

26 MAY



267700

267700

MEMORIA DESCRIPTIVA.

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
"UN ESTER POLIMERO AROMATICO FUSIBLE
"ESENCIALMENTE LINEAL".

=====
A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New-York), 1 River Road.

Nacionalidad : NORTEAMERICANA.

(P. 1.730, A-R).
(Docket 15D-2405).

26 MAY.



267700

La presente invención se refiere a la producción de ésteres de policarbonato completamente aromáticos y copoliésteres de carbonato con ácidos dicarboxílicos aromáticos y a los nuevos productos obtenidos por dicho procedimiento, que son ésteres polímeros de fenileno esencialmente lineales y fusibles en los cuales los radicales de fenileno son radicales de p-fenileno, monocloro-p-fenileno, m-fenileno, monocloro-m-fenileno u o-fenileno o mezclas de los mismos, y los radicales de éster son radicales de carbonato, isoftalato, monocloroisoftalato, tereftalato o monoclorotereftalato, o mezclas de los mismos.

Se conocen muchos ésteres polímeros de carbonato y los métodos para su preparación. Entre estas resinas de carbonato se encuentran las preparadas por intercambio de ésteres de ésteres de carbonato con glicoles alifáticos, por ejemplo carbonato de dietilo con glicol de etileno, resinas preparadas haciendo reaccionar compuestos de dihidroximonocarilo, como hidroquinona y resorcinol, con ésteres de carbonato o precursores de carbonato, como fosgeno y resinas preparadas haciendo reaccionar di-(monohidroxiaril)-alcanos con ésteres de carbonato o precursores de carbonato, como fosgeno.

Asimismo, se conocen muchos ésteres carboxílicos polímeros y sus métodos de preparación. Entre estas resinas de ésteres carboxílicos se encuentran las preparadas haciendo reaccionar haluros aromáticos de dicarbonilo con compuestos dihidroxidiarilo, por ejemplo cloruro de isoftaloilo, con bis-(hidroxi-



257700

fenil)-dimetilmetano. En la solicitud de Patente N^o.267.699, depositada al propio tiempo, se explica y reivindica un método único para producir nuevos superpoliésteres polímeros completamente aromáticos partiendo de haluros aromáticos de dicarbonilo y fenoles dihidricos mediante el uso de un grupo particular de disolventes.

Aún cuando se conocen los ésteres polímeros de carbonato de hidroquinona y resorcinol, estos productos no han sido nunca más que curiosidades de laboratorio debido a sus no satisfactorias propiedades físicas. Por ejemplo, se informa que el éster polímero de carbonato de hidroquinona preparado haciendo reaccionar fosgeno con una solución en piridina de hidroquinona se separa en forma de polvo rojizo, amorfo y amarillo que no se funde a 280° C. Asimismo, el éster polímero de carbonato de resorcinol preparado de la misma manera es descrito como un polvo amorfo que se funde a 190° C. con desarrollo de gas revelador de descomposición.

La presente invención proporciona un método para obtener un carbonato polímero aromático fusible y esencialmente lineal, que comprende el hacer reaccionar un fenol dihidrico con cuando menos un bishaloformato de un fenol dihidrico -ejecutándose dicha reacción en una solución homogénea en un disolvente elegido en el grupo constituido por benzofenona, m-terfenilo, bifenilo clorado, bifenilo bromado, óxido clorado de difenilo, óxido bromado de difenilo, naftaleno clorado y naftaleno bromado y mezclas de los mismos, a una temperatura comprendida en el campo desde unos 270° C. hasta la temperatura de reflujo de la solución, hasta cesar esencialmente cuando menos el desarrollo del haluro de hidrógeno- y el aislamiento del polímero sólido de la mezcla de reacción. Los polímeros de carbonato y



los copolímeros de hidroquinona y resorcinol preparados por el procedimiento de la invención son productos polímeros moldeables con empleo de calor y de presión, para obtener productos moldeados útiles, fuertes y flexibles, como películas, hojas y artículos conformados tridimensionales de gran utilidad. La presente invención considera también la producción de copolímeros mixtos.

Se cree que los productos obtenidos por el procedimiento de la invención derivan sus propiedades únicas, y superiores en comparación con las de los productos obtenibles anteriormente, del hecho que tienen un peso molecular mucho más elevado que los productos obtenidos por los procesos anteriores. Estos polímeros de más elevado peso molecular tienen un porcentaje muy inferior de grupos de carbonato, carboxilo o hidroxilo.

Los productos copolímeros obtenidos por el proceso de la invención tienen puntos de ablandamiento inferiores a los que podrán esperarse dados los puntos de fusión de los correspondientes homopolímeros que constituyen el copolímero, a pesar de lo cual conservan las ventajas de un alto peso molecular y una elevada estabilidad térmica, aunque, debido a su más bajo punto de ablandamiento, pueden ser conformados más fácilmente en objetos fuertes y flexibles, como por ejemplo películas, fibras, objetos moldeados, etc.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es la creación de un proceso sencillo y económico para la preparación de ésteres aromáticos de carbonato esencialmente lineales y fusibles de uno o más fenoles dihidrícos, como o sin modificación, por coesterificación con ácido decarboxílico aromático.

Otro objeto de la presente invención es la preparación de ésteres de carbonato de fenileno esencialmente lineales, altamente polímeros y fusibles de fenoles dihidrícos y copoliésteres.



267700

res de carbonatos y ácidos dicarboxílicos aromáticos, con grandes rendimientos, a presión atmosférica y a una temperatura inferior a aquella a la cual los polímeros son térmicamente inestables.

90.- Se comprenderá mejor la invención por la descripción siguiente, hecha con referencia al adjunto dibujo, en el cual:

La figura 1, es una vista en sección transversal de un conductor eléctrico aislado que forma parte del fin de la presente invención.

95.- Los ésteres de biscloroformiato usados en el proceso de la invención pueden ser preparados haciendo reaccionar de manera conocida un aceptor de haluro de hidrógeno, como piridina, y aislados luego de la mezcla de reacción y purificados, si así se desea, por destilación u otro medio adecuado. La preparación

100.- está descrita en el J. Am. Chem. Soc. 47, 2609. (1925). Se ha comprobado ahora, según la invención, que uno o más ésteres de biscloroformiato pueden ser sometidos, con o sin la adición de uno o más haluros aromáticos de dicarbonilo, con uno o más fenoles dihidrídicos, que pueden ser los mismos fenoles dihidrídicos

105.- empleados para preparar los ésteres de biscloroformiato iniciales, u otros. La reacción es ejecutada mientras los reactivos está disueltos en un disolvente elegido en el grupo constituido por benzofenona, m-terfenilo, bifenilos clorados, por ejemplo bifenilo con 1 a 10 átomos de cloro en el núcleo de arilo, y

110.- mezclas de los mismos, bifenilos bromados, por ejemplo bifenilos con 1 a 10 átomos de bromo en el núcleo de arilo, y mezclas de los mismos, óxidos clorados de difenilo, por ejemplo óxido de difenilo con 1 a 10 átomos de cloro en el núcleo de arilo, y mezclas de los mismos, óxidos bromados de difenilo, por ejemplo

115.- óxidos de difenilo con 1 a 10 átomos de bromo en el núcleo de arilo, y mezclas de los mismos, naftalenos clorados, por ejemplo

267700

28 MAY



- naftalenos con 1 a 8 átomos de cloro en el núcleo de arilo, y mezclas de los mismos, y naftalenos bromados, por ejemplo naftalenos con 1 a 8 átomos de bromo en el núcleo de arilo, y mezclas de los mismos. La mezcla de reacción es mantenida a una temperatura comprendida entre 270° C. y la temperatura de reflujo de la solución, hasta que cesa esencialmente el desarrollo del hidroháluro. Al enfriarse a 250° C. aproximadamente o menos, por ejemplo a temperatura ambiente, el polímero se separa por precipitación de cualquiera de estos disolventes y puede ser aislado por el sencillo procedimiento de secado por rociado, evaporación del disolvente, centrifugación o filtración y lavado del polímero precipitado, hasta purificarlo de disolvente, mediante un líquido, por ejemplo un alcohol alifático, éter, cetona o hidrocarburo, por ejemplo éter dietílico, acetona o metiletil cetona, en el cual es soluble el disolvente usado en la reacción de condensación, pero no así el polímero, y que puede fácilmente ser eliminado del polímero por evaporación.
- 120.-
- 125.-
- 130.-

- El proceso de la invención crea el primer medio por el cual un biscloroformiato aromático y un haluro aromático de carbonilo son hechos reaccionar juntos con uno o más fenoles dihidricos para producir los ésteres copolímeros mixtos, completamente aromáticos, de carbonato-carboxilato de fenoles dihidricos, o mediante el cual un biscloroformiato aromático es hecho reaccionar con uno o más fenoles dihidricos para producir los ésteres de superpolicarbonato completamente aromáticos, esencialmente lineales y fusibles, de uno o más fenoles dihidricos. Por "completamente aromáticos" entendemos que los haluros aromáticos de carbonilo y los fenoles dihidricos no tienen grupo alifáticos o inorgánicos unidos a los núcleos de arilo. Este tér-
- 135.-
- 140.-
- 145.-



- mino excluye los ésteres polímeros en los cuales el reactivo de fenol era, por ejemplo, bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano o el cloruro ácido era, por ejemplo, el bis-haloxifenil)dimetilmetano o el cloruro ácido era, por ejemplo, el bis-haloformiato del
- 150.- fenol anterior, o el correspondiente cloruro de carbonilo donde los grupos de cloruro de carbonilo han sido sustituidos a los grupos hidroxilo. Ejemplos de algunos de los fenoles dihidricos completamente aromáticos que pueden hacerse reaccionar con fosgeno para formar los ésteres de biscloroformiato son, por ejemplo,
- 155.- los fenoles dihidrocomonocíclicos, por ejemplo la hidroquinona, el resorcinol o el catecol, los fenoles dihidricodidcíclicos, por ejemplo los dihidroxibifenilos, por ejemplo el 2,2'-dihidroxibifenilo, 3,3'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxibifenilo, 2,4'-dihidroxibifenilo, 2,5-dihidroxibifenilo o 3,4'-di-
- 160.- hidroxibifenilo, los dihidroxinaftalenos, por ejemplo el 1,4'-dihidroxinaftaleno o el 1,6-dihidroxinaftaleno, y los derivados clorados de tales fenoles dihidricos en los cuales uno o más de los átomos de hidrógeno del núcleo arilo está sustituido por un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, siendo ejemplos de
- 165.- ellos la clorhidroquinona, diclorohidroquinona, el bromorresorcinol, o fluorados, 2,2'-dihidroxibifenilo, etc. El biscloroformiato de catecol(o, dihidroxi-benceno) es extremadamente difícil, si no imposible, de preparar, ya que tiende a reaccionar con fosgeno formando un éster cíclico de carbonato. Sin embargo, tanto
- 170.- el catecol como cualquiera de los otros fenoles mencionados anteriormente pueden ser hechos reaccionar con los ésteres de biscloroformiato para producir materiales polímeros según la invención. Al hacer polímeros según la invención, se ha comprobado que se obtienen los productos más deseables de la hidroqui-
- 175.- nona, monoclorhidroquinona, resorcinol y monoclororresorcinol.



Si se desean copoliésteres carboxílicos, pueden hacerse reaccionar uno o más de los haluros de dicarbonilo completamente aromáticos siguientes con el fenol dihidrico conjuntamente con los ésteres de biscloriformiato de nuestro método: haluros
180.- de o-ftaloilo, haluros de isoftaloilo, haluros de tereftaloilo, los haluros ácidos de los ácidos difénicos, por ejemplo el haluro 2,2'-difenoilo, o haluro de 2,4'-difenoilo, los haluros de naftalendicarbonilo, por ejemplo el haluro de 1,4'-naftalendicarbonilo o el haluro de 1,8-naftalendicarbonilo y los
185.- derivados halogenados de tal ácido, por lo cual uno o más de los átomos de hidrógeno unidos al núcleo arilo son sustituidos por un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro.

Los haluros aromáticos de dicarbonilo pueden ser, por ejemplo, fluoruro de isoftaloilo, cloruro de isoftaloilo, bromuro de isoftaloilo o yoduro de isoftaloilo; cloruro de tereftaloilo, bromuro de o-ftaloilo, los cloruros de difenoilo, los bromuros de naftalendicarbonilo, incluidos los derivados halogenados de los mismos, por ejemplo los cloruros de cloroisoftaloilo.

195.- Al formar derivados de bishaloformiato del fenol dihidrico, puede usarse, en lugar de fosgeno, dibromuro de carbonilo o difluoruro de carbonilo. El haluro particular del grupo de haluro de carbonilo y haloformiato no surte efecto alguno sobre la composición química final del éster, ya que es eliminado en forma de haluro de hidrógeno. Como el fluoruro de hidrógeno es extremadamente corrosivo y los bromuros de carbonilo y yoduros de carbonilo son muy caros en comparación con el correspondiente cloruro de carbonilo, no hay ventaja alguna al usar ningún fluoruro de carbonilo, bromuro de carbonilo o yoduro de carbonilo en lugar del correspondiente cloruro de car-

200.-

205.-



bonilo. Por consiguiente, se prefiere el uso de los cloruros aromáticos de carbonilo y del fosgeno como materiales iniciales para producir los compuestos que contienen grupos de ésteres de carboxilato. Los productos más deseables son aquellos en los cuales los radicales de carboxilato son radicales de ftalato de los cuales el 60% por lo menos son isoftalato, monocloroisoftalato o mezclas de los mismos, siendo el resto tereftalato, monoclorotereftalato o mezclas de ellos.

El método de la invención produce polímeros provistos de propiedades enteramente diferentes de las que tienen los polímeros preparados por procesos anteriores. El polímero de policarbonato de hidroquinona tiene un punto de fusión de 439° - 440° C y puede ser moldeado a 450°C. usando una presión de 1000 libras por pulgada cuadrada para producir objetos como por ejemplo películas, flexibles y tenaces. Ha sido imposible conseguir la viscosidad intrínseca de este polímero, ya que el mismo es insoluble en todos los disolventes corrientes a temperaturas que pueden ser empleadas para medir esta propiedad. El polímero de policarbonato de resorcinol tiene un punto de fusión comprendido entre 212° - 215° C. y puede ser moldeado en objetos delgados y flexibles, como por ejemplo películas. El polímero es soluble en los disolventes corrientes a temperaturas ordinarias y tiene una viscosidad intrínseca de 0.25 que, aunque muy superior a la obtenida en los productos anteriores, es algo inferior al valor mínimo de 0.4, necesario para producir con estos compuestos objetos útiles.

Sin embargo, se ha comprobado según la invención que, si se hace un éster polímero de carbonato empleando cuando menos dos fenoles dihidricos, o si se hace un éster mixto de carbonato y carboxilato partiendo de cuando menos un fenol dihidrico



- usando el método de la invención, los polímeros resultantes son solubles a elevadas temperaturas en muchos disolventes. Estos polímeros tienen una viscosidad intrínseca de cuando menos 0.4 y son fusibles, de modo que pueden ser fácilmente
- 240.- moldeados o elaborados de otro modo en artículos extremadamente útiles, como fibras, películas y objetos moldeados tridimensionales, de gran resistencia. Como son fácilmente moldeables, se cree que su estructura molecular es esencialmente lineal. Pudiera bien ser que algunos de los polímeros
- 245.- producidos por el proceso de la invención tuviesen cadenas ramificadas en su estructura molecular, pero que las mismas no produjesen la estructura de enlace transversal o tridimensional característica de los polímeros insolubles e infusibles.
- 250.- Los materiales más deseables y útiles son los ésteres de fenileno en los cuales cuando menos el 50% de los radicales de fenileno son radicales de p-fenileno, radicales de monocloro-p-fenileno o mezclas de los mismos, siendo todo resto de dichos radicales de fenileno radicales de m-fenileno, ra-
- 255.- dicales monocloro-m-fenileno o mezclas de los mismos. Tales productos tienen viscosidades intrínsecas superiores a las de los polímeros que contienen un más elevado porcentaje de cualquier especie de radicales de m-fenileno, por lo cual los productos fabricados con los primeros tienen propieda-
- 260.- des físicas muy superiores a las de los segundos. Cuando menos un 20 por ciento de los radicales de éster del polímero son radicales de carbonato, siendo todo resto de dichos radicales de éster radicales de isoftalato, radicales de monocloroisoftalato, radicales de tereftalato, radicales de
- 265.- monoclorotereftalato, o mezclas de los mismos. Los productos



7700

- que tienen un más bajo contenido de carbonato tienen un más alto punto de fusión y poseen las características de un polímero de carboxilato, más bien que las de un carbonato. Si se desea mantener el punto de fusión por debajo del necesario para una fácil fabricación mediante moldeo, los radicales de p-fenileno o los radicales de monoclora-p-fenileno son mantenidos a menos del 85% de los radicales totales de fenileno del éster, o bien los radicales de carbonato son limitados a no más del 85% de los radicales totales de éster.
- 270.- En otras palabras, al hacer un éster polímero de carbonato que no contiene grupos de éster de ftalato, preferiblemente ni los radicales de p-fenileno ni los radicales de monoclora-p-fenileno superan el 85% de los radicales totales de fenileno presentes en el carbonato de fenileno. Sin embargo,
- 280.- la suma de ambos puede exceder de esta cantidad, por ejemplo en los copolímeros de carbonato de p-fenileno-monoclora-p-fenileno. Por consiguiente, si se prepara un éster polímero de carbonato partiendo de hidroquinona y de monoclora-hidroquinona para producir un carbonato polímero de p-fenileno-monoclora-p-fenileno, no hay preferiblemente más del 85% de uno y cuando menos el 15% del otro de los dos radicales de fenileno en la molécula. Asimismo, cuando se hace un éster copolímero de carbonato con una de estas dos hidroquinonas y cualquiera o una mezcla de resorcinol y de monoclora-resorcinol, se emplea
- 285.- preferiblemente cuando menos un 15%, pero no más del 50% de radicales de m-fenileno derivados de estos dos resorcinoles en la molécula de polímero, y correspondientemente el 50% cuando menos, pero no más del 85% de radicales de p-fenileno derivados de la hidroquinona o de la monoclora-hidroquinona.
- 290.- Cuando los radicales de éster son cuando menos en un 15%
- 295.-



267700

radicales de ftalato, es decir, cuando los radicales de carbonato no superan el 85% de los radicales totales de éster, entonces cualquiera de los radicales de p-fenileno derivados de hidroquinona y/o de monoclorohidroquinona puede encontrarse en un porcentaje cualquiera desde el 50% hasta la cantidad total de los radicales totales de fenileno.

300.- Cuando en la molécula de resina están presentes radicales de ftalato, cuando menos el 60% de los radicales de ftalato deberán ser radicales de isoftalato, radicales de monocloroisoftalato, o mezclas de los mismos, y el resto podrá ser radicales de tereftalato, radicales de monoclorotereftalato o mezclas de los mismos.

310.- Se vé así claramente que los polímeros de carbonato siguientes son ejemplos de los ésteres de carbonato más útiles y deseables: carbonatos de p-fenileno, carbonato de m-fenileno, carbonatos de p-fenileno-monocloro-p-fenileno, carbonatos de p-fenileno-m-fenileno, carbonatos de p-fenileno-monocloro-m-fenileno, carbonatos de monocloro-p-fenileno y m-fenileno, carbonatos de monocloro-p-fenileno, monocloro-m-fenileno, carbonatos de p-fenileno monocloro-p-fenileno-m-fenileno, carbonatos de p-fenileno-m-fenileno-monocloro-m-fenileno, carbonatos de monocloro-p-fenileno-m-fenileno-monocloro-m-fenileno, carbonatos de p-fenileno-monocloro-p-fenileno-m-fenileno y monocloro-m-fenileno.

320.- Los anteriores ésteres de carbonato pueden tener hasta un 80% de los radicales de éster de carbonato sustituidos por radicales de ftalato, el 60% cuando menos de los cuales son radicales de isoftalato, radicales de monocloroisoftalato, o mezclas de los mismos, siendo el resto de los radicales de ftalato radicales de tereftalato, radicales de monoclorote-

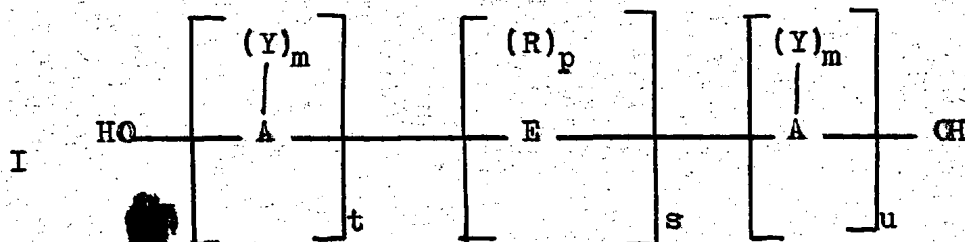
325.-



267400

330.- reftalato o mezclas de los mismos. Son ejemplos de tales ésteres polímeros mixtos de ftalato de carbonato los: polímeros de p-fenileno-monocloro-p-fenileno-carbonato-isoftalato, polímeros de p-fenileno-monocloro-p-fenileno-carbonato-isoftalato-tereftalato, polímeros de p-fenileno-m-fenileno-carbonato-isoftalato, polímeros de p-fenileno-m-fenileno-carbonato-monocloroisoftalato, polímeros de p-fenileno-monocloro-m-fenileno-carbonato-isoftalato y polímeros de monocloro-p-fenileno-m-fenileno-carbonato-isoftalato-tereftalato.

335.- Además de los superpoliésteres descritos anteriormente, que no pueden hacerse por otros procesos conocidos, el proceso de la invención puede ser usado para producir los poliésteres que pueden ser producidos por los procesos conocidos, incluidos los poliésteres de glicoles alifáticos. El proceso es útil también para hacer ésteres polímeros de carbonato de cualquier fenol dihidrico y también los ésteres polímeros mixtos de carbonato y ésteres de carboxilato de fenoles dihidricos en los que el ácido dicarboxílico es un ácido dicarboxílico aromático. Los fenoles dihidricos que pueden ser usados en el proceso de la presente invención tendrán en general la fórmula siguiente:



350.- donde A es un grupo aromático, como por ejemplo fenileno, bifenileno, naftileno, antrileno, etc. E puede ser un grupo alquilenno o alquiledeno como metileno, etileno, propileno, propilideno, isopropilideno, butileno, butilideno, isobutilideno, amileno, isoamileno, amilideno, isoamilideno, etc. Cuando E es un grupo alquilenno o alquilideno, puede consistir también en dos o más grupos alquilenno o alquilideno unidos por un grupo

355.-



267700

- no-alquileno o no-alquilideno, como un enlace aromático, un enlace amino terciario, un enlace de éter, un enlace de carbonilo, un enlace que contenga silicio, o por un enlace que contenga azufre, como un sulfuro, sulfóxido, sulfona, etc. Además, E puede
- 360.- ser un grupo cicloalifático (por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo), un enlace que contenga azufre, como sulfuro, sulfóxido o sulfona; un enlace de éter, un grupo carbonilo; un grupo terciario de nitrógeno, o un enlace que contenga silicio, como silano soloxi. Otros grupos que E puede representar se les ocurrirán a las personas expertas en la materia. R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo monovalente, como alquino (metilo, etilo, propilo, etc.), arilo (fenilo, metilo, etc.), aralquilo (benzilo, etilfenilo, etc.) o cicloalifático (ciclopentilo, ciclohexilo, etc.). Y puede ser un átomo inorgánico como cloro,
- 370.- bromo, flúor, etc.; un grupo inorgánico como el grupo nitro, etc.; un grupo orgánico como el anterior R, o un grupo oxi como OR, siendo sólo necesario que Y sea inerte y no sea afectado por los reactivos y las condiciones de reacción. La letra m es cualquier número entero desde cero (incluido) hasta el número de posiciones en A disponibles para sustitución; p es cualquier número entero desde cero (incluido) hasta el número de posiciones disponibles en E; t es un número entero igual cuando menos a 1, s es 0 o 1, y u es cualquier número entero incluido cero.
- 375.-

- En el compuesto dihidrico de fenol representado por la anterior formula I, cuando está presente más de un sustituyente Y, éstos pueden ser iguales o distintos. Lo mismo vale para el sustituyente R. Cuando s es cero en la Fórmula I y u no es cero, los anillos aromáticos están unidos directamente sin la intervención de ningún alquileno u otro puente y el fenol es completamente
- 380.- aromático. Las posiciones de los grupos hidroxilo y de Y en los
- 385.-

2 E MAY.



- 15 -

267700

residuos nucleares aromáticos A puede ser cambiada en las posiciones orto, meta o para y las agrupaciones pueden ser en una relación de proximidad, asimétrica o simétrica, estando sustituidos dos o más átomos de carbono del anillo del residuo

390.- aromático de hidrocarburo por Y y el grupo hidroxilo.

Constituyen otros ejemplos, además de los ya dados, los fenoles dihidricos en los cuales los hidroxilos fenólicos se encuentran en núcleos separados arilo unidos por un grupo alifático, un grupo sulfóxido, un grupo sulfonilo, un grupo car-

395.- bonilo, oxígeno, nitrógeno terciario, azufre, etc. por ejemplo 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano; 2,4'-dihidroxidi fenilmetano; bis-(2-hidroxifenil)-metano; bis-(4-hidroxifenil)-metano; bis-(4-hidroxi-5-nitrofenil)-metano; y bis-(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)-metano. Los haluros aromáticos de dicarbonilo

400.- pueden tener núcleos arilo separados, o el núcleo arilo sustituido de la misma manera que se ha explicado anteriormente para los fenoles dihidricos, por ejemplo un grupo haluro de carbonilo $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown X \end{matrix}$ donde X es halógeno (como se ha definido anteriormente), que sustituye cada uno de los dos grupos OH de la

405.- fórmula I. Estos sustituyentes no surten efecto alguno en cuanto a la capacidad de los materiales a formar poliésteres y por tanto nuestro proceso es ampliamente aplicable a la formación de ésteres de carbonato y fenoles dihidricos, incluidos los ésteres polímeros mixtos de carbonato y de carboxilato

410.- de fenoles dihidricos en los que los ésteres de carboxilato son ésteres aromáticos de dicarboxilato.

Los disolventes usados en el presente proceso tienen varias funciones. Una, es la de permitir alcanzar una temperatura de cuando menos 250° C., que se necesita para obtener una con-

415.- densación suficiente para producir elevados pesos moleculares



y que al propio tiempo produce una solución homogénea de los ingredientes que tienen una viscosidad suficientemente baja para que la transmisión de calor sea suficientemente alta para impedir un recalentamiento y la descomposición térmica del producto. Sin embargo, estos disolventes desempeñan también una función no identificada, ya que no todos los materiales capaces de disolver los reactivos y el producto polímero y que tienen puntos de ebullición suficientemente elevados son útiles para el proceso de la invención. Por ejemplo, materiales tan íntimamente relacionados como la difenilsulfona, el difenilfosfato, el onitrobifenilo, el óxido de 2,3-benzodifenileno, el 4-bifenilcarbonitrilo y el antraceno, aun siendo buenos disolventes tanto para los materiales iniciales como para los productos de reacción, no pueden sustituir los disolventes particulares usados en el proceso de la invención, ya que no permiten obtener polímeros de condensación lineales de elevado peso molecular aun cuando su punto de ebullición es suficientemente elevado para alcanzar la elevada temperatura requerida. Los materiales como el p-fenilamisol, o el 4-fenoxianisol, y fenilbenzoato son disolventes de algunos de los ésteres polímeros completamente aromáticos, pero no son adecuados para empleo en el proceso de la invención porque los productos hechos en estos disolventes tienen bajos pesos moleculares. Los materiales como el difenilo, óxido de difenilo, o-terfenil-acenafaleno, anisol o clorobenceno no pueden ser usados, ya que no son disolventes de polímeros los productos de elevado peso molecular y elevado punto de fusión. A consecuencia de ello, en cuanto los polímeros se forman, precipitan en forma de materiales de peso molecular muy bajo. Los polímeros que contienen hidrógeno activo, como las aminas, los alcoholes, los fenoles y



los ácidos carboxílicos, y ciertos hidrocarburos, no pueden ser usados porque reaccionan con los materiales iniciales. Muchos otros materiales tienen un punto de ebullición demasiado bajo para permitir alcanzar la temperatura necesaria para producir los materiales de elevado peso molecular obtenibles por el procedimiento de la invención.

La halogenación de bifenilo, óxido de difenilo y naftaleno conduce corrientemente a una mezcla de isómeros. En lo que concierne los disolventes para el proceso de la invención no tiene importancia el que se use el producto halogenado puro o la mezcla de isómero, o incluso una mezcla de los disolventes. Desde un punto de vista práctico, es deseable usar la mezcla de isómeros ya que el punto de fusión de la mezcla es corrientemente más bajo que el punto de fusión de cualquiera de los materiales puros de igual contenido de halógeno. Los mismos son más fácilmente obtenibles en el comercio y su coste es considerablemente inferior al del compuesto puro. Estos isómeros mixtos son indicados corrientemente por su contenido de halógeno, por ejemplo un clorobifenilo al 50% tendrá un contenido de cloro del 50% en peso correspondiente a una mezcla de tetraclorobifenilos. Como son fácilmente obtenibles como productos comercial por un precio razonable y son disolventes excelentes de los poliésteres aromáticos, los óxidos clorados de difenilo y especialmente los bifenilos clorados son usados con preferencia. Ambos estos materiales son obtenibles en forma de mezclas de isómeros con contenidos de cloro de las mezclas correspondientes a derivados mono, di, tri hasta aproximadamente heptacloro.

Todos los disolventes usados en el proceso de la invención tienen puntos de ebullición superiores a 260° C., de



modo que pueden ser usados a presión atmosférica. Sin embargo, el uso de la presión sub-atmosférica o superatmosférica no está excluido. Por ejemplo, puede usarse una presión reducida en las fases finales de la reacción, para asegurar la eliminación de todo el haluro de hidrógeno y una presión superatmosférica puede ser usada durante las fases iniciales para impedir la pérdida de los reactivos iniciales.

En general, es deseable añadir el éster de bishaloformiato, el haluro aromático de dicarbonilo, si tiene que estar presente, y el difenol, al disolvente, a temperatura ambiente, si el disolvente, a temperatura ambiente, si el disolvente está líquido a esta temperatura, o al punto de fusión o cerca de él si el disolvente está sólido a temperatura ambiente. La solución es calentada progresivamente a la temperatura de reacción, cuidándose

regular la velocidad de calentamiento de modo que no haya desarrollo alguno rápido de haluro de hidrógeno que pueda hacer que alguno de los reactivos sean lanzados fuera del recipiente de reacción. Además, como los materiales iniciales serían algo volátiles a la temperatura de reacción, es deseable que la

reacción inicial tenga lugar a una temperatura relativamente baja, formando polímeros de bajo peso molecular que no se pierdan por volatilización desde el recipiente de reacción. Por otra parte, la velocidad del calentamiento no debería ser tan baja que el polímero se forma y precipite en la solución por su

insolubilidad a la temperatura inferior. Sin embargo, la precipitación del material a esta temperatura es una dificultad menor, ya que el precipitado se disuelve fácilmente en cuanto la temperatura aumenta hasta la temperatura de reacción. Considerando como haluros ácidos tanto el éster de bishaloformiato

como los haluros aromáticos de dicarbonilo, la cantidad de cada



- reactivo inicial usada es preferiblemente de hasta el 5% molar, y preferiblemente de hasta un 3% molar de las proporciones molares estequiométricas requeridas para producir una completa esterificación de los grupos reactivos, habiendo por ejemplo
- 510.- de 1 a 1.05, y preferiblemente de 1 a 1.03, de hidroxilos fenólicos por cada grupo de haluro ácido. La concentración de los reactivos debería preferiblemente ser tal que la concentración final del poliéster no sea más del 10 al 15%, en peso, del peso total de la solución. Se ha comprobado, de acuerdo con la invención,
- 515.- que pueden usarse mayores concentraciones, pero que la viscosidad de la solución resultante es tal elevada que tiende a formarse una película en el recipiente de reacción, la cual impide una buena transmisión del calor y se traduce por tanto en alguna descomposición del polímero. En igualdad de condiciones,
- 520.- usando los mismos reactivos y disolventes, se ha comprobado según la invención que se obtienen más elevadas viscosidades intrínsecas removiendo los reactivos.
- Cuando la temperatura de la reacción ha alcanzado 270° C., la reacción ha alcanzado corrientemente un 90% de su desarrollo
- 525.- y ha concluido corrientemente en un 99% después de aproximadamente media hora a la temperatura de reacción, como puede comprobarse fácilmente por el haluro de hidrógeno desarrollado. Con preferencia se usan temperaturas desde 270° C. hasta las temperaturas de reflujo de la solución. Corrientemente, la temperatura está comprendida entre 280° y 330° C. a presión atmosférica. Se emplean los disolventes de más alto punto de ebullición y las más elevadas temperaturas de reacción para los polímeros que son menos solubles, por ejemplo el polímero de isoftalato de carbonato de p-fenileno de un elevado porcentaje
- 530.- de grupos de ésteres de carbonato que tienden a precipitar a
- 535.-

20 MAY.



267700

temperaturas inferiores a unos 300° - 305° C. La continuación de la reacción durante 60 a 120 minutos aumenta algo la viscosidad intrínseca, pero no son corrientemente necesarios períodos de reacción más largos que los dichos para obtener los elevados pesos moleculares deseados. En efecto, en los experimentos en los cuales el período de reacción duró 8 horas, la viscosidad intrínseca no era esencialmente mayor, al final de dicho tiempo, de lo que era al final de dos horas.

Al final del tiempo de reacción, se quita la fuente de calor y se sigue removiendo. Al enfriarse la solución, el polímero empieza a precipitar en el campo de temperatura comprendido entre aproximadamente 150° C y 300° C, según la composición química y el peso molecular del polímero y el disolvente específico. El polímero puede ser separado de la solución enfriada por filtración, aunque normalmente se ha hallado deseable añadir un líquido que no es un disolvente del polímero, pero que es susceptible de mezcla con el disolvente usado en la reacción de condensación y que ayude en la operación de filtración. El diluyente particular no es crítico. Tales materiales pueden ser alcoholés, éteres, hidrocarburos, o cetonas, ejemplos de los cuales se han dado anteriormente, que son fácilmente disponibles y que se eliminan con facilidad, de modo que puede volverse a usar el disolvente de la reacción. El polímero filtrado es lavado corrientemente varias veces con un tal material para quitar todos los últimos indicios del medio de la reacción. Alternativamente, el disolvente de la reacción puede ser eliminado del polímero, por ejemplo, por secado mediante pulverización, o evaporado por destilación, por ejemplo a presión reducida.

Si se desea modificar el peso molecular de los poliésteres lineales producidos según la invención, pueden añadirse en pe-



- queñas cantidades agentes interruptores de cadena, como por ejemplo uno o más fenoles monohídricos o uno o más cloruros ácidos monobásicos, por ejemplo un 0.1 a 1% del correspondiente compuesto difuncional puede ser añadido al propio tiempo que los
- 570.- otros ingredientes durante la reacción de condensación, o una vez que la reacción principal de condensación ha concluido. Ejemplos de los fenoles monohídricos que pueden ser añadidos son el fenol mismo, los cresoles, los xilenoles, los hidrocarburos y los fenoles sustituidos en hidrocarbonoxi, incluidos todos los
- 575.- fenoles en los cuales uno o más de los átomos de hidrógeno unidos al núcleo arilo están sustituidos por un átomo de halógeno. El fenol monohídrico puede ser también un fenol di- e trihídrico en el cual todos los grupos, menos un grupo hidroxilo, han sido esterificados con un ácido, por ejemplo p-hidroxifenilbenzoato.
- 580.- En los casos en los que se desean grupos hidroxilo libres en la cadena del polímero, puede usarse como agente interruptor de cadena un fenol dihídrico, por ejemplo hidroquinona o resorcinol.
- Los haluros ácidos monobásicos que pueden ser usados son los
- 585.- haluros ácidos de la serie aromática como el cloruro de benzilo, incluidos los derivados halogenados del mismo. Aún cuando los haluros ácidos monobásicos de la serie alifática pueden ser usados preferimos no usarlos ya que destruyen la estabilidad a elevada temperatura de los polímeros. Por la misma razón, se prefiere que los ésteres de los fenoles di- y trihídricos sean ésteres
- 590.- ácidos aromáticos monocarboxílicos y que, de estar sustituidos, sea cloro el grupo sustituyente.
- Cuando hay que usar uno o más fenoles dihídricos, o más de un éster de bis-haloforniato o más de un haluro aromático de
- 595.- dicarbonilo, todos los ingredientes pueden ser incorporados de



una vez, o alguno de ellos ser añadidos durante la reacción de condensación, o uno de los fenoles dihidricos puede ser hecho reaccionar con uno de los ésteres de bis-haloformiato para obtener un producto de condensación parcial que se mezcla luego
600.- y se hace correaccionar juntamente con el resto de los reactivos para obtener polímeros lineales del tipo de bloques.

Los pesos moleculares de los polímeros lineales de condensación preparados por el proceso de la invención son extremadamente difíciles de medir debido a la insolubilidad de los polí-
605.- meros en disolventes a temperatura ambiente. Muchos de los disolventes conocidos de los polímeros requieren una elevada temperatura para mantener en solución los polímeros y estos disolventes atacan fácilmente cualquiera de las membranas semipermeables necesarias para determinar el peso molecular por méto-

610.- dos osmóticos. Los métodos de determinación del peso molecular por dispersión de la luz no son tan exactos como los métodos osmóticos debido a la dificultad de realizar mediciones exactas y de interpretar los resultados. Por otra parte, las viscosidades intrínsecas son relativamente fáciles de obtener y consti-

615.- tuyen una medida exacta del grado relativo de polimerización al comparar los polímeros. La viscosidad intrínseca está definida, por ejemplo, en la página 309 del libro de P.J. Flory "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

620.- En general, se ha comprobado que para obtener los productos de colores más claros es deseable excluir el aire del recipiente de la reacción mediante la introducción de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, argón o neón. También, para obtener los productos de más elevada viscosidad intrínseca y de propiedades

625.- óptimas, debería excluirse toda humedad durante las operacio-

25 MAY.



- 23 - 267700

nes de manipulación y de pesado, así como durante la reacción, para impedir la conversión en grupos ácidos de algunos de los grupos de haluro ácido o grupos de cloroformiato. Normalmente, la reacción puede ser ejecutada a presión atmosférica, aunque
630.- puede ser ejecutada a presión subatmosférica o superatmosférica, si así se desea.

En general, la reacción es ejecutada en un recipiente cubierto que puede ser de vidrio, de acero revestido de vidrio u otros materiales resistentes a los haluros de hidrógeno, y que
635.- tampoco reaccionen con los materiales iniciales a la temperatura de reacción usada. Normalmente, el recipiente está equipado con un agitador, una entrada y una salida de gas inerte, así como de un termómetro. El calentamiento puede ser realizado por calentamiento directo con una llama de gas, o indirectamente mediante un agente transmisor de calor, que puede ser
640.- líquido o gaseoso, o mediante electricidad.

Se dan los ejemplos siguientes a título de ilustración.

Procedimientos generales.

Preparación de biscloroformiatos.

645.- 1. Partiendo de hidroquinona.

Se preparó este compuesto usando instrucciones modificadas de R.E. Oester y otro, J. Am. Chem. Soc., 47, 2609 (1925). A una mezcla de 220 gramos (2.0 moles) de hidroquinona y 406 gramos (4.1 moles) de fosgeno en 3.5 litros de éter seco se añadieron a gotas y removiendo, durante un período de dos horas,
650.- 484 gramos (4.0 moles) de N,N-dimetilanilina. Se removió la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante una hora, se dejó reposar por la noche y se filtró. El producto de filtración fué evaporado hasta obtener un barro en el vacío para obtener el biscloroformiato crudo. Aun cuando el biscloroformiato
655.-



puede ser recristalizado en benceno o éter de petróleo, se halló preferible destilar cuando menos dos veces en el vacío el producto bruto. En una preparación, se obtuvieron 207 gramos (rendimiento 44%) de bis(cloroformiato) de p-fenileno redestilado, de punto de ebullición 189° C a 89 mm y punto de fusión 99 - 101° C. Generalmente, se obtienen rendimientos del 40 - 50%.

2. Partiendo de resorcinol.

Se realizó la fosgenación de resorcinol siguiendo las instrucciones anteriores pero empleando resorcinol en lugar de hidroquinona, obteniendo rendimientos del 45 - 51% de bis (cloroformiato) de m-fenileno redestilado, de punto de ebullición 128° a 4 mm y punto de fusión 44- 45° c.

3. Partiendo de clorohidroquinona.

Se forgenó monoclorohidroquinona siguiendo las instrucciones anteriores. El producto en bruto fué destilado tres veces en el vacío obteniendo bis-(cloroformiato)de monocloro-p-fenileno, de punto de ebullición 95-105° C a 0.3 mm y punto de fusión 52 - 57° C.

4. Partiendo de 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano.

Se empleó un procedimiento modificado. A una solución de fosgeno en exceso (2.1 moles) en tolueno (3litros) se añadió una solución de 2,2-(4-hidroxifenil) propano (1 mol) en dioxano (250 ml). Se añadió progresivamente la cantidad estequiométrica de N,N'-dimetilanilina (2.0 moles) y se preparó la mezcla de reacción esencialmente como se ha descrito anteriormente. El biscloroformiato redestilado de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano hirvió a 171° C a 0.5 mm y se fundió a 93 - 96° C. El rendimiento obtenido fué del 61%.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un copolicarbonato

26 MAY.



267700

ordenado que contenía unidades de m-fenileno y p-fenileno que se alternaban.

690.- Se puso en una botella de reacción enjuagada con gas nitrógeno seco una mezcla de 1.10 gramos (0.010 moles) de hidroquinona, 2.35 gramos (0.010 moles) de bis(cloroformiato)de m-fenileno y 30.0 gramos de triclorobifenilos mixtos redestilados. Se removió esta mezcla aumentando gradualmente la temperatura.

695.- A los 4 minutos, la solución clara se encontraba a 240° C y empezaba el desarrollo de HCl gaseoso. Después de refluir la mezcla de reacción durante 20 minutos a 332 - 335° C, se añadió una cantidad adicional de 0.10 gramos de hidroquinona. Se continuó el calentamiento durante 22 minutos en condiciones de reflujo a 332 - 335° C; al final de este tiempo, se dejó enfriar la solución viscosa y homogénea. El polímero precipitó en forma de sólido blanco a 180° C. Cuando la reacción se había enfriado a temperatura ambiente, se añadió acetona (500 ml) a la mezcla que se removió y filtró. Se lavó tres veces el polímero con porciones de 500 ml de acetona caliente, se filtró y se secó. Se obtuvieron 2.0 gramos, rendimiento 64% de poli-(carbona-

700.- to de p-fenileno, m-fenileno) blanco. Este polímero se fundió a 297 - 308° C y tenía una viscosidad intrínseca de 0.68 en 2,4,6-triclorofenol a 75° C. Unas muestras, prensadas entre hojas de aluminio a 325 - 350° C y a una presión de 3000 libras por pulgada cuadrada, produjeron unas películas tenaces transparentes y flexibles al ser remojadas en agua. Las películas calientes que se dejaron enfriar lentamente al aire, se pusieron ligeramente opacas, lo que indicaba cristalización, pero siguieron conservando su tenacidad y flexibilidad.

710.- Una preparación similar, pero en la cual se usaron 5.50 gramos de hidroquinona (0.05 moles) y 12.10 gramos de bis-(clo-



267700

roformiato) de m-fenileno (0.052 moles) y 70 gramos de triclorobifenilos mixtos y se omitió la segunda adición de hidroquinona proporcionó un rendimiento del 88% de polímero de un punto de fusión de 273 - 278° C y de una viscosidad intrínseca de 0.40 en 720.- 2,4,6-triclorofenol a 150° C, que se traduce en un valor de 0.55 a 75° C. Así, el punto de fusión exacto de este copolímero resulta ser una función del peso molecular.

Cuando se hicieron intentos de preparar este mismo polímero por el método alternativo de hacer reaccionar resorcinol con 725.- bis(cloroformiato) de p-fenileno usando como disolvente monoclorobifenilo o triclorobifenilo, el polímero adquirió enlaces transversales durante la preparación y la mezcla de la reacción se transformó en gel.

Ejemplo 2

730.- Pueden prepararse carbonatos copolímeros casuales partiendo de mezclas de difenoles y/o mezclas de biscloroformiatos.

Los tres primeros polímeros mencionados en la Tabla I fueron preparados partiendo de hidroquinona y de las cantidades que se indican de bis(cloroformiatos) de m-fenileno y p-fenileno. Estas 735.- reacciones fueron ejecutadas en triclorobifenilos mixtos a 300° - 340° C durante 30 - 120 minutos siguiendo el procedimiento general indicado en el Ejemplo 1. La cantidad de disolvente usada fué suficiente para producir soluciones que eran polímero en un 10% en peso aproximadamente. Estos polímeros fueron moldeados 740.- por encima de sus correspondientes puntos de fusión obteniendo películas tenaces y flexibles.

Con fines de comparación, el polímero del Ejemplo 1 está indicado como cuarto polímero en la lista de la Tabla I.



MAY 28

267790

745.-

TABLA I

Policarbonatos

Reactivos ^a	Moles	p-fenileno / m-fenileno	P.F.	sg.	[<u>η</u>] ^b	Observaciones
H	0.0200	85/15	401 -		- ^b	Moldeado a 405° C. y a una presión de 500 l.p.c.; película tenaz, flexible y opaca.
H ⁺	0.0140		405			
R ⁺	0.0060					
750.-						
H	0.0518	70/30	297 -		0.43 ^c	Moldeado a 375 -385° C. y a una presión de 3000 l.p.c.; película tenaz, transparente y flexible.
H ⁺	0.0203		304			
R ⁺	0.0312					
755.-						
H	0.0514	60/40	265 -		0.42 ^d	Moldeados a 325° C./2000 l.p.c.; película flexible y transparente.
H ⁺	0.0106		272			
R ⁺	0.0408					
760.-						
H	0.0100	50/50	297 -		0.68 ^d	Moldeado a 325 - 350° C./3000 l.p.c.; película tenaz, flexible y transparente.
R ⁺	0.0100		308			

^aH = Hidroquinona; R = resorcinol; H⁺ = bis(cloroformiato) de p-fenileno; R⁺ = bis(cloroformiato) de m-fenileno.

^b Insoluble en 2,4,6-triclorofenol y en ácido tricloroacético en reflujo.

^c Medido en 2,4,6-triclorofenol a 150° C y traducido al valor de 75° C.

^d Medido en 2,4,6-triclorofenol a 75° C.

^e Todas las películas remojadas en agua después del moldeado.



267700

Ejemplo 3

765.- Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero de carbonato de cloro-p-fenileno y carbonato de p-fenileno mediante reacción de clorohidroquinona y de bis(cloroformiato) de p-fenileno.

Se removió y calentó una mezcla de 1.45 gramos (0.01 moles) de clorohidroquinona, 2.35 gramos (0.01 moles) de bis(cloroformiato) de p-fenileno y 30.0 gramos de triclorobifenilo mixto destilado. Se formó a 150° C una solución clara y homogénea. El desarrollo de HCl empezó a unos 240° C. Se calentó la mezcla de reacción durante 20 minutos de 24 a 330° C. y se mantuvo a 330 -

775.- 333° C durante 32 minutos. Se dejó enfriar la solución viscosa resultante, precipitando el polímero a 200° C. Se lavó dos veces el polímero con un litro de acetona, se filtró y se secó obteniendo 2.5 gramos (rendimiento 81%) de carbonato de poli-(cloro-p-fenileno, p-fenileno). Este polímero se fundió a 304° - 312° y re-

780.- veló una viscosidad intrínseca de 0.70 en 2,4,6-triclorofenol a 75° C. Se obtuvieron películas transparentes y flexibles de este polímero moldeando el polvo entre hojas de aluminio a 390° C y a una presión de 1000 libras por pulgada cuadrada.

Ejemplo 4.

785.- Se sintetizó de la siguiente manera un copolímero preparado partiendo de hidroquinona y de bis(cloroformiato) de monocloro-p-fenileno. Se removió y calentó una mezcla de 2.20 gramos (0.02 moles) de hidroquinona, 5.40 (0.020 moles) de bis-(Cloroformiato) de cloro-p-fenileno y 55 gramos de monoclorobifenilo. La reacción

790.- empezó a unos 234° C. como demostró el desarrollo de HCl. Se prolongó la polimerización durante 145 minutos a 273 - 276° C. Se enfrió la mezcla de reacción para que el polímero pudiera precipitar a 204° C. Este fue purificado mediante lavado con acetona, obte-



niéndose carbonato de poli-(cloro-p-fenileno, fenileno) en forma de polvo blanco. Una muestra de este copolímero fundió a 347° - 358° C. Moldeado, produjo una película transparente, incolora y flexible a 350° C y a una presión de 2000 l.p.c.

- 795.- Las aminas terciarias como la piridina y la quinolina pueden ser usadas ventajosamente para catalizar estas reacciones. Así, cuando el polímero anterior se hizo haciendo reaccionar una mezcla de 2.20 gramos (0.02 moles) de hidroquinona, 5.40 gramos (0.02 moles) de bis(cloroformiato) de cloro-p-fenileno, 55 gramos de triclوروبifenilo y 0.52 gramos (0.004 moles) de quinolina como catalizador, la policondensación y el desarrollo de HCl empezaron a 90° C, en lugar de 234° C como la reacción no catalizada. Se prolongó la reacción durante 92 minutos a 260° - 263° C y el polímero fué aislado de la manera indicada anteriormente.
- 805.- Se obtuvieron 5,74 gramos (93.5%) de carbonato de poli-(cloro-p-fenileno, fenileno), que se moldeó en películas flexibles.

Ejemplo 5

Este ejemplo demuestra que nuestro proceso puede ser usado para hacer policarbonatos partiendo de bisfenoles como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

- 810.- Se removió y calentó una mezcla de 17.65 gramos (0.050 moles) del bis-cloroformiato de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 11.50 gramos (0.05 moles) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 100.0 gramos demonoclorobifenilo destilado. Incluso a 260° C, el desarrollo de HCl era muy lento, de modo que la policondensación necesitó ser catalizada. A 275° C, después de 20 minutos de calentamiento, se añadió un total de 0.30 gramos (0.0038 moles) de piridina. Se presentó, al producirse la condensación, un inmediato y copioso desarrollo de HCl. Se dejó continuar la
- 815.-
- 820.-



reacción durante 65 minutos a 278° - 288° C. Se enfrió a temperatura ambiente la solución viscosa resultante y se vertió en 2 litros de metanol para precipitar el polímero. Se filtró y lavó el polímero con otros 2 litros de metanol, se filtró y se-
825.- có obteniendo 25.0 gramos rendimiento 98.5% de un carbonato polímero blanco de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano. Muestras de este policarbonato fueron moldeadas en películas incoloras y flexibles a 270° C.

Ejemplo 6

830.- A temperaturas superiores a unos 290° C, la condensación directa del biscloroformiato de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con difenoles no requiere catalizadores. Así, no se necesitaría usar un catalizador en el Ejemplo 5 si la reacción hubiera sido ejecutada a una temperatura superior a 290° C. La preparación

835.- del carbonato copolímero obtenido partiendo de hidroquinona y 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano está ilustrada a continuación.

Se calentó y removió una mezcla de 1.10 gramos (0.01 mol) de hidroquinona, 3.54 gramos (0.01 mol) del biscloroformiato de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 15.0 gramos de éter de dicloro-
840.- rofenilo mixto. A 305° C, la reacción empezó, como demostró el desarrollo de HCl. Se prolongó la polimerización durante 17 minutos a 325° - 327° C para obtener una solución viscosa y homogénea de polímero. Al enfriar, el polímero precipitó a 70° C.

Se lavó tres veces el polímero con porciones de 1 litro de acetona, se filtró y secó obteniendo 2.6 gramos (rendimiento 66%)
845.- de un policarbonato de color blanco a tpstado. Este polímero, que es un polímero de co-carbonato de bloques de hidroquinona y de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, se fundía a 236° - 251° C y

revelaba una viscosidad intrínseca de 0.44 en 2,4,6-triclorofenol a 75° C. Se moldearon a 350° C, entre hojas de aluminio, pe-
850.-

267700



lículas flexibles de este polímero.

Ejemplo 7

- Este ejemplo ilustra la preparación de copolímeros de poli-(carbonato de p-fenileno-isoftalato). Una pluralidad de tales
- 855.- copolímeros está indicada en la Tabla II. Todos estos polímeros fueron preparados partiendo de una mezcla de hidroquinona, bis (cloroformiato) de p-fenileno y cloruro de isoftalato en trichlorobifenilos mixtos calientes como disolvente. Las condiciones normales de policondensación fueron 30-60 minutos a 320° - 330°
- 860.- C. Todos los polímeros fueron purificados mediante lavado con acetona. La Tabla II comprende los puntos de fusión de los polímeros, sus viscosidades intrínsecas y al comportamiento de las películas moldeadas. En general, es necesaria para la formación de películas moldeadas flexibles y tenaces una viscosidad intrín-
- 865.- seca en las proximidades de 0.40 i más. Casi todas las películas de polímero cristalizaron y se pusieron con nubes u opacas cuando se dejaron enfriar lentamente al aire las películas moldeadas calientes. El polímero menos cristalino de la Tabla II es la composición que corresponde a una proporción de 35 grupos de carbonato por 65 grupos de ésteres de isoftalato. Este polímero
- 870.- formó películas claras, transparentes y amorfas tanto que la película caliente hubiese sido remojada o dejada enfriar lentamente al aire.

- Los copolímeros de la Tabla II fueron preparados por procedimiento en una sola fase o en dos fases. En el proceso de una
- 875.- sola fase, los tres reactivos son todos ellos mezclados inicialmente con el disolvente y la policondensación es ejecutada calentando la mezcla para obtener un copolímero casual. En el proceso en dos fases, la hidroquinona y el cloruro de isoftalato son
- 880.- hechos reaccionar primero para formar bloques de poli-(isofa-



lato de p-fenileno), que se condensa luego con bis(cloroformiato) de p-fenileno que se añade a continuación. En la Tabla, los moles del reactivo de segunda fase, H', están indicados con un asterisco (*) siempre que se usó tal procedimiento en dos fases.

885.-

Se darán las instrucciones para la preparación del último polímero de la Tabla II, con fines de ilustración del método.

Se puso en un gran tubo (de un diámetro de 2.5 pulgadas por 11 pulgadas de longitud), que se enjuagó con N₂ gaseoso seco,

890.- una mezcla de 11.20 gramos de hidroquinona (0.102 moles), 16.24 gramos (0.0800 moles) de cloruro de isoftalato y 200 gramos de triclorobifenilos mixtos destilados, de punto de ebullición 133.5 - 152° C. a 0.7mm. Se removió y calentó a 170° C. esta

mezcla, obteniéndose una solución homogénea acompañada de desarrollo de HCl. Se hizo refluir la reacción a 338° C durante 5 minutos y se dejó enfriar a 290° C. Entonces, se añadió bis-

895.- (cloroformiato) de p-fenileno (4.70 gramos, 0.020 moles) y se reanudó el calentamiento. La reacción resultante fue hecha refluir durante 33 minutos a 338° C para obtener una solución vis-

900.- cosa de polímero que se dejó enfriar. A 255° C. el polímero precipitó en forma de pasta. Una vez enfriado a temperatura ambiente, se añadieron 2 litros de acetona y se removió la mezcla, se dejó sedimentar y se decantó la acetona. Se lavó dos veces más el polímero con 2 litros de acetona fresca, se filtró y se secó.

905.- Se obtuvieron 24.0 gramos (rendimiento 96.5%) de polvo blanco y fluido. Este poli(carbonato de p-fenileno-softalato) fundió a 333 - 344° C. y reveló una viscosidad intrínseca de 0.57 en 2,4,6 triclorofenol a 75° C.



TABLA II
Esteres de policarbonato

910.-	Reactivos a	Moles	Carbonato isoftalato	Fases de reacción		P.F., ec.	[η] ^b	Observaciones
915.-	H	0.0510	80/20	1	374	-	- ^c	Moldeado a 415° C; película tenaz y flexible al ser remojada.
	H'	0.040			377			
	I	0.0150						
920.-	H	0.0510	70/30	2	372	-	0.47 ^d	Moldeado a 420° C/4000 l.p.c.; película flexible y transparente al ser remojada.
	H'	0.0350*			377			
	I	0.0150						
925.-	H	0.040	50/50	1	306	-	0.53	Moldeado a 375° C. y 500 l.p.c.; película opaca y flexible al ser remojada.
	H'	0.020			325			
	I	0.020						
930.-	H	0.102	50/50	2	310	-	0.51	Moldeado a 385-415° C.; película tenaz y flexible al ser remojada.
	H'	0.050*			324			
	I	0.050						
935.-	H	0.102	35/65	2	316	-	0.42	Moldeado a 400° C.; película tenaz, flexible y transparente tanto después de remojarse como después de enfriarse al aire.
	H'	0.035*			322			
	I	0.065						
935.-	H	0.0510	30/70	1	304	-	0.40	Moldeado a 350° C.; película flexible y transparente al ser remojada.
	H'	0.0150			328			
	I	0.0350						
935.-	H	0.102	20/80	2	333	-	0.57	Moldeado a 350° C.; película tenaz, flexible y transparente al ser remojada.
	H'	0.0200*			344			
	I	0.0800						

^aH = hidrogüinona; H' = bis(cloroformiato) de p-fenileno; I = cloruro de isoftalato.
^b medio en 2,4,6-triclorofenol a 75° C.
^c insoluble en 2,4,6-triclorofenol a 150° C.
^d determinado en 2,4,6-triclorofenol a 150° C y traducido al valor de 75° C.

267700

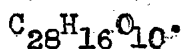
26 MAY. 1941



267700

Se prensó una muestra a 350° C y 1000 l.p.c. haciendo seguir un remojo, obteniéndose una película transparente, tenaz y flexible. Esta película tenía una resistencia a la tracción de 10,520 l.p.c. y un alargamiento del 37%.

940.- Estos copolímeros de carbonato-isoftalatos tenían un análisis elemental que correspondía a la estructura prevista. Así, el tercer copolímero de la Tabla II, que contiene un 50% molar de grupos de carbonato y de isoftalato, tiene la fórmula empírica



945.- Cálculado : C, 65.63; H, 3.15

Hallado : C, 65.1 ; H, 3.25

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra que puede usarse un cloruro de isoftaloilo clorado, para preparar nuestros copolímeros.

950.- Se removió y calentó progresivamente una mezcla de 5.60 gramos (0.0510 moles) de hidroquinona, 5.88 gramos (0.0250 moles) de bis(cloroformiato) de p-fenileno, 5.95 gramos (0.250 moles de cloruro de 5-cloroisoftaloilo y 100.0 gramos de monoclorobifenilo mixto destilado. Después de 5 minutos de calentamiento, la tem-

955.- peratura de la reacción era de 200° C. verificándose un rápido desarrollo de HCl. Se hizo refluir la solución a 283° C. durante 26 minutos y se añadieron 0.10 gramos de hidroquinona, lo que hacía un total de 5.70 gramos o 0.0518 moles. Se hizo refluir la mezcla de reacción durante otros 40 minutos a 283 - 285° C. ob-

960.- teniendo una solución clara y viscosa. Se dejó enfriar, precipitando el polímero en forma de sólido blanco a 190° C. Se lavó el polímero con tres porciones de un litro de acetona, se filtró y se secó. Se obtuvo polímero de carbonato de p-fenileno-5-cloroisof-

965.- talato en forma de polvo blanco. Este polímero fundió a 271 - 301° C. y tenía una viscosidad intrínseca de 0.62 en 2,4,6-triclorofe-

26 MAY.

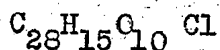


- 35 -

267700

970.- nol a 75° C. Se prensó una muestra a 340° C. y 1000 l.p.c., re-
mojándose a continuación en agua para obtener una película te-
naz, transparente y flexible.

Se analizó el cloro de este polímero y el resultado confir-
970.- mó la fórmula empírica siguiente:



Calculado : Cl, 6,5; hallado, Cl, 7.1

Ejemplo 9

975.- Se preparó una pluralidad de ésteres de policarbonato que
contenían mezclas de grupos de carbonato de m-fenileno, p-feni-
leno, isoftalato y tereftalato en distintas combinaciones. Estos
polímeros están indicados en la Tabla III.

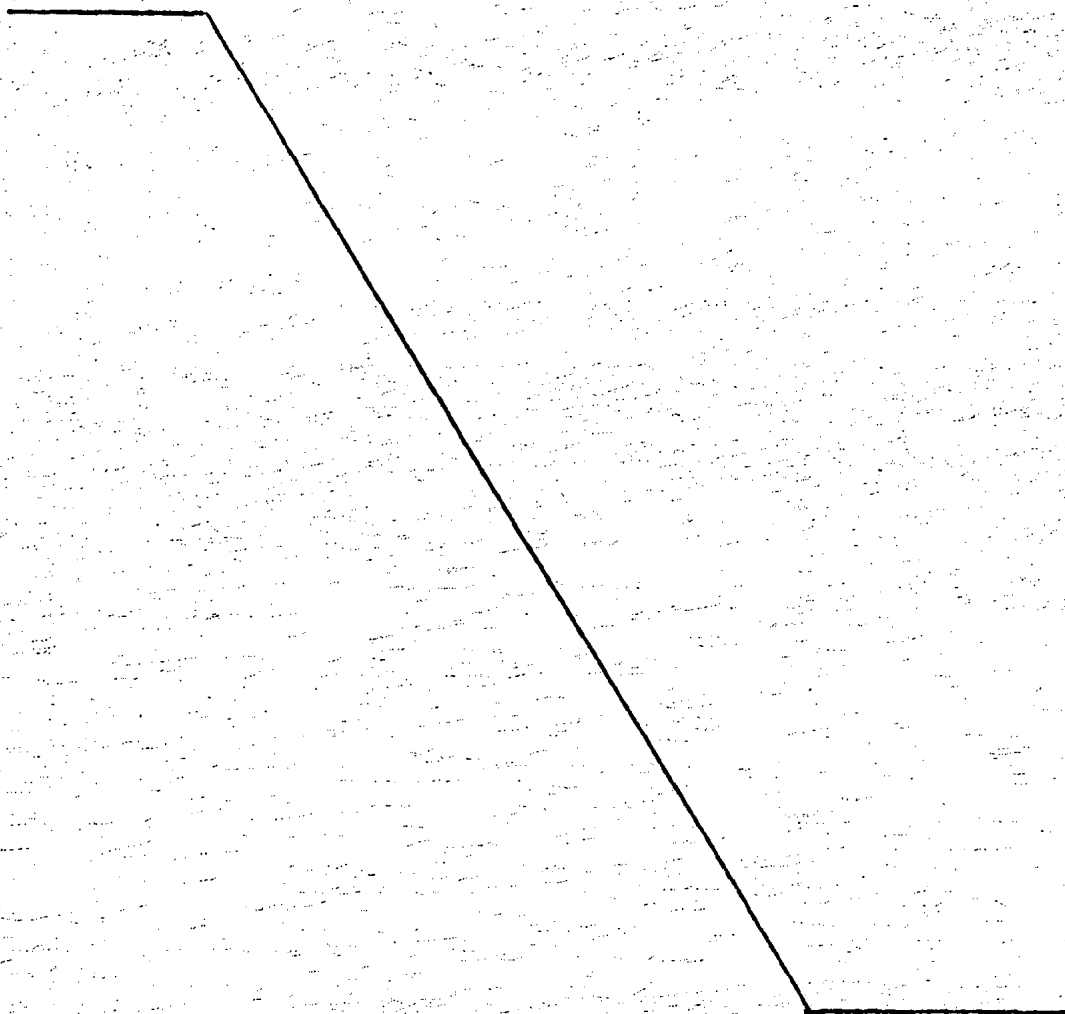
980.- Estos polímeros pueden ser preparados en una o dos fases,
como se indica en la Tabla; los ingredientes que llevan un aste-
risko (*) fueron añadidos durante la segunda fase de condensa-
ción. Todos los polímeros de la Tabla fueron moldeados en peli-
culas flexibles. Estas reacciones fueron ejecutadas en tricloro-
bifenilo mixto como disolvente empleando una cantidad de disol-
vente suficiente para constituir una solución de un 10% en peso
985.- de polímero. Las condiciones de reacción eran generalmente 30 -
60 minutos a 320 - 330° C. La descripción siguiente ilustrará
la preparación en dos fases del último copolímero que se hizo
partiendo de la condensación de cinco reactivos.

990.- Se removió y calentó una mezcla de 3.30 gramos (0.030 mo-
les) de hidroquinona, 1.10 gramos (0.010 moles) de resorcinol;
4.06 gramos (0.02 moles) de cloruro de isoftaloilo, 2.03 gramos
(0.01 moles) de cloruro de tereftaloilo y 120.0 gramos de tricloro-
robifenilo destilado. La temperatura aumentó gradualmente, du-
rante 9 minutos, de 28° a 330° C. Entonces, se añadieron 2.35
995.- gramos (0.010 moles) de bis(cloroformiato) de m-fenileno para

267700



completar la polimerización. Se calentó la mezcla de reacción durante 33 minutos a 350 - 340° C., obteniendo una solución viscosa de polímero. Al enfriar, el polímero precipitó a 150° C. El polímero fué lavado dos veces con 2 litros de acetona, filtrado 1.000.- y secado, obteniéndose 8.6 gramos (rendimiento 87%) de polvo blanco flúido. Este copolímero de policarbonato de (p-fenileno) m-fenileno - isoftalato-tereftalato fundió a 235 - 263° C y tenía una viscosidad intrínseca de 0.49 en 2,4,6-triclorofenol a 75° C. Por moldeo del polvo a 345° C y a una presión de 1000 1.005.-1.p.c., seguido de remojado, se obtuvieron películas tenaces, transparentes y flexibles de este polímero.





6 MAY. 1957

Esteres de policarbonato

TABLA III

Reactivos ^a	Molest	Fases de reacción	P. f., %C.	b	Observaciones
1.010.0 H R' I	0.0510 0.010 0.040	1	518.522	0.45	Moldeado a 400° C./500 l.p.c.; película de flexibilidad límite.
1.015 267700 H R I H'	0.030* 0.010 0.030 0.010*	2	227.240	0.45	Moldeado a 590° C./1000 l.p.c. película tenaz, transparente y flexible una vez remojada.
1.020.- H H' R' I	0.040 0.010 0.010 0.020	1	252.244	0.42	Moldeado a 390° c./1000 l.p.c.; película tenaz, transparente y flexible una vez remojada.
1.025.- H R R' I T	0.030 0.010 0.010* 0.020 0.010	2	235.263	0.49	Moldeado a 545° C./1000 l.p.c.; película tenaz, transparente y flexible una vez remojada.

^a H = hidroquinona; R = resorcinol; H' = bis(cloroformiato) de p-fenileno.

R' = bis(cloroformiato) de m-fenileno; I = cloruro de isoftalato;

T = cloruro de tereftalato.

^b medido en 2,4,6-triclorofenol a 75° C.

37



267700

1.030.- Ejemplo comparativo

Este Ejemplo ilustra que la fosgenación directa de una mezcla de hidroquinona y de resorcinol en piridina produce copolímeros frágiles de bajo peso molecular de un tipo distinto del correspondiente carbonato polímero de p-fenileno m-fenileno

1.035.- preparado por el proceso de la invención.

Una solución de 11.0 gramos (0.1 moles) de hidroquinona y 11.0 gramos (0.1 moles) de resorcinol en 400 ml de piridina fué hecha reaccionar con aproximadamente 0.20 moles de fosgeno gaseoso a 58 - 67° C. durante un período de 59 minutos. Se hizo

1.040.- precipitar el polímero resultante añadiendo acetona, se filtró y se lavó con metanol hasta que estuvo libre de piridina. Moldeado a 300° C. y 5000 l.p.c., el polímero formó una película tostada muy frágil llena de burbujas indicadoras de descomposición. Un tal polímero no hubiera tenido utilidad alguna. Este

1.045.- producto debería ser comparado con el producto del Ejemplo 1, que es el producto correspondiente producido por el proceso de la invención.

Los policarbonatos de la presente invención son adecuados para una gran variedad de uso. Como composiciones de revesti-

1.050.- miento, pueden ser aplicados en capa sobre soportes metálicos o no metálicos por rociado en estado de fusión, por colada en estado de fusión o por colada en estado de disolución en un disolvente, por ejemplo en uno de los disolventes en los que se hacen, y después evaporando el disolvente a una temperatura ele-

1.055.- vada y a una presión reducida. La solución caliente de disolvente puede ser impelida a presión a través de una hilera en una torre de secado calentada, mantenida preferiblemente a presión reducida, para formar filamentos y fibras, o el polímero derretido puede ser impelido a presión a través de hileras si-

1.060.- guiendo técnicas bien conocidas para formar filamentos y fibras.



- En ambos casos, el filamento formado puede ser estirado en frío para orientar estructuralmente el polímero en la dirección del eje de las fibras para aumentar la resistencia a la tracción. Las fibras así formadas pueden ser elaboradas en hilos o usadas
- 1.065.- para formar esteras de fibras. Alternativamente, los polímeros pueden ser colados partiendo de la solución o de la fusión del polímero, extrusos a través de una matriz o elaborados de otro modo en hoja para formar una película continua del polímero. Estas películas pueden ser orientadas por estiramiento en frío
 - 1.070.- en una o ambas sus dimensiones mayores para orientar las moléculas de polímero en el plano de la película. Para obtener las mejores propiedades, es conveniente formar una película equilibrada orientándola en ambas direcciones. Queda entendido que el estiramiento en frío de la película o de las fibras im-
 - 1.075.- plica algún estiramiento y/o laminado de la película a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero. Preferiblemente, el estiramiento en frío es hecho por encima de la temperatura de transición de segundo orden del polímero. El grado de estiramiento y/o laminación es corrientemente suficiente para
 - 1.080.- aumentar las dimensiones hasta cuando menos el doble de la longitud primitiva en el caso de fibras, y hasta dos veces el área de superficie del plano en el caso de la película. Algunos de nuestros polímeros son más altamente cristalinos que otros, como
 - 1.085.- indica el hecho de que cuando son moldeados en caliente y a presión y se dejan enfriar lentamente, son translúcidos u opacos. Si, en lugar de dejar enfriar lentamente estos objetos, se enfrían rápidamente, por ejemplo remojándolos en agua fría o en un chorro de aire frío, el producto resulta entonces transparente y amorfo. Si este material amorfo es calentado por encima de
 - 1.090.- su punto de transición de segundo orden, pero por debajo de su



punto de ablandamiento, el estado amorfo es inestable y la película se cristaliza. Sin embargo, en contraste con el estado cristalino obtenido enfriado lentamente la película a partir de la temperatura de moldeo, la película queda clara y flexible.

- 1.095.- El efecto de esta cristalización es el de hacer que aumente la densidad del polímero y disminuyan las dimensiones físicas efectivas. Este mismo efecto se notaría si el polímero fuera extruso en forma de tubo y remojado. Este encogimiento del material altamente cristalino puede ser utilizado ventajosamente,
- 1.100.- por ejemplo, en la preparación de conductores aislados, como por ejemplo el ilustrado en la figura 1. En este caso, la película es arrollada alrededor del conductor eléctrico 1 en forma de cinta espiral con los bordes adyacentes en contacto o superpuestos para producir la capa aislante 2. En el caso de un tubo,
- 1.105.- el tubo es calzado sobre el conductor eléctrico 1 para obtener la capa aislante 2. En ambos casos, la película o tubo es aplicada estrechamente por contracción sobre el conductor eléctrico 1 calentando la capa aislante 2 hasta una temperatura comprendida entre 200° - 350° C., pero preferiblemente a 275° - 350° C.
- 1.110.- sin olvidar que la temperatura deberá ser inferior al punto de ablandamiento del polímero. En el caso de polímeros de puntos de fusión inferiores a 350° , tienen que usarse temperaturas inferiores a sus puntos de fusión. Otros usos de las películas y tejidos o esteras hechos con las fibras comprender una gran variedad de aplicaciones eléctricas; es decir, como dieléctrico, por ejemplo como dieléctrico en capacitores, como aislamientos de ranuras en motores, como aislamiento primario de alambres resistentes al calor, como cinta eléctrica sensible a la presión, como cinta aisladora de mica hendida, por ejemplo hoja de
- 1.120.- mica laminada entre películas, pequeños condensadores, hoja me-



tálica laminada sobre película o película con un revestimiento metálico adherido, alambre eléctrico resistente a la intemperie, por ejemplo un conductor revestido de película con una capa de asfalto a modo de envoltura de conductos sumergidos para aisla-

1.125.- miento de las corrientes de fondo, como aislamiento primario y secundario en la construcción de transformadores, como dieléctrico en estructuras electroluminiscentes, y así seguido. Pueden ser usados para la laminación o la adherencia de superficies metálicas a ellos, entre sí o a una superficie igual.

1.130.- NOTA.-

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

- 1.º.- Procedimiento para la obtención de un éster polímero
- 1.135.- aromático fusible esencialmente lineal, que comprende la reacción de un fenol dihidrico con un cloruro ácido, por ejemplo un bis-haloformiato de un fenol dihidrico o un cloruro de carbonilo, caracterizado por calentarse la mezcla de reacción disuelta en benzofenona, m-terfenilo, bifenilo clorado, bifemilo bromado,
- 1.140.- óxido de difenilo clorado, óxido de difenilo bromado, onaftaleno clorado, naftaleno bromado o mezclas de ellos, a una temperatura comprendida entre 270° C. hasta la temperatura de reflujo de la solución, hasta que cesa esencialmente la evolución de haluro de hidrógeno, y separarse después, al enfriarse, el
- 1.145.- polímero sólido de la mezcla de reacción.

2.º.- Procedimiento según el punto 1.º, caracterizado por hacerse reaccionar un bis-haloformiato de un fenol dihidrico con un fenol dihidrico.

26 MAY



267700

- 3^a.-- Procedimiento según los puntos 1^a a 2^a, caracteriza-
1.150.-- do por hacerse reaccionar un dihidroxi-benceno con el bis-halo-
formiato de un dihidroxi-benceno.
- 4^a.-- Procedimiento según el punto 3^a, caracterizado por
hacerse reaccionar hidroquinona con el bis-cloroformiato de
hidroquinona.
- 1.155.-- 5^a.-- Procedimiento según el punto 3^a, caracterizado por
hacerse reaccionar resorcinol con el bis-cloroformiato de
resorcinol.
- 6^a.-- Procedimiento según el punto 3^a, caracterizado por
hacerse reaccionar catecol con el bis-cloroformiato de hidro-
1.160.-- quinona o resorcinol.
- 7^a.-- Procedimiento según el punto 3^a, caracterizado por
hacerse reaccionar hidroquinona con bis-cloroformiato de m--
fenileno.
- 8^a.-- Procedimiento según el punto 3^a, caracterizado por
1.165.-- hacerse reaccionar hidroquinona con (1) bis-cloroformiato de
p-fenileno y (2) cuando menos un 15% molar de bis-cloroform-
miato de m-fenileno referido a los moles de (1) y (2) presen-
tes.
- 9^a.-- Procedimiento según los puntos 1^a ó 2^a, caracteriza-
1.170.-- do por hacerse reaccionar la hidroquinona con (1) bis-Cloro-
formiato de p-fenileno y (2) un 15 a 80% molar de cloruro de
isoftaloilo referido a los moles de (1) y (2) presentes.
- 10^a.-- Procedimiento según el punto 3^a, caracterizado por
hacerse reaccionar hidroquinona con bis-cloroformiato de m-
1.175.-- fenileno.
- 11^a.-- Procedimiento según el punto 3^a, caracterizado por
hacerse reaccionar hidroquinona con (1) bis-cloroformiato de
p-fenileno y (2) cuando menos un 15% molar de bis-cloroformiato

267700

6 MAY. 1961



de m-fenileno referido a los moles de (1) y (2) empleados.

1.180.- 12º.- Procedimiento según el punto 6º, caracterizado por emplearse bis-cloroformiato de p-fenileno.

13º.- Procedimiento según el punto 6º, caracterizado por emplearse bis-cloroformiato de m-fenileno.

1.185.- 14º.- Procedimiento según los puntos 1º ó 2º, caracterizado por hacerse reaccionar hidroquinona o monoclora-hidroquinona con bis-cloroformiato de p-fenileno, bis-cloroformiato de monoclora-p-fenileno, bis-cloroformiato de m-fenileno, bis-cloroformiato de monoclora-m-fenileno, cloruro de isoftaloilo, cloruro de monoclora-isoftaloilo, cloruro de tereftaloilo, cloruro de monoclora-tereftaloilo, siendo bis cloroformiato cuando menos un 20% molar del bis-cloroformiato y cloruro de carbonilo totales.

1.190.- 15º.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN ESTER POLIMERO AROMATICO FUSIBLE ESENCIALMENTE LINEAL", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 1.195 líneas y a título de ejemplo se representa en el adjunto dibujo.

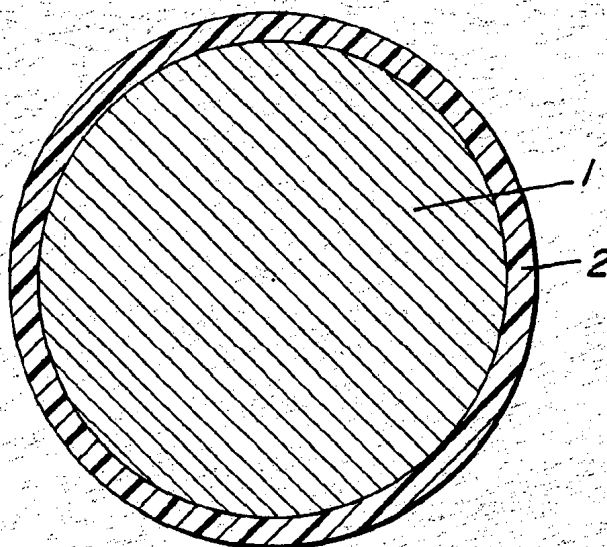
Madrid, 26 de Mayo de 1.961.

GENERAL ELECTRIC COMPANY.

6 MAY.



267700



Madrid, 26 de Mayo de 1.961.

P. A.