



274364

-6 FEB

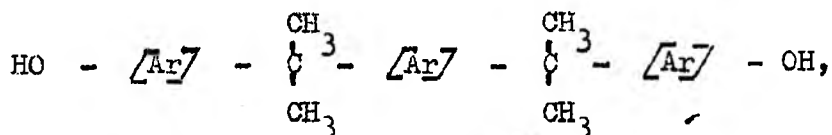
274364

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 NUEVOS POLIESTERES LINEALES".



El objeto del presente invento es un procedimiento para la fabricación de nuevos poliesteres lineales por reacción de combinaciones dihidroxi orgánicas con ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de éster según procedimientos en si conocidos, el cual consiste en emplear como combinaciones dihidroxi orgánicas, al menos en parte, combinaciones de la fórmula general

5

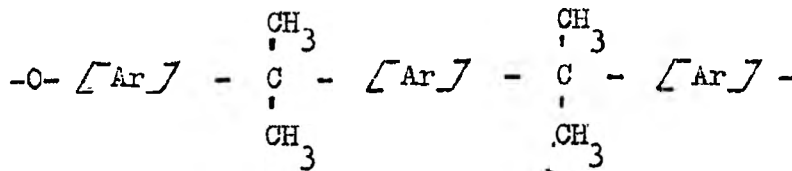


10

en la que [Ar] significa restos arileno sustituidos o no sustituidos, los cuales pueden obtenerse por el procedimiento según patente española

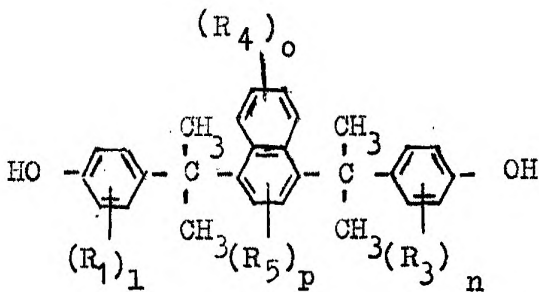
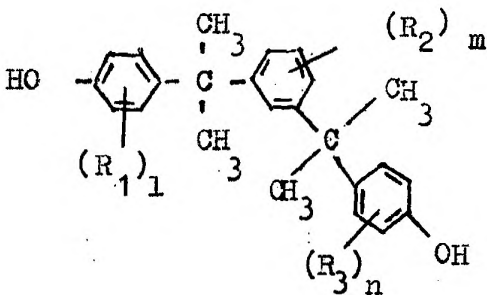
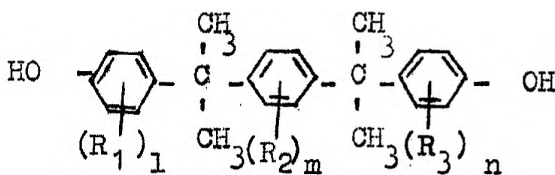


Los nuevos poliesteres lineales se caracterizan, por lo tanto, por un contenido de restos de la fórmula general



en la que [Ar] significa restos arileno sustituidos o no sustituidos, combinados con restos de ácidos dibásicos.

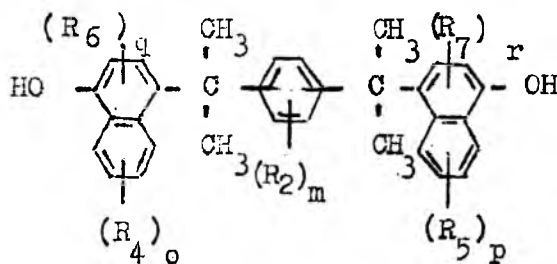
Combinaciones dihidroxi de la citada clase son, por ejemplo:



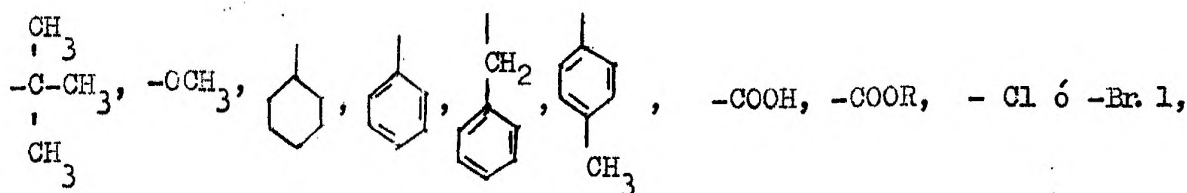


274364

- 3 -



en donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ y R_7 pueden ser, por ejemplo $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2, -\text{C}(\text{CH}_3)_2,$



m y n significan cifras enteras desde 0 hasta 4, y o, p, q y r cifras enteras desde 0 hasta 2.

Como ácidos dicarboxílicos pueden citarse, por ejemplo:

50 ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 4,4'-difenil-dicarboxílico, ácido 1,4-naftalindicarboxílico, 2,2-(4,4'-dicarboxi-difenil)-propano 4,4'-dicarboxi-difenilsulfuro, 4,4'-dicarboxi-difenilsulfona, 4,4'-dicarboxi-difenilsulfóxido, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, etc., después los derivados,

55 tales como halogenuros, ésteres, anhídridos o polianhídridos, por ejemplo fosgeno, éster del ácido triclorometil-clorocarbónico, ester del ácido bishalogen-carbónico de combinaciones dihidroxi, di-alquil-ester, di-cicloalquil-ester y di-aril-ester del ácido carbónico, bis-alquilcarbonatos, bis-cicloalquil-carbonatos y bis-aril-carbo

60 natos de combinaciones dihidroxi, cloruro de oxalilo, difenil-ester del ácido succínico, dicitclohexilester del ácido adípico, dicloruro del ácido sebácico, difenilester del ácido tereftálico,



65 poliamhídridos del ácido tereftálico, butilester di-terc. del ácido isoftálico, el difenilester del 2,2-(4,4'-dicarboxi-difenil)-propano, difenilester del ácido fumárico, etc.

70 Para la modificación de los nuevos poliesteres, además de las combinaciones triarildihidroxi a emplear según el invento, pueden usarse también al mismo tiempo para la fabricación cantidades más o menos grandes de las combinaciones dihidroxi orgánicas corrientes para la fabricación de poliesteres, o también los ácidos hidroxicarboxílicos y sus derivados funcionales, tales como glicoles, combinaciones dihidroxi cicloalifáticas y aromáticas, en particular dihidroxidifenilalcanos, -éteres, -sulfuros, -sulfonas y -sulfóxidos.

75 Para la fabricación de poliesteres mixtos con restos de ácidos dicarboxílicos y con ácido carbónico, además de los procedimientos habituales de fabricación de poliesteres se hace referencia a un procedimiento especial que entre otras cosas consiste en calentar ácidos dicarboxílicos con diarilcarbonatos y combinaciones dihidroxi orgánicas o con arilester del ácido biscarbónico de 80 combinaciones dihidroxi orgánicas, de preferencia en presencia de cantidades catalíticas de combinaciones alcalinas o alcalinotérreas.

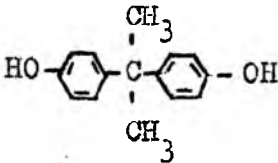
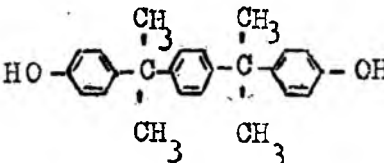
85 Si se emplean derivados formadores de éster de ácido dicarboxílicos no saturados, susceptibles de polimerización, se obtienen poliesteres no saturados que puedan ser endurecidos de modo en sí conocido por polimerización o polimerización mixta con 90 otras sustancias susceptibles de polimerización. Prescindiendo de estos poliesteres no saturados y endurecidos posteriormente, los nuevos poliesteres son materias termoplásticas.



Los nuevos poliesteres representan valiosas materias plásticas. Si son termoplásticas, sus puntos de fusión son por lo general superiores a 200° y, sus temperaturas de congelación, superiores a 100°. Los nuevos poliesteres son, de ordinario, solubles, por ejemplo en fenoles, mezclas de fenoles e hidrocarburos clorados, y en muchos casos también, por ejemplo, en cloruro de metileno, cloroformo, bencol, toluol, clorbenceno y dioxano, A partir de su estado fundido o en solución, se les puede transformar en películas, hilos o en cuerpos de otras formas. La resistencia de las películas y de los hilos puede mejorarse considerablemente por orientación, por ejemplo por estirado. Los nuevos poliesteres son, de ordinario muy estables a la saponificación y absorben sólo muy poco agua. En la siguiente recopilación se indica la capacidad de absorción de agua de un policarbonato de bisfenol A y de un policarbonato obtenido según el invento, en función de la humedad relativa del aire.

Absorción de agua a 25°C

Policarbonato de:

110	% de humedad relativa del aire		
115	40	0,16 %	0,04 %
	60	0,24 %	0,07 %
	80	0,30 %	0,10 %
	95	0,34 %	0,13 %



6

120 Según se desprende de esta confrontación la capacidad de absorción de agua del nuevo policarbonato es aproximadamente de una cuarta parte hasta un tercio de la del policarbonato de bisfenol A.

Ejemplo 1

125 17,3 partes en peso (0,05 moles) de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil- α, α' - (di-p-hidroxifenil)-p-xilol, 11,35 partes en peso de difenilcarbonato (0,053 moles) y 0,0002 partes en peso de sal sódica de 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano se funden introduciendo simultáneamente nitrógeno. De la masa fundida agitada se destila a 200-250° bajo una presión de 50 Torr en el curso de 1,5 horas, la cantidad principal del fenol formado. En el transcurso de 130 30 minutos se reduce ahora la presión hasta 0,2 Torr y, al mismo tiempo, se sube la temperatura de la masa fundida hasta 300°, y bajo estas condiciones se la remueve durante unas 3,5 horas hasta que se obtiene una masa fundida muy viscosa débilmente amarillenta. 135

La materia plástica obtenida después del enfriamiento, medida en una solución de cloruro de metileno al 0,5 %, tiene una viscosidad relativa de 1,443 y, a partir de la solución o del estado en fusión completa se la puede transformar en láminas, hilos y cuerpos de otras formas. 140

Ejemplo 2

145 17,3 partes en peso (0,05 moles) de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil- α, α' - (di-p-hidroxifenil)-p-xilol, 12,34 partes en peso de carbonato de dicresilo (0,052 moles) y 0,0002 partes en peso de borax se funden bajo nitrógeno y al fenol que se forma se le destila a 250° bajo una presión de 200 Torr. La temperatura de la masa fundida removida se aumenta luego hasta 300°, en tanto que la pre-



150

155

160

165

170

175

si6n se va disminuyendo paulatinamente hasta 0,2 Torr. Despu6s de seguir calentando durante 4 horas se obtiene una materia pl6stica cuyas propiedades corresponden a la descrita en el ejemplo 1 y, medida en soluci6n de dioxano al 0,5 %, tiene una viscosidad relativa de 1,346 y funde a unos 210 hasta 240°; la temperatura de congelaci6n medida por v6a refractom6trica es de 162°. El producto es soluble, por ejemplo, en cloruro de metileno, dioxano, cloroformo, piridina y dimetilformamida. Las l6minas, hilos o cuerpos de distintas formas, por ejemplo piezas moldeadas por inyecci6n, obtenidos a partir de la soluci6n o de la masa fundida, tienen excelentes propiedades mec6nicas y el6ctricas, una reducida absorpci6n de agua y buena estabilidad a la saponificaci6n.

Ejemplo 3

17,3 partes en peso de $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrametil- α, α' -(di-p-hidroxifenil)-p-xilol, 15,9 partes en peso de ester6difenilico del 6cido isoft6lico y 0,0001 partes en peso de acetato s6dico se funden bajo nit6geno, y bajo agitaci6n simult6nea a 300° se destila entonces una parte del fenol formado. En el transcurso de una hora se reduce lentamente la presi6n hasta 0,3 Torr y a la masa fundida se la sigue agitando durante otras 2 horas bajo estas mismas condiciones. La materia pl6stica obtenida despu6s del enfriamiento de la masa fundida altamente viscosa posee, medida en soluci6n de cloruro de metileno al 0,5 %, una viscosidad relativa de 1.268, una temperatura de congelaci6n medida por v6a refractom6trica de 180°, es soluble, por ejemplo en toluol, cloruro de metileno, cloroformo, dioxano y clorobenzol y a partir de la soluci6n o a trav6s del estado en fusi6n completa se la puede transformar en cuerpos moldeados que se distinguen por su singular termoestabilidad.

Ejemplo 4

274364



180

17,3 partes en peso de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil- α, α' -
(di-p-hidroxifenil)-p-xilol, 17,7 partes en peso de difenilester
del ácido sebácico se funden bajo remoción simultánea y suminis-
trando nitrógeno. La cantidad principal del fenol formado se des-
tila a 250-280° a una presión de 50-10 Torr y, a continuación se
remueve la masa fundida durante unas 2,5' horas a 300° bajo una
presión de 0,3 Torr, hasta que se obtiene una masa altamente vis-
cosa. El políester obtenido tiene una viscosidad relativa de
1,439 (medida en solución de cloruro de metileno al 0,5 %) y, mer-
ced a sus buenas propiedades de solubilidad, está particularmente
indicado para su empleo en la industria del barniz.

185

Ejemplo 5

190

17,3 partes en peso de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil- α, α' -
(di-p-hidroxifenil)-m-xilol, 11,35 partes en peso de difenilcarbona-
to y 0,00015 partes en peso de sal sódica del 2,2-(4,4'-dihidroxidi-
fenil)-propano se condensan, como se describe en el ejemplo 1,
en un policarbonato de alto peso molecular. El producto final tie-
ne una viscosidad relativa de 1.385 (medida en solución de cloruro
de metileno al 0,5 %); la temperatura de congelación determinada
por vía refractométrica es de 120°. Frente al producto obtenido en
el ejemplo 1, esta materia plástica presenta una tendencia claramen-
te menor a la cristalización.

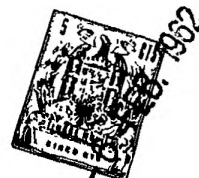
195

Ejemplo 6

200

En una mezcla de 34,65 partes en peso (0,1 mol) de
 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil- α, α' -(di-p-hidroxifenil)-p-xilol, 350
partes en peso de cloruro de metileno, 500 partes de agua y 8,1 par-
tes en peso de hidróxido sódico se introducen a 25°, bajo remoción
simultánea, en 50 minutos, 12,85 partes en peso (0,13 moles) de
fosgeno, en donde al mismo tiempo se añaden a gotas otras 12,2

205



partes en peso de hidróxido sódico (en total 0,337 moles) en forma de una solución acuosa aproximadamente al 50%. Acto seguido se agregan 0,04 partes en peso de trietilamina. La solución orgánica del policarbonato formado se vuelve viscosa en el transcurso de unos 30 minutos. Se la lava con lejía de sosa diluida, ácido clorhídrico diluido y agua. Se aísla el policarbonato por evaporación del disolvente. El policarbonato preparado de esta manera tiene una viscosidad relativa de 1,36, medida en solución de cloruro de metileno al 0,5 %. A través de la solución o de la masa fundida se la puede transformar en cuerpos transparentes de gran resistencia.

Ejemplo 7

En una solución de 17,32 partes en peso de $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -tetrametil- α, α' -(di-p-hidroxifenil)-p-xilol (0,05 moles) y 18,0 partes en peso del ester del ácido bis-clorocarbónico de 2,2-(4,4'-dihidroxifenil)-propano (0,0505 moles) en 300 partes en peso de cloruro de metileno seco se añade a gotas en 45 minutos, aproximadamente a 0°C, una solución de 12 partes en peso de piridina en 40 partes en peso de cloruro de metileno. Después de dejarla reposar durante unas 12 horas a temperatura ambiente se lava la solución, primero con ácido clorhídrico y, después, con agua. Se aísla el policarbonato como se explica en el ejemplo 6. Tiene una viscosidad relativa de 1,29, medida en solución de cloruro de metileno al 0,5 %. A través de la solución o de la masa fundida se le puede transformar en cuerpos moldeados.

- N O T A -

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

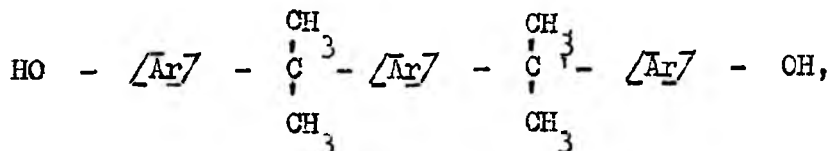
274364



6 FEB 1962

235

1.- Procedimiento para la fabricación de nuevos poliesteres lineales, caracterizado porque como combinaciones dihidroxi se emplean, al menos en parte, combinaciones de la fórmula general

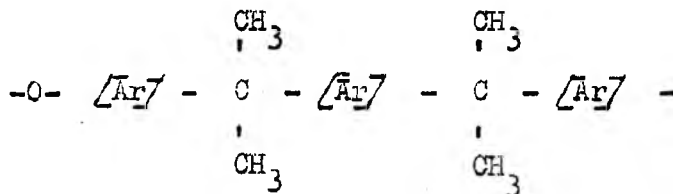


240

en la que [Ar] significa restos arileno sustituidos o no sustituidos.

2.- Procedimiento según reivindicación anterior, caracterizado porque los nuevos poliesteres lineales contienen restos de la fórmula general

245



250

en la que [Ar] significa restos arileno sustituidos o no sustituidos, combinados con restos de ácidos bibásicos, en las cadenas moleculares.

3.-"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE NUEVOS POLIESTERES LINEALES"

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.-

255

Madrid, 6 FEB 1962

CARLOS FERNANDEZ CANDELA
P. P.