

271553

P.- 21.844

OZ 204

271553 23



23 NOV. 1961

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 27 de Octubre de 1961, con el núm. 271.553

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FUR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG  
entidad suiza, establecida en Tiefenhöfe 10, Zurich,  
Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COPOLIESTERES  
LINEALES DE ALTA MOLECULARIDAD".

5 En la solicitud de patente suiza número 56.801 se describe un procedimiento de preparación de copoliesteres lineales del ácido carbónico formadores de fibras y películas. Para la preparación de estos materiales sintéticos de poliester de alto punto de fusión, se hacen reaccionar p,p'-dihidroxiesteres procedentes de dioles alifáticos y cicloalifáticos, y ácidos oxicarboxílicos aromáticos, con fosgeno. Según los datos de la patente mencionada, la reacción con fosgeno puede llevarse a cabo de maneras diferentes. Por ejemplo, pueden hacerse  
10 reaccionar las sales alcalinas de los p,p'-dihidroxi-

271553

23



5 Esteres en solución acuosa, en presencia de un disolvente orgánico inerte con fosgeno. Además, se propone la preparación de los poliesteres por medio de la introducción de fosgeno o la incorporación de una solución de fosgeno, en soluciones de los compuestos dioxi mencionados en bases terciarias orgánicas, especialmente piridina. Otra posibilidad consiste en transformar en materiales de alta molecularidad, los dioxiesteres en forma de sus esteres del ácido diclorocarbónico, bien por reacción con cantidades equimolares de dioxiester, con adición de un medio que reacciones con ácido, como, por ejemplo, piridina, o con cantidades equimolares de las sales alcalinas de los dioxiesteres.

15 Los polímeros obtenidos según este procedimiento, solamente muestran pesos moleculares relativamente bajos, de manera que las fibras, hojas o películas preparadas a partir de ellos, no muestran una resistencia muy grande. Además, el hilado en fusión de tales productos de baja molecularidad, presenta dificultades considerables debido a su reducida viscosidad en fusión.

20 Ahora se ha encontrado, que se pueden obtener a partir de los dihidroxiesteres mencionados y fosgeno bajo condiciones de reacción especiales, materiales sintéticos de poliester con propiedades valiosas y pesos moleculares suficientemente elevados.

25 Según esto, es un objeto de la invención un procedimiento para la preparación de copoliesteres lineales del ácido carbónico y de alta molecularidad,

271553 23



poniendo en reacción diesteres de ácido oxicarbóxicos  
arómáticos y dioles, en medio alcalino con fosgeno, ca-  
racterizado porque se usa fosgeno en exceso con rela-  
ción al p,p'dioxiester empleado y porque para la neu-  
5 tralización de la cantidad de fosgeno en exceso se aña-  
de poco a poco el alcali necesario durante la reacción  
con fosgeno.

De manera sorprendente se comprobó que las canti-  
dades de fosgeno equimolares dadas en la solicitud de  
10 patente mencionada, para la obtención de los pesos mo-  
leculares elevados deseado, no eran suficientes, sino  
que frente a la cantidad teórica se debía utilizar de  
manera ventajosa un exceso de 10 a 40%. Esta forma  
de trabajo se ha acreditado especialmente en la pre-  
15 paración del carbonato de poliester por introducción  
de una corriente de fosgeno o incorporación de fosgeno  
a la solución acuosa de las sales alcalinas del 4,4'-  
dioxiester aromático. La adición de cantidades más  
pequeñas de disolvente orgánico, por ejemplo, tetra-  
20 cloruro de acetileno, cloruro de metileno, xilol y  
cloroformo, los cuales hacen posible el hinchamiento o  
la solución del copoliester según la invención, favo-  
recen la reacción de fosgenización.

Es ventajoso, no añadir ya al principio de la fos-  
25 genización la cantidad de alcali necesaria para la neu-  
tralización del fosgeno en exceso, porque de los con-  
trario tiene lugar ya a las temperaturas de reacción  
relativamente bajas, una saponificación parcial del  
4,4' -dihidroxiester, por medio de la cual se forman  
30 ácidos oxicarbóxicos aromáticos, que estorban la conti-

271553



5 nuación de la condensación a productos de moleculari-  
dad suficientemente alta, en su calidad de rompedores  
de cadena. Estas dificultades se pueden evitar disol-  
viendo primero los dihidroxiesteres aromáticos en la  
cantidad equimolecular de lejía acuosa, hasta obtener  
una solución transparente y añadiendo gota a gota la  
lejía restante durante la fosgenización sobre la mezcla  
de reacción intensamente agitada. La dosificación de la  
10 lejía debe regularse a la vez de tal manera que la so-  
lución permanezca siempre alcalina, aunque en ningún mo-  
mento de la reacción debe producirse una concentración  
de alcali demasiado elevada.

15 Además, se encontró que se obtenían especialmente  
productos con peso molecular elevado y que se podía acor-  
tar considerablemente el tiempo de reacción de la fos-  
genización, si se añadían a la mezcla de reacción com-  
puestos de amonio cuaternario o bases terciarias en una  
cantidad desde 0,1 a 8% en peso, con relación a la can-  
tidad del dihidroxiester empleada. La adición de estos  
20 compuestos puede tener lugar antes o durante la reacción  
con fosgeno o también después de la incorporación de la  
cantidad de fosgeno total. Sin embargo se ha visto que  
estos catalizadores se añaden preferentemente antes o du-  
rante la introducción del fosgeno.

25 Se podrían citar los siguientes ejemplos de bases  
terciarias y compuestos de amonio cuaternario a utilizar  
según la invención: Hidróxido de tetraetil- y tetrametila-  
monio, bromuro de bencil-trietilamonio, bromuro de 4-  
estiril-bencil-dimetilamonio, cloruro de dimetilpirroli-  
30 dinio, dimetilbencilamina, trietilamina, N-metilpirrolidina,

271553



piridina y dietilanilina.

5 Como componentes ácidos del dioxiester aromáti-  
co utilizable para la obtención del carbonato de co-  
poliester según la invención, pueden ser empleados los  
ácidos oxicarboxílicos aromáticos ya mencionados en  
la citada solicitud de patente suiza número 56.801.  
Además de los ácidos p-oxibenzoicos no substituídos,  
pueden ser empleados también ácidos p-oxibenzoicos  
10 substituídos en el núcleo aromático, cuyos substitu-  
yentes no son capaces de reaccionar durante la poli-  
condensación. Junto al ácido 4-oxi-3-clorobenzoico,  
ácido 4-oxi-3<sup>r</sup>-metilbenzoico y ácido 4-oxi-3,5-dime-  
toxibenzoico, se podría mencionar sobre todo el áci-  
do vainillínico fácilmente obtenible también en can-  
15 tidades industriales a partir de la vainillina.

En determinados casos deben emplearse como dio-  
les cicloalifáticos o alifáticos valiosos para la pre-  
paración de los dihidroxiesteres, los siguientes  
compuestos: Etilenglicol, dietilenglicol, trietilen-  
20 glicol, tiodiglicol, propanodiol-1,3, butanodiol-1,3,  
butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6,  
2-etil-propanodiol-1,3, quinita y p-xililendiol.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar me-  
25 jor el procedimiento:

Ejemplo 1:

30 Se disuelven 19,2 partes en peso de divainillato  
de etilenglicol en una solución acuosa de 4,3 partes  
en peso de NaOH en 50 partes en peso de agua, a la tem-  
peratura ambiente. Después de la adición de 50 par-  
tes en peso de tetracloruro de acetileno y 0,5 g. de

271553

23



bromuro de tetraetilamónico, se introducen a 25-27°C en el espacio de una hora y bajo agitación energética, 5 partes en peso de fosgeno. Finalmente se introducen en el espacio de media hora otras 2,8 partes en peso de fosgeno y a la vez se añaden gota a gota 4,8 partes en peso de NaOH en 25 partes en peso de agua. Finalmente se agita la mezcla de reacción todavía durante una hora a 30°C, se separa la viscosa fase orgánica y se lava varias veces con agua. Por adición de metanol hirviente se obtiene el copoliéster en forma granulada y completamente incolora. El polímero funde a 170 - 175°C, dando una masa fundida muy viscosa. La solución al 1% en tetracloruro de acetileno posee una viscosidad relativa en solución de 1,32. El material sintético de poliéster se puede elaborar en hojas, fibras, películas, etc., a partir de la masa fundida o de la solución y las cuales se pueden estirar hasta varias veces su longitud inicial. Se obtienen cuerpos de moldeo con propiedades técnicas notables y resistencia grande, pequeña dilatación y reducida absorción de humedad.

Ejemplo 2:

En una solución acuosa de 4,9 partes en peso de NaOH y 80 partes en peso de agua, se disuelven, a la temperatura ambiente, 18,05 partes en peso de bis-p-óxi benzoato de etilenglicol puro. La solución completamente transparente se reúne con 60 partes en peso de cloruro de metileno y 60 partes en peso de tetracloruro de acetileno, en un matraz de tres bocas de 500 cm<sup>3</sup>. Después de adición de 0,8 partes en peso de cloruro de benziltrimetil-amonio, se introducen a una



271553

temperatura de 25 - 30°C y agitación intensa, en el intervalo de 45 minutos, 4 partes en peso de fosgeno. A la misma temperatura se introducen ahora en el espacio de media hora, otras 3,7 partes en peso de fosgeno y, a la vez, se añaden gota a gota 3,0 partes en peso de NaOH disueltas en 30 partes en peso de agua. Finalmente la solución de reacción se agita enérgicamente durante otra hora a una temperatura de 30 - 35°C. La fase orgánica tenazmente viscosa se separa, se lava bien con agua varias veces y se precipita el polímero por adición de alcohol. El producto granuloso, incoloro, posee después de lavado y secado, un punto de fusión de 235 - 240°C y como solución al 1% en tetracloruro de acetileno, una viscosidad relativa de 1,28.

El copoliéster se puede elaborar posteriormente a partir de soluciones o a partir de su masa fundida en estructuras moldeadas, y está especialmente indicado para la preparación de películas, hojas y fibras.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, el 6 de Diciembre de 1960, bajo el número 13.656/60, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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.- Un procedimiento para la fabricación de copo-

271553

23



5 Liésteres lineales de alta molecularidad, del ácido carbónico, poniendo en reacción diésteres de ácidos oxicarboxílicos aromáticos y dioles en medio alcalino con fosgeno, caracterizado porque se emplea fosgeno en exceso con relación al p,p'-dioxiester empleado y la cantidad de álcali necesaria para la neutralización de la cantidad de fosgeno en exceso se agrega gradualmente durante la reacción con fosgeno.

10 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque como componente ácido del diéster aromático se emplean ácidos 4-oxi-benzocarboxílicos.

3º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque la reacción con fosgeno se realiza en presencia de compuestos de amonio cuaternario.

15 4º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque la reacción con fosgeno se realiza en presencia de bases terciarias.

5º.- Un procedimiento para la fabricación de copoliésteres lineales de alta molecularidad.

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

Esta Memoria consta de ocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 NOV. 1961

P. A.  
Alberto de Eizabara  
Dir. P. A.

25

MB/