

PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case No. F.15251.
=====

274666



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de preparación de nuevos poliesteres
cristalinos ".

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a poliesteres cris-
talizables, y mas especialmente a poliesteres de es-
tructura irregular.

Con anterioridad, se ha considerado que
5. la capacidad de cristalización de los polímeros for-



- madores de fibras estaba relacionada con la regularidad de la estructura química de aquellos. Por ejemplo, C.W. Bunn en "Fibras de polímeros sintéticos" de R. Hill (Elsevier, 1953) declara en la pagina
5. 232, con referencia a las fibras normalmente cristalinas, que "las moléculas se disponen además unas al lado de otras con el orden de las tres dimensiones que implica la denominación "cristalina". Además en la página 233 dice "la conexión
10. entre la cristalizabilidad y la regularidad molecular de la estructura, parece ser casi axiomática".

- La experiencia práctica, anteriormente, ha apoyado en general estas opiniones en cuanto los polímeros -derivados de la condensación de dos productos intermedios bifuncionales, uno de los cuales
15. esta asimétricamente constituido, en el sentido de que su combinación puede presentarse de dos modos geoméricamente no idénticos con respecto al crecimiento de la cadena del polímero desde un extremo-
20. son normalmente amorfos. Los productos intermedios de los tipos que acaban de citarse son, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos o compuestos dihidroxílicos, o sus derivados funcionales, cuyas moléculas son asimétricas, al observarse transversalmente a la dirección
25. de combinación para formar la cadena polímera. El fenómeno que aquí se describe debe distinguirse del caso de polímeros constituidos por elementos simétricos, que dejan de cristalizar adecuadamente, a causa de impedimentos moleculares que reducen la
30. proporción de cristalización a periodos impactica-



blemente prolongados, pero cuyas estructuras no dejan de estar de acuerdo con los criterios teóricos aceptados para el despliegue potencial de la cristalinidad.

5. Los ejemplos de poliésteres lineales no-simétricos que son amorfos, de acuerdo con la esperanza teórica normal, comprenden lo siguiente:

(a) Farrow y Ward (Polímero 1960, 1,330) muestra que el poli-metiltereftalato de etileno es amorfo y no cristalizable.

10.

(b) Akiyoshi y otros, (Chemical Abstracts 1955, 49, 2774) describe el poli (nitrotereftalato de etileno) como un producto aparentemente amorfo.

15.

(c) Cachia (Ann. Chim. 1959, 5) indica que el poli (clorotereftalato de etileno) y el poli (bromotereftalato de etileno), a diferencia de los dicloro y dibromo poliésteres simétricos, son resinas de bajo punto de ablandamiento, y amorfas.

20.

(d) Burkhard (Memoria de la patente norteamericana nº 2.902.469) indicó que los poliésteres etilénicos de los ácidos metoxitereftálico, metoxiisotálico y metoxiftálico, son resinas amorfas algunas de las cuales son vítreas a temperatura ambiente.

25.

En cada uno de estos casos, el componente ácido de la composición poliésterica es una unidad asimétrica. La no-cristalinidad de estos compuestos se ha atribuido en general a la combinación de estas unidades al azar a lo largo de la cadena polímera en el sentido de cabeza-a-cabeza, o cabeza-a-cola, de

30.

tal modo que la regularidad molecular de la estructura,

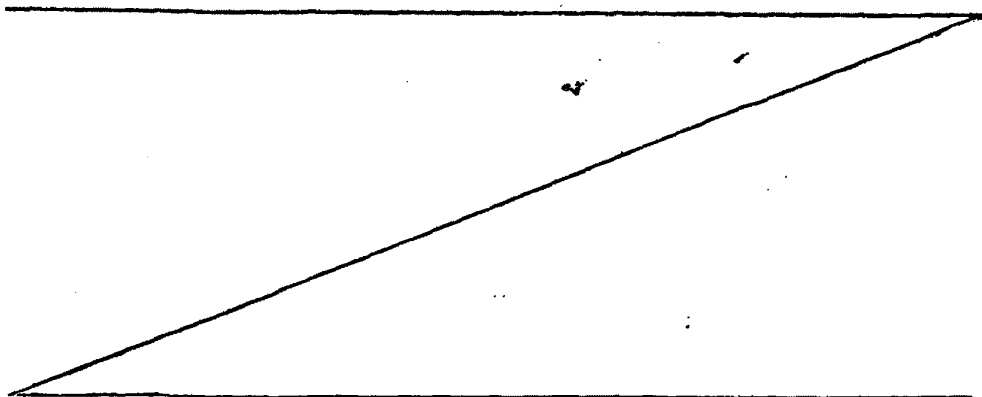
274666



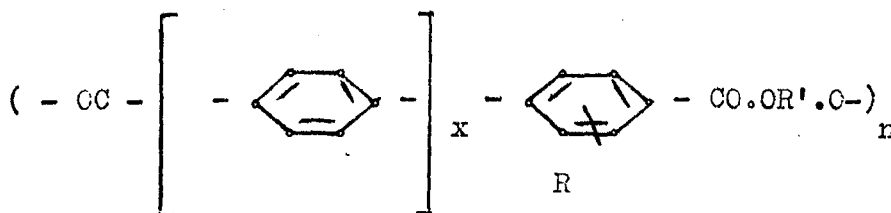
asociada con el orden tridimensional completo, no es asequible.

- Se ha comprobado que los poliesteres lineales, que inesperadamente acusan cristalinidad, pueden prepararse por la combinación de residuos de determinados ácidos p-aromáticos dicarboxílicos, asimétricamente sustituidos, y de dioles simétricos. Por cristalinidad se indica la posesión de la capacidad de difracción de los rayos X separadamente y de experimentar, por caldeo, una transformación de fases de primer orden, de la fusión desde la condición de opacidad y birrefringencia al estado completamente líquido. La utilidad de estos productos del invento se funda en la ventaja conocida de la presencia de cristalinidad en los polímeros sintéticos formadores de fibras, que les permite ser dimensionalmente estables a temperaturas considerablemente superiores a las de las sustancias análogas no-cristalinas, y de resistir además la acción de disolventes en los que los polímeros amorfos análogos son normalmente insolubles con facilidad.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

De acuerdo con este invento, se proporcionan nuevos poliesteres cristalinos lineales, formadores de fibras, que contienen unidades repetidas de la fórmula siguiente

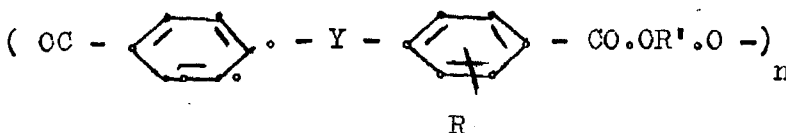


274666

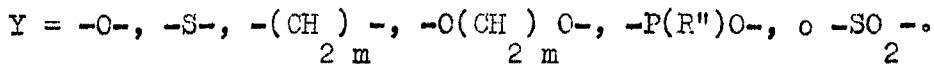


en la que $x = 0$ o 1 ; $R =$ metilo, halógeno o alcoxi, $R' =$ arileno, alquileno o cicloalkileno; siendo n un número entero,

o de la formula



5. en la que $R =$ metilo, halógeno o alcoxi,



R' y $R'' =$ arileno, alquileno, o cicloalkileno, siendo n y m enteros.

- Los poliesteres a que este invento se refiere, pueden prepararse por cualquier método de la técnica anterior para obtener poliesteres, tal como por la reacción de dioles con diácidos o con diesteres de ácidos dicarboxílicos, fomentada por catalizadores tal como se ha usado en la preparación de los poliesteres de cadena lineal, formadores de fibras, de la técnica anterior.
10. Como variante, pueden hacerse reaccionar cloruros de los ácidos dicarboxílicos, con dioles apropiados, bien a temperaturas elevadas y, si se desea en presencia de diluyentes inertes, o bien por reacción en presencia de álcali acuoso.
- 15.



Los ejemplos siguientes, en los que todos los porcentajes son ponderales, aclaran este invento, sin limitarlo desde luego.

E j e m p l o - 1.
=====

5. El intercambio de esteresé se realizó a 216-250°C entre 120 partes de metil-tereftalato de dimetilo y 120 partes de glicol hexahidro-p-xilénico (alrededor de 80% de isómero trans) en presencia de butóxido de titanio como catalizador. El producto se polimerizó por ulterior caldeo a 282°C sometido a 0,1 mm de mercurio, durante 90 minutos, para proporcionar un poliéster cristalino, formador de fibras, que fundía a 215°C y tenía una temperatura de transición en caucho vítreo, de 115°C. Este material se hiló en forma de
10. fibras que proporcionaban un diagrama de difracción de rayos X típico de una estructura cristalina y orientada y de la que la distancia de repetición de las unidades cristalinas a lo largo del eje de la fibra se comprobó que era de 15,4 Å. La relación de viscosidad de una solución al 1% del polímero en o-clorofenol a 25°C, era de 156.
- 15.
- 20.

E j e m p l o - 2.
=====

- Se hicieron reaccionar 158 partes de cloruro de 2-metiltereftaloilo y 313 partes de hidroquinona, en 12.000 partes de o-diclorobenceno hirviendo, para dar un polímero sólido, de punto de fusión superior a 360°C, que acusó un elevado diagrama en polvo, para los rayos X, y era insoluble en o-clorofenol.
- 25.
- 30.

274666



E j e m p l o - 3.

Se sometieron al intercambio estérico, en la zona de temperaturas comprendida entre 190 y 240°C y en presencia de butóxido de titanio como catalizador, 5. clorotereftalato de dimetilo y butano-1, diol-4. El producto intermedio se hizo polimerizar por nuevo caldeo a 240°C/0,05 mm de mercurio de presión. El producto, poli(clorotereftalato de tetrametileno) se hizo cristalizar por estirado y luego tenía un punto de fusión de 10. 143°C. La relación de viscosidad de una solución al 1% del polímero en o-clorofenol, a 25°C era de 1.55.

E j e m p l o - 4.

De acuerdo con el método del ejemplo 3 y sustituyendo el butano-1, diol-4- por glicol hexahidro-p-xililénico, se preparó poli(clorotereftalato de hexahidro- 15. p-xilileno) que tenía alrededor del 80% de los anillos alicíclicos en la forma trans. El producto se hizo cristalizar por precipitación del polímero con petróleo ligero en una solución en benceno. A continuación 20. fundía entre 153 y 155°C, tenía una temperatura de transición a la forma vítrea de 120 - 125°C, y una relación de viscosidad de 1,34 (en forma de una solución al 1% en o-clorofenol, a 25°C).

E j e m p l o - 5.

25. Se preparó y cristalizó, de acuerdo con los métodos empleados para el cloro-compuesto del ejemplo 3, poli(bromotereftalato de hexahidro-p-xilileno) con alrededor del 80% de sus anillos policíclicos en la forma trans. Fundía a temperatura superior a 145 - 155°C 30. y su temperatura de transición a la forma vítrea...

274666



Ejemplo - 3.

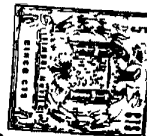
- Se sometieron al intercambio estérico, en la zona de temperaturas comprendida entre 190 y 240°C y en presencia de butóxido de titanio como catalizador, clorotereftalato de dimetilo y butano-1, diol-4. El producto intermedio se hizo polimerizar por nuevo caldeo a 240°C/0,05 mm de mercurio de presión. El producto, poli(clorotereftalato de tetrametileno) se hizo cristalizar por estirado y luego tenía un punto de fusión de 143°C. La relación de viscosidad de una solución al 1% del polímero en o-clorofenol, a 25°C era de 1.55.

Ejemplo - 4.

- De acuerdo con el método del ejemplo 3 y sustituyendo el butano-1, diol-4- por glicol hexahidro-p-xililénico, se preparó poli(clorotereftalato de hexahidro-p-xilileno) que tenía alrededor del 80% de los anillos alicíclicos en la forma trans. El producto se hizo cristalizar por precipitación del polímero con petróleo ligero en una solución en benceno. A continuación fundía entre 153 y 155°C, tenía una temperatura de transición a la forma vítrea de 120 - 125°C, y una relación de viscosidad de 1,34 (en forma de una solución al 1% en o-clorofenol, a 25°C).

Ejemplo - 5.

- Se preparó y cristalizó, de acuerdo con los métodos empleados para el cloro-compuesto del ejemplo 3, poli(bromotereftalato de hexahidro-p-xilileno) con alrededor del 80% de sus anillos policíclicos en la forma trans. Fundía a temperatura superior a 145 - 155°C y su temperatura de transición a la forma vítrea era de



274666

125 - 128°C.

E j e m p l o - 6.

=====

5. Se preparó poli(fluorotereftalato de etileno) haciendo reaccionar glicol etilénico con fluorotereftalato de dimetilo en presencia de un catalizador acetato de cinc/óxido de antimonio, a 220-250°C hasta que hubo terminado el desprendimiento de metanol, y luego se polimerizó a 250°C/0,05 mm de mercurio durante 5 horas. El producto inicialmente amorfo, se cristalizó por caldeo con éter difenílico, seguido por lixiviación del éter difenílico con metanol. El polímero acusó un tipo clásicamente cristalino para la difracción de rayos X, y fundía por encima de 145-147°C. Se hiló en fusión y se estiró en forma de filamentos de una tenacidad de 4,6 g/denier y una extensibilidad de 23%. Además, el examen cristalográfico de estos filamentos estirados, mostró una distancia de repetición de las unidades cristalinas a lo largo del eje de la fibra, de unos 10Å.
- 10.
- 15.

E j e m p l o - 7.

=====

20. Se preparó poli(fluorotereftalato de trimetileno) partiendo de glicol trimetilénico y fluorotereftalato de dimetilo, de acuerdo con el método del ejemplo 6, siendo de 4 horas el período de polimerización a 225°C/0,05 mm de mercurio. El producto inicialmente amorfo, se hizo cristalizar caldeando con éter difenílico. Después de eliminar el éter residual por lavado con metanol y secado, el polímero fundía a 159°C y mostraba una temperatura de transición a la forma vítrea, de 75°C.
- 25.
- 30.



Ejemplo - 8.
=====

5. Se preparó poli(fluorotereftalato de tetrametileno) partiendo de butano-1, diol-4 y fluorotereftalato de dimetilo, de acuerdo con el método del ejemplo 7. El producto cristalizó espontáneamente y fundió por encima de 196- 202°C. Su temperatura de transición al caucho vítreo, fué 135°C.

Ejemplo - 9.
=====

10. Se preparó poli(fluorotereftalato de pentametileno) partiendo de pentano-1,5-diol y fluorotereftalato de dimetilo, de acuerdo con el método del ejemplo 7. El producto, que cristalizó espontáneamente, fundió por encima de 160-170°C y tenía una temperatura de transición a la fase vítrea, de unos 90°C.

15. Ejemplo - 10.
=====

20. Se calentaron 590 partes de metiltereftalato de dimetilo, con 500 partes de p-di-(2-hidroxietil) benceno, en presencia de una cantidad catalítica de butóxido de titanio, durante 2 horas, siendo la temperatura final, de 200°C. El material resultante se polimerizó calentando durante 2 horas a 250°C/0,1 mm de mercurio de presión. Se obtuvo un polímero sólido, cristalino, que fundía a 225-227°C. Una solución al 1% de este polímero en o-clorofenol, tenía una relación de viscosidad de 1,47 a 25°C.

25.

Ejemplo - 11.
=====

Se preparó poli(fluorotereftalato de hexahidrop-xilileno), por la reacción de 40 partes (aproximadamente 80% de isómero trans), de glicol hexahidro-p-



274333

5. kililénico, con 50 partes de fluorotereftalato de dimetilo, a 230-240°C, en presencia de butóxido de titanio, como catalizador, seguido por la polimerización, durante tres horas, a 282°C/0,05 mm de mercurio. El producto era un sólido cristalino birrefringente que fundía a 232°C y tenía una relación de viscosidad (en forma de solución al 1% en o-clorofenol), a 25°C de 1,52. Se hiló y estiró a la forma fibrosa, con una tenacidad de 3 g/denier y una extensibilidad de 20%.

10. Ejemplo - 12.

15. Se preparó poli(metiltereftalato de hexametileno) condensando metiltereftalato de dimetilo (6 partes) con 4 partes de glicol hexametilénico, a 210-220°C en presencia de butóxido de titanio como catalizador y bajo una atmósfera de nitrógeno exento de oxígeno, y a continuación se polimerizó el producto intermedio calentando durante 5 horas a 228°C/0,05 mm. El polímero resultante era un sólido birrefringente de un punto de fusión de 105-117°C y una relación de viscosidad (en forma de una solución al 1% en o-clorofenol a 25°C) de 1,56. Se convirtió en fibras estiradas, cuyo tipo de difracción de los rayos X era característico de un polímero cristalino muy orientado, y se dedujo una distancia de repetición de las unidades de cristal, de 20. 15Å aproximadamente.

25. Ejemplo - 13.

30. Una muestra de poli(fluorotereftalato de etileno) preparada por condensación de glicol etilénico con fluorotereftalato de dimetilo, como en el ejemplo 6, y con una relación de viscosidad de 1,32 (medida para una



- solución al 1% en o-clorofenol a 25°C) se cristalizó por caldeo suave, el grado de fusión era en este caso de 178-183°C y la temperatura de transición a la fase vítrea, de 95°C. Parte de este material se re-
5. coció durante 10 días a 155-165°C, con lo cual el grado de cristalinidad se aumentó, y los límites de fusión variaron a 179-203°C. La parte restante del material se hiló en fusión y la hebra así obtenida se estiró hasta 6 veces su longitud primitiva, sobre
10. una placa y un pasador calentados y mantenidos a 125°C y 75°C respectivamente. La fibra resultante de 25 denier, tenía una tenacidad de 2 g/denier, una extensibilidad a la rotura, del 24%, y una densidad de 1,4186; el examen de difracción de los rayos X por
15. los filamentos, demostró que estos eran de cristalinidad media y de orientación elevada.

E j e m p l o - 14.

- Se preparó poli(fluorotereftalato de hexametileno) por condensación de 5 partes de fluorotereftalato de dimetilo con 3 partes de hexano-1:6-diol en presencia de una cantidad catalítica de butóxido de titanio, en una atmosfera inerte. La reacción se
20. inició a 200°C con desprendimiento de metanol, y la polimerización se terminó calentando la mezcla durante
25. 5 horas a 228°C/0,05 mm de mercurio. El producto era un sólido birrefringente de color crema claro, con un diagrama de polvo cristalino, por examen de difracción de rayos X que fundía de 124 a 125°C.

E j e m p l o - 15

30.

Se preparó poli(metoxitereftalato de deca-



274266

- metileno) por condensación de 16,8 partes de metoxitereftalato de dimetilo con 14,3 partes de decano-1:10-diol en presencia de una cantidad catalítica de butóxido de titanio. La reacción empezó a 2K°C con el desprendimiento de metanol, y después de calentar algún tiempo a 25°C. La polimerización se terminó a 282°C/0,2 mm de mercurio en cuyas condiciones el material se conservó durante 3,25 horas. El producto cristalino, fundía a 46°C. Cuando el decano-1:10-diol se substituyó por una cantidad equivalente de hexano-1:6-diol, solamente se obtuvo polímero amorfo elastómero.
- 5.
- 10.

E j e m p l o - 16.

- Se preparó poli(metoxitereftalato de hexahidro-p-xilileno) por la condensación de glicol hexahidro-p-xililénico (11,8 partes, aproximadamente 80% de isómero trans) con 16,8 partes de metoxitereftalato de dimetilo, calentando a 220-245°C en presencia de 0,4 parte de butóxido de titanio y en una atmosfera inerte, seguido por la polimerización a 282°C/0,06 mm de mercurio, durante 1,5 horas. El producto obtenido enfriando el cuerpo fundido era ligeramente cristalino, pero al calentar por encima de 140°C, cristalizó rápidamente proporcionando un diagrama característico de difracción de rayos X, en estado pulverizado, y acusando un punto de fusión de 240°C. Se hiló por fusión y los filamentos resultantes se estiraron al 350% para dar fibras de una tenacidad de 2,1 g/denier y una elongación a la rotura de 12%.
- 15.
- 20.
- 25.

E j e m p l o - 17.

30. Se preparó poli(3-metilbifenil-4:4'-dicar-

274666



- boxilato de etileno) por la condensación de 10 partes de 3-metilbifenil-4:4'-dicarboxilato de dimetilo, con 6,6 partes de glicol etilénico, en presencia de 0,005 parte de litargirio como catalizador. La reacción inicial realizada en atmosfera de nitrógeno, empezó a
5. 190°C, con desprendimiento de metanol, y la mezcla se calentó 1,5 horas a 250°C seguido por la polimerización a 260-265°C/0,1 mm de mercurio, durante 3 horas. El producto cristalizó al calentar, y tenía un punto
10. de fusión, cristalizado, de 227-230°C y una relación de viscosidad (en forma de solución al 1% en o-clorofenol a 25°C) de 1,26. Las fibras se obtuvieron fácilmente por filatura en húmedo.

Ejemplo - 18.
=====

15. Se preparó poli(3-clorobifenil-4:4'-dicarboxilato de etileno) de acuerdo con el método del ejemplo 17, por la condensación de glicol etilénico con 3-clorobifenil-4:4'-dicarboxilato de dimetilo, en presencia de litargirio. El polimero resultante cristalizó fácilmente por caldeo, y tenía un punto de fusión
20. en estado cristalino, de 228-230°C.

N O T A
=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica
25. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con
30. fecha 17 de febrero de 1961, nº 5914/61 acogiendo por

274610

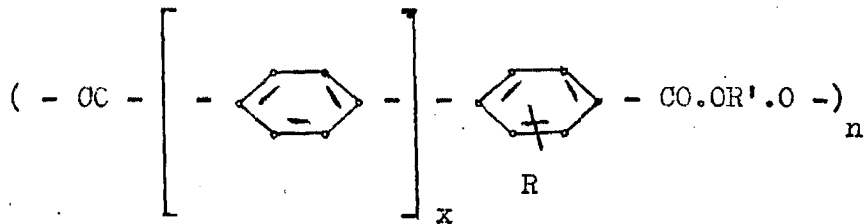


lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS POLIESTERES CRISTALINOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento de preparación de nuevos poliesteres cristalinos, de cadena lineal y formadores de fibras, caracterizado porque estos contienen unidades repetidas de la fórmula

10.



en la que x es igual a 0 o 1,

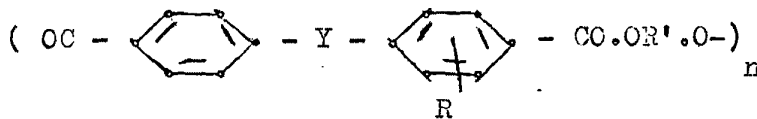
R. es un metilo, halógeno o alcoki.

R' es un arileno, alquileo o cicloalquileo y

n. es un número entero.

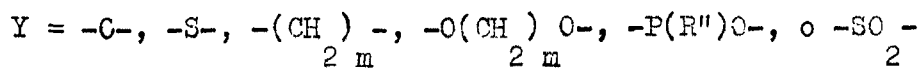
10.

o de la fórmula



en la que R es un metilo, halógeno o alcoki

474666



en la que R' y R'' es un arileno, alquileno o cicloalquileno,
n es un entero, y

5.

m es un entero

2ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de productos según lo especificado en la reivindicación 1ª, en los que R, es un metilo o halógeno.

10.

3ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de poliésteres según lo especificado en las reivindicaciones 1ª o 2ª, en los que x es igual a 0.

4ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de poliésteres según lo especificado en las reivindicaciones 1ª o 2ª, en los que x es igual a 1.

15.

5ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de poliésteres, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en los que R es metilo.

20.

6ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de poliésteres, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en los que R es fluoro.

25.

7ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de poliésteres según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en los que R es metoxi.

30.

8ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de poliésteres según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en los que R' es etileno.



274666

9ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de poliesteres según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en los que R' es hexahidro-p-xilileno.

5. 10ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de poliesteres según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en los que R' es p-fenileno.

10. 11ª.- Procedimiento de preparación de nuevos poliesteres cristalinos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED.

1954