprendimiento de anhídrido carbónico y el fenol empieza a destilarse bajo reflujo. El desprendimiento de anhídrido  
160 carbónico termina al cabo de 2 horas. La mezcla de la reacción



282939

es enfriada hasta 150°.

La condensación de la mezcla de la reacción para llegar al poliéster se prosigue en las condiciones expuestas en el ejemplo 1.

165 El destilado contiene 26,1 - 27,0 g de fenol y 1,0 - 1,4 g de carbonato de difenilo.

Al enfriarse, el poliéster mixto viscoso a 280°, solidifica en forma de una masa transparente, tenaz, de color amarillo claro. Rendimiento: 28,9 g.  $\eta_{rel.}$ : 1,248 (medido en solución de cloruro de metileno al 0,5%). Temperatura de congelación: 174°.

El producto se puede seguir transformando como se indica en el ejemplo 1.

#### EJEMPLO 4.

175 Una mezcla de 22,83 g de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano, 4,98 g de ácido tereftálico, 29,23 g de carbonato de difenilo y 0,8 mg de hidróxido potásico se calienta hasta 300° (temperatura del baño) en corriente de nitrógeno bajo remoción simultánea y en reflujo. El desprendimiento de anhídrido carbónico que se inicia inmediatamente termina después de 3 horas.

La condensación para llegar al poliéster mixto se prosigue igual que se describe en el ejemplo 1.

185 Se destilan 24,2 - 24,4 g de fenol y 1,0 - 1,1 g de carbonato de difenilo. Al enfriarse, el poliéster mixto solidifica en forma de una masa viscosa, transparente, amarilla. Rendimiento:

262939



27,9 g - 28,2 g.  $\eta$  rel.: 1,278 (medido en solución de cloruro de metileno al 0,5%). Temperatura de congelación: 167°.

El producto puede ser transformado como se indica en el ejemplo 1.

190 EJEMPLO 5

Una mezcla de 22,83 g de 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano, 2,02 g de ácido sebácico, 24,74 g de carbonato de difenilo y 0,3 mg de óxido de magnesio se calienta en corriente de nitrógeno, bajo agitación simultánea y en reflujo, hasta 250°

195 (temperatura del baño). El desprendimiento de anhídrido carbónico que se inicia inmediatamente termina al cabo de 1 1/2 horas.

La condensación se prosigue igual que se describe en el ejemplo 1.

198 19,8 - 20,2 g de fenol y 0,9 - 1,2 g de carbonato de difenilo se destilan. Después de su enfriamiento, el poliéster mixto solidifica en forma de una masa viscosa, transparente, de tono sólo ligeramente amarillento. Rendimiento: 23,5 - 24,0 g.

$\eta$  rel: 1,317 (medido en solución de cloruro de metileno al 0,5%). Temperatura de congelación: 122°.

205 El producto puede ser transformado como se indica en el ejemplo 1.

EJEMPLO 6

210 Una mezcla de 10,1 g (0,05 mol) de ácido sebácico, 5,9 g (0,05 mol) de 1,6-hexandiol, 22,5 g (0,1 mol + 5%) de carbonato de difenilo y 1,0 mg de acetato potásico se calienta hasta 250°



(temperatura del baño) en corriente N<sub>2</sub> bajo remoción simultánea y en reflujo. Al cabo de pocos minutos se inicia un fuerte desprendimiento de anhídrido carbónico. Después de 2 horas se deja enfriar. El refrigerador de reflujo se sustituye por una columna

215 Claisen.

A una temperatura del baño que desde 200° va subiendo lentamente hasta 280° se destilan 13,5 g de fenol en el transcurso de 10 horas. Transcurrido este tiempo cesa el desprendimiento de anhídrido carbónico.

220 La condensación para llegar al poliéster se continúa en las siguientes condiciones:

	1/2 horas	150°	vacío por chorro de agua
	1/2 "	150-200°	"
	1 "	200-280°	"
225	1 "	280°	"
	12 "	280°	0,4 mm

Durante la condensación se destilan otros 6,0 g de fenol. Los destilados purificados contienen 0,9 g de carbonato de difenilo.

230 Al enfriarse, el poliéster líquido a 280° solidifica en forma de una masa opaca, viscosa. Rendimiento: 27,3 g.  $\eta_{rel}$ : 1,713 (medido en solución de cloruro de metileno al 0,5%). Punto de reblandecimiento: 65-68°.



262939

2 DIC

EJEMPLO 7

235 Una mezcla de 31,7 g (0,1 mol) de 2,2-bis-(4- $\beta$ -hidro-  
xietoxifenil-propano, 16,6 g (0,1 mol) de ácido isoftálico, 45,0 g  
de carbonato de difenilo y 0,5 mg de hidróxido potásico se calienta hasta 280° (temperatura del baño) en corriente  
240 de nitrógeno bajo agitación simultánea y en reflujo. Al cabo de  
poco tiempo se inicia un fuerte desprendimiento de anhídrido carbónico, y la temperatura en el matraz de reacción baja lentamente por el fenol que se produce y que se halla en ebullición bajo reflujo. Al cabo de 3 horas termina el desprendimiento de anhídrido carbónico. La temperatura en el recipiente de reacción ha descendido hasta 220°.  
245

La condensación para llegar al poliéster se continúa en las condiciones descritas en el ejemplo 1. El destilado contiene 36,5 g de fenol y 1,7 de carbonato de difenilo.

Al enfriarse, el poliéster viscoso en la masa fundida  
250 a 280°, solidifica en forma de un producto transparente, amarillo claro, Rendimiento: 44,8 g<sup>n</sup> rel.: 1,210. Temperatura de congelación: 69°.

El producto puede transformarse como se indica en el ejemplo 1.

255 EJEMPLO 8

Una mezcla de 29,4 g de ácido graso dimerizado (índice de acidez 191), 21,9 g de carbonato de difenilo, 11,4 g de

262939



2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano y 2,0 mg de óxido de magne-  
 260 sio se calienta durante 2 horas hasta 250° (temperatura del baño  
 bajo agitación simultánea y en reflujo, en corriente de nitróge-  
 no. El desprendimiento de anhídrido carbónico que se inicia inme-  
 diatamente, cesa al cabo de 2 horas. La policondensación se con-  
 tinúa en las siguientes condiciones:

	1 hora	135 - 240°	10-15 Torr
265	1 hora	240°	10-15 Torr
	1/2 hora	250°	0,5 Torr

El destilado contiene 18,5 g de fenol y 0,6 g de car-  
 bonato de difenilo. El residuo marron claro es siruposo. Rendi-  
 miento: 39,1 g. Índice de acidez: 19-19. Índice de saponifica-  
 270 ción: 156-159. La sustancia es soluble en cloruro de metileno,  
 bencina para barniz y toluol. De una solución al 40% de la sus-  
 tancia en toluol se extiende una película con 4% de secante de  
 cobalto-plomo-manganeso. Después de 5 horas a 80° termina el se-  
 cado, y se ha formado una película insoluble muy adherente.

275 EJEMPLO 9

Una mezcla de 16,0 g (0,07 mol) de 2,2-(4,4'-dihidro-  
 xidifenil)-propano 3,3 g (0,03 mol) de hidroquinona, 8,1 g (0,04  
 mol) de ácido sebácido, 31,5g (0,14 mol + 5%) de carbonato de di-  
 fenilo y 0,5 mg de hidróxido de litio se calienta hasta 250° de  
 280 temperatura del baño en corriente de nitrógeno bajo agitación si-  
 multánea y en reflujo. El inmediato desprendimiento de anhídrido  
 carbónico termina al cabo de 2 horas.



La condensación para llegar al poliéster se continúa lo mismo que se describe en el ejemplo 1.

285            26,1 g de fenol y 1,2 g de carbonato de difenilo se destilan. Al enfriarse, el poliéster mixto solidifica en forma de una masa transparente amarilla. Rendimiento: 27,3 g  $\eta$  rel.: 1,347 (medida en solución de cloruro de metileno al 0,5%). Temperatura de congelación: 78-79°.

290            El producto se puede transformar como se describe en el ejemplo 1.

#### EJEMPLO 10

Una mezcla de 13,7 g (0,06 mol) de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano, 7,5 g (0,04 mol) de 4,4'-dihidroxidifenil, 295 8,1 g (0,04 mol) de ácido sebácico, 31,5 g (0,14 mol  $\pm$  5%) de carbonato de difenilo y 0,5 mg de hidróxido de litio se calienta hasta 250° (temperatura del baño) en corriente de nitrógeno bajo agitación simultánea y en reflujo. Se inicia un fuerte desprendimiento de anhídrido carbónico, y el fenol formado hierve 300 bajo reflujo. Después de 2 horas ha cesado el desprendimiento de anhídrido carbónico.

La condensación para llegar al poliéster se continúa en las condiciones expuestas en el ejemplo 1.

25,9 g de fenol y 1,1 g de carbonato de difenilo se 305 destilan. Al enfriarse, el poliéster mixto solidifica en forma de una masa viscosa de color amarillo claro. Rendimiento: 28,7 g  $\eta$  rel.: 1,406 (medido en solución de cloruro de metileno al 0,5%).



2 DICIEMBRE

Temperatura de congelación: 78-79°.

El producto puede ser transformado como se describe  
310 en el ejemplo 1.

-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la fabricación de políesteres  
en cadena de alto peso molecular, caracterizado porque se ca-  
315 lientan carbonatos de diarilo con ácidos dicarboxílicos y com-  
binaciones orgánicas dihidroxi o/y con ácidos hidroxicarboxíli-  
cos, ó ester arílico del ácido bis-carbónico de combinaciones  
orgánicas dihidroxi con ácidos dicarboxílicos o/y ácidos  $\omega$ -hidro-  
xicarboxílicos, de preferencia en presencia de cantidades cata-  
320 líticas de combinaciones alcalinas o alcalinotérreas.

2.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIESTERES  
EN CADENA DE ALTO PESO MOLECULAR.

Tal como se describe y reivindica en la presente Me-  
moria Descriptiva, que consta de catorce hojas escritas a má-  
325 quina por una sola cara.

Madrid, 2 DICIEMBRE 1960

*León Rodríguez*