

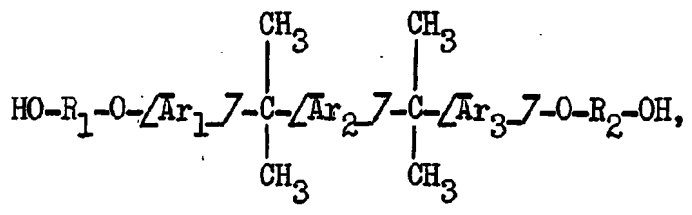
287055

287055

MEMORIA DESCRIPTIVA
 de una Patente de Invención a nombre de:
 FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, de
 nacionalidad alemana, domiciliada en LEVER-
 KUSEN (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA
 LA OBTENCION DE NUEVOS POLIESTERES".

.....ooo000ooo.....

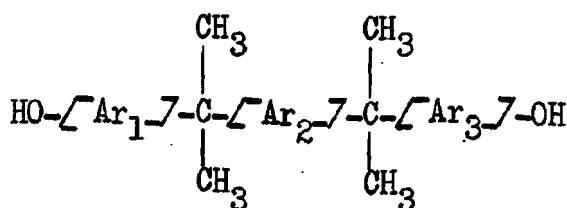
El invento tiene por objeto un procedimiento para la
 obtención de nuevos poliésteres por reacción de compuestos dihidro-
 xi orgánicos con ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores
 de ésteres por métodos ya conocidos, y que consiste en emplear
 5 para la síntesis de los poliésteres al menos parcialmente com-
 puestos de la fórmula general I



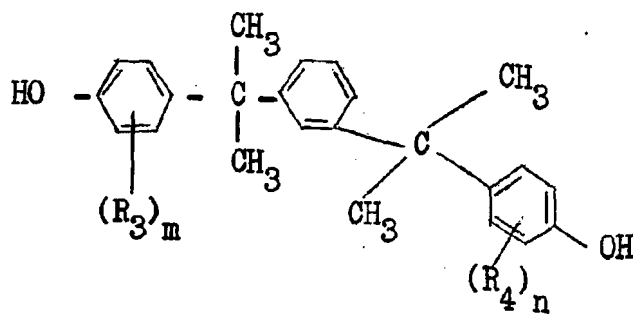
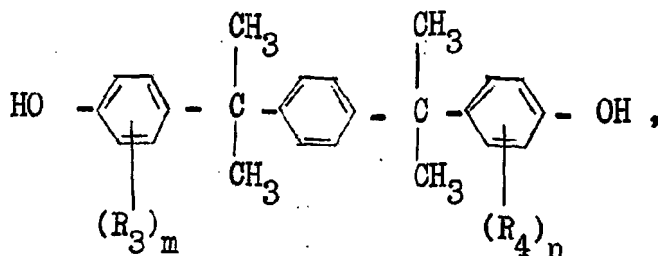


10 en la que $\text{[Ar}_1\text{]}$, $\text{[Ar}_2\text{]}$ y $\text{[Ar}_3\text{]}$ son iguales o diferentes y significan restos arileno sustituidos o no sustituidos, y R_1 así como R_2 restos alquilenos iguales o diferentes.

15 Compuestos de la citada clase son, por ejemplo, los éteres de bis-(β -hidroxietil), bis-(β -hidroxipropil), bis-(α -vinil- β -hidroxietil), bis-(β -hidroxiciclohexil) y éter β -hidroxietil- β' -hidroxipropílico de compuestos fenólicos de triarildihidroxi de la fórmula general II

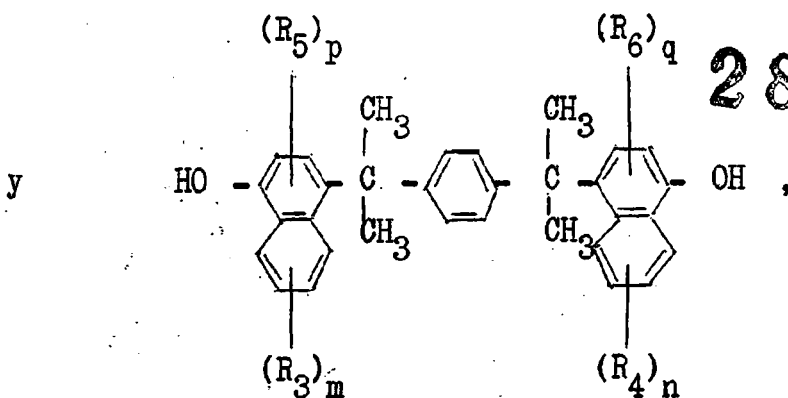


de las que por ejemplo se citan





287055

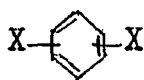


35

en las que R_3 hasta R_6 pueden ser radicales de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcoxilo, aroxilo o de halógeno, m y n significan números enteros desde 0 hasta 4 y p y q números enteros desde 0 hasta 2.

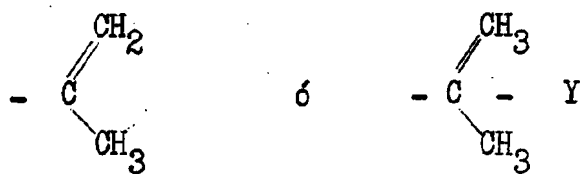
40

Los compuestos fenólicos de triarildihidroxi de la fórmula general II pueden obtenerse, por ejemplo, por reacción de un mol de un compuesto de la fórmula general III



en la que ambas X se encuentran mutuamente en posición p ó m y

45



50

e Y significan halógeno, hidroxilo, oxalquilo, oxarilo o acilo, con más de dos moles de fenol, de un dihidroxibenzol, de un fenol alquílico, arílico o de halogenuro, o de un naftol según el procedimiento de la patente española 274.545. Sus éteres de bishi-



droxialquilo de la fórmula general I pueden obtenerse de ahí en la forma acostumbrada, por ejemplo por reacción con óxidos de alquileno o alquilenclorhidrinas.

55

Según el invento, para la síntesis de los poliésteres pueden emplearse los compuestos de la fórmula general I como tales y hacerlos reaccionar con ácidos dicarboxílicos o sus derivados, o bien se les puede asimismo hacer reaccionar en forma de derivados formadores de poliésteres con compuestos dihidroxi y, por consiguiente, en caso dado con ellos mismos. Así, por ejemplo, a los ésteres bishalogenados del ácido carbónico o carbonatos de bisalquilo, de biscicloalquilo o bisarilo de los compuestos de la fórmula I se les puede hacer reaccionar con compuestos dihidroxi de toda clase, y también con los compuestos libres de la fórmula I, al estado de los correspondientes policarbonatos.

60

65

Además de los compuestos dihidroxi a emplear según el invento, pueden emplearse también para la modificación de los nuevos poliésteres cantidades más o menos grandes de compuestos dihidroxi corrientes para la fabricación de poliésteres, por ejemplo etilenglicol, propandiol-1,3, butandiol-1,4, butandiol-1,3, 2,2-dimetil-propandiol-1,3, decandiol-1,10, hidroquinona, resorcina, 1,6-dihidroxi-naftaleno, 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano, 1,1-(4,4'-dihidroxi-difenil)-ciclohexano, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfuro, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 1,4-di- β -hidroxi-etoxibenzol y 2,2-(4,4'-di- β -hidroxi-etoxi-difenil)-propano.

70

75

287055



Después, en la fabricación de los poliésteres puede eventualmente ser ventajoso agregar a la mezcla reaccionante pequeñas cantidades de compuestos monohidroxi como rompedores de cadena.

80

Como ácidos dicarboxílicos apropiados para el procedimiento se citan, por ejemplo, los siguientes: ácido oxálico, ácido succínico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido piridindicarboxílico, ácido 85 1,4-naftalindicarboxílico, 2,2-(4,4'-dicarboxi-difenil)-propano, 4,4'-dicarboxi-difenilsulfuro, 4,4'-dicarboxi-difenilsulfona, y además derivados de ácido, tales como halogenuros, ésteres, anhídridos o polianhídridos, por ejemplo anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido maléico, fosgeno, éster carbónico triclorometil-clorado, éster bishalogenado del ácido carbónico de compuestos di- 90 hidroxí, también de compuestos de la fórmula I (véase más arriba), éster dialquílico, dicitcloalquílico y diarílico del ácido carbónico, carbonatos bis-alquílicos, bis-cicloalquílicos y arílicos de compuestos dihidroxí, también de compuestos de la fórmula I 95 (véase más arriba), cloruro de oxalilo, difeniléster del ácido succínico, dicitclohexiléster del ácido adípico, dicloruro de ácido sebácico, difeniléster del ácido tereftálico, polianhidruros del ácido tereftálico, butiléster del ácido isoftálico-di-terciario, de los difenilésteres del 2,2-bis-(4-carboxi-fenil)-propano, 100 difeniléster del ácido fumárico y similares.



287053

Además es posible emplear también mezclas de diferentes ácidos dicarboxílicos o sus derivados. De paso pueden utilizarse asimismo ácidos hidroxicarboxílicos o sus derivados para la fabricación de poliésteres.

105

La fabricación de los nuevos poliésteres se hace por procedimientos corrientes, por ejemplo, por esterificación directa de los compuestos dihidroxi con los ácidos dicarboxílicos bajo deshidratación simultánea, o por transesterificación de ésteres de ácidos dicarboxílicos con los compuestos dihidroxi, eventualmente en presencia de catalizadores de transesterificación; en J. Polym. Sci. 54 (1961), páginas 385-410, se puede ver una relación de métodos de transesterificación y de los tipos de catalizador más usados. Caso de emplear halogenuros de ácidos dicarboxílicos o ésteres dihalogenados del ácido carbónico de compuestos dihidroxi, la condensación puede hacerse en presencia de medios enlazadores de ácidos, por ejemplo aminas terciarias, o por procedimientos de condensación de superficie límite según métodos conocidos.

115

120

De los nuevos compuestos dihidroxi según la fórmula I y ácidos dicarboxílicos, los cuales están libres de enlaces dobles de alqueno, se obtienen poliésteres lineales de buenas propiedades mecánicas y eléctricas que, sobre todo al emplear ácidos dicarboxílicos aromáticos, se distinguen por una gran estabilidad térmica, escasa absorción de agua y buena estabilidad a la saponificación.

125



Si se emplean, al menos en parte, ácidos dicarboxílicos α , β -no saturados, o sus derivados formadores de ésteres, se obtienen entonces poliésteres no saturados a los que, de forma en sí conocida, se puede endurecer por precipitación en productos insolubles de excelentes propiedades, por polimerización o polimerización mixta con compuestos monómeros de vinilo o/y de alil, tales como estírol, toluol vinílico, benzol divinílico, éster del ácido (meth-)acrílico o dialilftalato, a temperatura ambiente o alta temperatura, de preferencia en presencia de catalizadores de polimerización corrientes y, en caso dado, con adición de acelerantes de la polimerización y materias de relleno o texturas fibrosas.

En esta clase de poliésteres no saturados se trata en parte de masas plásticas amorfas hialinas. Con el empleo de compuestos dihidroxi según la fórmula I, los cuales tienen una estructura simétrica y pocas cadenas laterales, pueden obtenerse, por otra parte, poliésteres no saturados susceptibles de cristalización, cuyas mezclas con compuestos vinílicos monómeros polimerizables, materias de relleno o fibrosas inorgánicas u orgánicas y, en caso dado, inhibidores y catalizadores de polimerización, no son pegajosas y son susceptibles de conservación. Estas masas de resina de poliéster no saturadas, susceptibles de cristalización son particularmente aptas para la fabricación de masas plásticas colables, endurecibles, así como de productos fibrosos endurecibles previamente impregnados.



Las masas polimerizadas por precipitación a base de los nuevos poliésteres no saturados son superiores a las masas de resina de poliéster endurecidas corrientes, en cuanto a sus propiedades mecánicas y químicas. Se distinguen principalmente por una estabilidad al agua muy grande, así como por una excelente resistencia frente a lejías y disolventes.

Las partes que se mencionan en los siguientes ejemplos son partes en peso.

EJEMPLO 1:

160 21,7 partes de α, α' -bis-(4- β -hidroxietoxifenil)-p-diisopropil-benzol se funden juntamente con 10,9 partes de carbonato de difenilo haciendo pasar nitrógeno y se agitan durante 1/2 hora a 250°. Se reduce entonces poco a poco la presión en el transcurso de 2 horas hasta 1 Torr y de paso se destila el fenol separado. Después de otras dos horas de agitación a 270° bajo una presión de 0,4 Torr se forma una masa fundida muy viscosa, ligeramente amarilla, de policarbonato. El plástico claro que se obtiene después del enfriamiento funde a unos 160 - 190° y, medido en solución de cloruro de metileno al 0,5%, tiene una viscosidad relativa de 1,42; por ejemplo se disuelve en toluol, clorobenzol, dioxano, cloruro de metileno y cloroformo, y a partir de soluciones o de la masa fundida puede ser transformado en cuerpos moldeados, tales como artículos obtenidos por moldeo por inyección, hilos y hojas, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

165

170

287050



175

EJEMPLO 2:

180

Una mezcla de 19,3 partes de α , α' -bis-(4- β -hidroxietoxifenil)-p-diisopropilbenzol, 15,8 partes de difeniléster del ácido sebácico y 0,001 partes de acetato de cinc, se agita a 200 - 250° con una presión de 100 Torr, con lo que se destila la cantidad principal del fenol separado. Se aumenta entonces la temperatura hasta 280° y se baja la presión hasta 1 Torr en el transcurso de 1 hora. Al seguir calentando bajo una presión de 0,4 Torr se forma un poliéster lineal de alto peso molecular que, medido en solución de cloruro de metileno al 0,5%, tiene una viscosidad relativa de 1,36 y, frente al policarbonato descrito en el ejemplo 1, se distingue por una mejor solubilidad en disolventes orgánicos, por ejemplo en benzol y toluol.

185

EJEMPLO 3:

190

Una mezcla de 21,7 partes de α , α' -bis-(4- β -hidroxietoxifenil)-p-diisopropilbenzol, 15,9 partes de difeniléster del ácido isoftálico y 0,001 partes de acetato de sodio se agita durante 1 hora bajo una presión de 50 Torr a 250°, y se destila el fenol separado. Se reduce luego la presión hasta 0,5 Torr y se agita la mezcla a 280° hasta que se forma una masa fundida muy viscosa del poliéster lineal. Después del enfriamiento se obtiene un plástico claro, de tonalidad ligeramente amarilla que, medido en solución de cloruro de metileno al 0,5%, tiene una viscosidad relativa de 1,27 y por su estabilidad térmica particularmente buena

195



es muy apropiado para la fabricación de piezas moldeadas por inyección y de hojas electroaislantes.

EJEMPLO 4:

Una mezcla de 21,7 partes de α, α' -bis-(4- β -hidroxietoxifenil)-p-diisopropilbenzol, 9,9 partes de dimetiléster del ácido tereftálico y 0,005 partes de estearato de calcio, se calienta haciendo pasar nitrógeno durante 1 hora hasta 200 - 250°. Luego se vá reduciendo poco a poco la presión hasta 0,5 Torr, y a esta presión se sigue agitando la masa fundida durante 3 horas a 280 - 290°. Después que se enfría esta masa, se obtiene un plástico ligeramente amarillento que puede ser transformado según los procedimientos habituales en cuerpos de formas, tales como piezas moldeadas por inyección, hilos y hojas, de buenas propiedades mecánicas y eléctricas. La estabilidad de las hojas e hilos puede mejorarse mucho por estirado, de preferencia a alta temperatura.

EJEMPLO 5:

En un matraz de reacción dotado de agitador, entrada de nitrógeno y refrigerador descendente se calientan 1082 partes de una mezcla de β -hidroxietil- β' -hidroxipropil-éter, bis-(β -hidroxietil)-éter-y bis-(β -hidroxipropil)-éter de α, α' -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenzol, que fué obtenida por reacción de α, α' -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenzol con óxido de propileno y óxido de etileno en la relación molar 1 : 1 : 1, y 274 partes de anhídrido de ácido maleíco bajo ausencia de oxígeno y

287055



225 haciendo pasar nitrógeno, primero 1 hora hasta 160°, luego, des-
tilando el agua de condensación, 5 horas hasta 170° y, después,
225 hasta 185° hasta que el índice de acidez del poliéster no satura-
do obtenido haya disminuído a 18. Se mezcla entonces el producto
de la reacción con 0,22 partes de hidroquinona y se vierte.

230 Después del enfriamiento y solidificación, 100 partes
del producto triturado se disuelven completamente en 100, partes
de estírol a temperatura ambiente. Se mezcla esta solución con 6
partes de una solución al 50% de butilperbenzoato terciario, se
vierte entre dos placas de vidrio sujetas con una separación de
2 mm ó 4 mm entre sí y se la endurece por precipitación en el baño
maría de una temperatura de 95°. La masa se gelifica entonces des-
235 pués de 7 minutos. Las placas de poliéster endurecidas se las deja
durante la noche a 100°, para que se templen. Después de este tra-
tamiento tienen muy buenas propiedades mecánicas y excelente esta-
bilidad frente al agua caliente y productos químicos agresivos.

EJEMPLO 6:

240 608 partes de α , α' -bis-(4- β -hidroxietoxifenil)-m-
diisopropilbenzol, 16 partes de 1,2-propandiol y 174 partes de áci-
do fumárico se esterifican juntamente de acuerdo con los datos ex-
puestos en el ejemplo 5, hasta conseguir un índice de acidez de
17. Se obtienen así 46 partes de destilado. En el producto claro
245 de la esterificación se disuelven 0,12 partes de hidroquinona y
se le deja enfriar. De este modo solidifica en forma de una masa
hialina.

287055



El poliéster estabilizado puede disolverse con ligero calentamiento en 70% en peso de estírol, y después de añadir 1,5% de butilperbenzoato terciario y agregar esteras de fibra de vidrio, se puede endurecer en herramientas prensadoras a unos 130° en el transcurso de 5 minutos en piezas plásticas de excelentes propiedades.

EJEMPLO 7:

255 575 partes de α, α' -bis-(4- β -hidroxietoxifenil)-p-diisopropilbenzol y 151 partes de ácido fumárico se calientan a 160-190° al tiempo que se destila el agua de condensación, hasta que el índice de acidez del poliéster resultante haya descendido hasta 12. A continuación se disuelven 0,11 partes de hidroquinona y 0,11 partes de quinona en el producto de la reacción. El poliéster caliente se vierte luego sobre una chapa esmaltada en la que solidifica en forma de una masa endurecida, hialina, que puede triturarse en granulado en un molino de laboratorio.

265 270 partes del poliéster molido se disuelven, a unos 85°, en 180 partes de estírol y se mezclan con 13,5 partes de una solución al 50% de butilperbenzoato terciario. La solución todavía caliente, catalizada, se vierte sobre una estera de fibra de vidrio de 150 g de peso y 50 x 50 cm de dimensión. Sobre la resina se coloca inmediatamente una segunda estera igual, a la que se cubre con una hoja. Seguidamente se estira la resina por laminación. Cuando la mezcla resinosa se ha enfriado y cristalizado en toda la sección, lo que sucede en unos pocos minutos, puede



275

quitarse ya la hoja. La estera impregnada de resina obtenida de esta manera está seca y no es pegajosa. En el curso de pocos minutos puede endurecerse por precipitación en una herramienta prensadora a 135° y a una presión de 10 kg/cm².

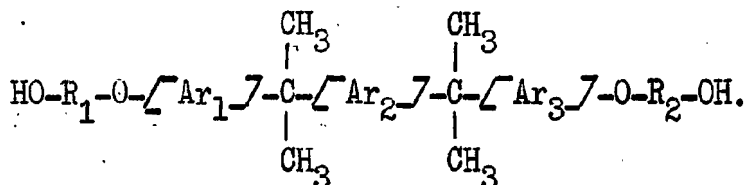
-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

280

1.- Procedimiento para la obtención de nuevos poliésteres, caracterizado porque por reacción de compuestos dihidroxi con ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres, para la síntesis de los poliésteres se emplean, al menos en parte, compuestos de la fórmula general

285



en la que [Ar₁], [Ar₂] y [Ar₃] son iguales o diferentes y significan restos arileno sustituidos o no sustituidos, y R₁ así como R₂ restos alquilenos iguales o diferentes.

300

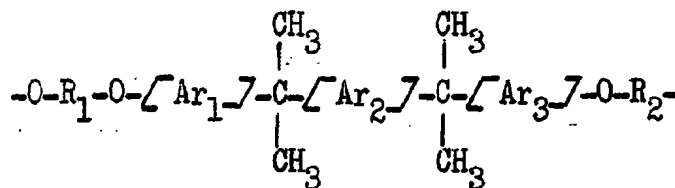
2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como ácidos dicarboxílicos se emplean, al menos en parte, ácidos dicarboxílicos α, β-no saturados o sus derivados susceptibles de esterificación.

3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones



16 ABR 1933

305 anteriores, caracterizado porqué los nuevos poliésteres a base de compuestos dihidroxi orgánicos y ácidos dicarboxílicos, tienen un contenido de restos de compuestos de la fórmula general



310

en la que [Ar₁], [Ar₂] y [Ar₃] son iguales o diferentes y significan restos arileno sustituidos o no sustituidos, y R₁ así como R₂ restos alquileo iguales o diferentes.

315

4.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los poliésteres tienen un contenido de restos de ácidos dicarboxílicos α, β-no saturados.

5.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS POLIESTERES.

320

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

Madrid, 16 ABR. 1933

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS
P. P.