

287.571 29 MAY 1963



287071

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO PARA PRE-
PARAR ESTRUCTURAS CONFIGURADAS, TALES COMO FILAMENTOS,
PELICULAS Y SIMILARES".

a favor de

E. I. du Pont de Nemours and Company

domiciliado en Wilmington 98, Delaware, EE.UU.

PRIORIDAD: de las solicitudes de patente estadouni-
denses No. 187.982 del 16 de abril de 1962,
y No. 264.783 del 13 de marzo de 1963.

INVENTOR: Robert Gene Thompson, de nacionalidad esta-
dounidense.

287071



20 MAY 1955

5

Este invento se refiere a una nueva clase de glicoles alicíclicos de alto peso molecular. Más particularmente está relacionado con glicoles que contienen al menos 14 átomos de carbono y caracterizado por la presencia de dos grupos hidroximetilciclohexílicos. El invento también comprende nuevos ésteres, incluyendo poliésteres y poliesteramidas, preparados de los glicoles, así como fibras, películas, y otros artículos conformados producidos de los polímeros.

10

En general, el presente invento comprende glicoles y ésteres de los mismos en los cuales el glicol contiene dos grupos hidroximetilciclohexílicos, estando seleccionado cualquier constituyente adicional del glicol de la clase que consiste de grupos de éter oxígeno e hidrocarburos saturados que tienen un total de hasta 8 átomos de carbono, incluyendo la clase de bis(hidroximetilciclohexil) alkanes que tienen hasta un total de 22 átomos de carbono y ésteres de los mismos.

15

20

Se ha descubierto ahora que estos glicoles pueden prepararse sin dificultad y que resultan excepcionalmente útiles para reaccionar con ácidos dicarboxílicos o derivados de los mismos formadores de ésteres para preparar poliésteres o poliesteramidas de condensación lineal. Los nuevos poliésteres se caracterizan por poseer puntos de fusión generalmente altos y son particularmente aptos para la preparación de fibras, películas, cintas y artículos similares así como otros artículos conformados obtenidos utilizando los poliésteres como composiciones de moldeo.

25

30

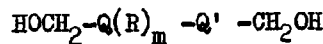
Una realización del invento comprende glicoles que contienen dos grupos 2-(hidroximetil)ciclohexílicos, estando seleccionado cualquier componente adicional del glicol de la clase consistente en éter oxígeno y grupos de hidrocarburos saturados que tienen un total de hasta 8 átomos de carbono. Los poliésteres y

287071 287071 291

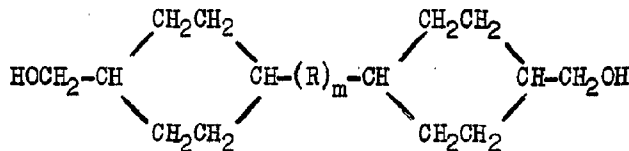


poliesteramidas preparados de estos glicoles o sus ésteres son es-
pecialmente útiles para la formación de película, artículos moldeados y similares.

Otra realización del invento comprende la clase de glicoles que tiene la siguiente formula general:



en la cual Q y Q' son radicales de hidrocarburo saturados divalentes del grupo consistente en 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno y derivados de bajo alquil de los mismos; m es 0 o 1; y R es un radical de hidrocarburo saturado divalente que contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Preferiblemente una cadena de átomos de carbono que enlaza dichos radicales Q y Q' no contiene más de 4 átomos de carbono. R puede consecuentemente representar cualquier radical alquileno de hasta 8 átomos de carbono, bien de cadena recta, ramificada o cíclica. Los poliesteres o poliesteramidas preparados de estos glicoles o sus ésteres son útiles no solamente para películas y artículos moldeados sino que también resultan especialmente útiles en la formación de fibras. Una clase preferida de glicoles, particularmente útiles como componentes de los referidos polimeros formadores de fibras, son los bis(4-hidroximetil-ciclohexil) alkanes de hasta 22 átomos de carbono representados por la fórmula:



en la cual m y R tienen la definición dada anteriormente.

Un método general útil en la obtención de los nuevos glicoles comprende una reducción en dos fases de los correspondientes ácidos bibenzoicos o bis(carboxifenil)alcanes o éteres, cuyo método implica la reducción de los núcleos aromáticos (benceno) a nucleos alicíclicos (ciclohexano) seguida mediante la reducción de

28707129



los grupos carboxílicos a grupos de hidroximetil. La reducción de los núcleos de benceno se realiza adecuadamente mediante la hidrogenación de un éster del ácido usando óxido de platino o rutenio como catalizador; mientras que la reducción de los grupos de carboxilato del éster alicíclico resultante se realiza fácilmente mediante la hidrogenación con un catalizador tal como cromita de cobre o por reacción con litio aluminio hidrido. Los productos glicólicos así obtenidos consisten en cada caso en una mezcla de varios isómeros geométricos, v.g., compuestos que tienen el mismo esqueleto carbónico pero que se presentan en varias formas "sin" y "anti", y en el caso de los glicoles que tienen los grupos hidroximéticos en la 2- y 3- posición, también se presentan en formas "sin" y "anti". Se ha descubierto que las mezclas glicólicas obtenidas de esta manera pueden purificarse fácilmente para eliminar vestigios de ésteres y otras impurezas no glicólicas mediante procedimientos de purificación convencional tal como recristalización o destilación, y que los productos de glicol obtenidos de esta forma son excepcionalmente útiles en la preparación de poliésteres sin separar los isómeros a no ser que resulte deseable.

Ejemplos de los nuevos glicoles de la presente invención se muestran en la Tabla I, juntamente con los materiales ácidos de partida de los cuales pueden derivarse mediante el procedimiento de reducción en dos fases descrito anteriormente.

TABLA I

COMPUESTOS Y GLICOLES DE BIS(CARBOXIFENIL) OBTENIDOS POR REDUCCION

| <u>Acido</u> | <u>Glicol</u> |
|--|---|
| 1. 4,4'-Acido Bibenzoico | Bis(4-hidroximetilciclohexil) |
| 2. 3,3'-Acido Bibenzoico | Bis(3-hidroximetilciclohexil) |
| 3. 3,4'-Acido Bibenzoico | 3,4'-Bis(hidroximetil)- biciclohexil |
| 4. 2,2'- Dimetil-4,4'- Acido Bibenzoico | Bis(4-hidroximetil-2- metilciclohexil) |



287071

TABLA I (Continuación)

COMPUESTOS Y GLICOLES DE BIS(CARBOXIFENIL) OBTENIDOS POR REDUCCION

| | Acido | Glicol |
|----|--|--|
| 5 | 5. 3,3'-Dimetil-4,4'- Acido Bibenzoico | Bis(4-hidroximetil-3- metilciclohexil) |
| | 6. 2,2'-Dimetil-5,5'- Acido Bibenzoico | Bis(3-hidroximetil-6- metilciclohexil) |
| | 7. 2,2'-Di-isopropil-5,5'- Acido Bibenzoico | Bis(3-hidroximetil-6- isopropilciclohexil) |
| 10 | 8. Bis(4-carboxifenil)- metano | Bis(4-hidroximetilciclo- hexil)metano |
| | 9. Bis(3-carboxifenil)- metano | Bis(3-hidroximetilciclo- hexil)metano |
| | 10. 1,1-Bis(4-carboxi- fenil)etano | 1,1-Bis(4-hidroximetil- ciclohexil)etano |
| 15 | 11. 1,2-Bis(4-carboxi- fenil)etano | 1,2-Bis(4-hidroximetil- ciclohexil)etano |
| | 12. 1,2-Bis(3-carboxi- fenil)etano | 1,2-Bis(3-hidroximetilciclo- hexil)etano |
| 20 | 13. 2,2-Bis(4-carboxi- fenil)propano | 2,2-Bis(4-hidroximetilciclo- hexil)propano |
| | 14. 1,3-Bis(4-carboxi- fenil)propano | 1,3-Bis(4-hidroximetilciclo- hexil)propano |
| | 15. 1,4-Bis(4-carboxi- fenil)butano | 1,4-Bis(4-hidroximetilciclo- hexil)butano |
| 25 | 16. 1,1- Bis(4-carboxi- fenil)butano | 1,1- Bis(4-hidroximetilciclo- hexil)butano |
| | 17. 1,1-Bis(3-carboxi- fenil)butano | 1,1- Bis(3-hidroximetilciclo- hexil)butano |
| 30 | 18. 1,2- Dimetil-1,2-bis(4- carboxifenil)butano | 1,2-Dimetil-1,2-bis(4-hidroxi- metilciclohexil)butano |



287071

TABLE I (Continuación)

COMPUESTOS Y GLICOLAS DE BIS(CARBOXIFENIL) OBTENIDOS POR REDUCCION

| | Acido | Glicol |
|----|---|---|
| 5 | 19. 3,3-Bis(3-carboxifenil)-pentano | 3,3-Bis(3-hidroximetilciclohexil)pentano |
| | 20. 3,4-Dimetil-3,4-bis(4-carboxifenil)hexano | 3,4-Dimetil-3,4-bis(4-hidroximetilciclohexil)hexano |
| | 21. 4,4"-p-Acido Terfénico | 1,4-Bis(4-hidroximetilciclohexil)ciclohexano |
| 10 | 22. 4,4" -m-Acido Terfénico | 1,3- Bis(4-hidroximetilciclohexil)ciclohexano |
| | 23. Bis(4-carboxifenil) Eter | Bis(4-hidroximetilciclohexil)eter |
| 15 | 24. Bis(4-carboxifenoxi)-etano | Bis(4-hidroximetilciclohexiloxi)etano |
| | 25. Bis(4-carboxifenoxi)-butano | Bis(4-hidroximetilciclohexiloxi)butano |
| | 26. 2,8-Dibenzofurandicarboxílico Acido | 2,8-Bis(hidroximetil)dodecahidrodibenzofuran |
| 20 | 27. Acido Difénico | Bis(2-hidroximetilciclohexil) |
| | 28. 2,3'-Acido Bibenzoico | 2,3' -Bis(hidroximetil)-biciclohexil |
| | 29. 2,4' -Acido Bibenzoico | 2,4' - Bis(hidroximetil)-biciclohexil |
| 25 | 30. 3,4' -Dimetil-2,2'-Acido bibenzoico | 3,4' -Dimetil-bis(2-hidroximetilciclohexil) |
| | 31. 4,4' -Dimetil-2,2'-Acido bibenzoico | Bis(2-hidroximetil-4-metilciclohexil) |
| 30 | 32. 5,5' -Dimetil-2,2'-Acido bibenzoico | Bis(2-hidroximetil-5-metilciclohexil) |

287071



TABLA I (Continuación)

COMPUESTOS Y GLICOLES DE BIS(CARBOXIFENIL) OBTENIDOS POR REDUCCION

| | Acido | Glicol |
|----|--|--|
| 5 | 33. 3,3'-Dimetoxi-4,4'- Acido bibenzoico | Bis(4-hidroximetil-3-metoxi- ciclohexil) |
| | 34. 5,5'-Dimetoxi-2,2'- Acido bibenzoico | Bis(2-hidroximetil-5-metoxi- ciclohexil) |
| | 35. 6-Etil-2,2'-Acido biben- zoico | 6-Etil-bis(2-hidroximetil- ciclohexil) |
| 10 | 36. 4'-Isopropil-3-metil- 2,2'-Acido bibenzoico | 4'-Isopropil-3-metil-bis(2- hidroximetilciclohexil) |
| | 37. 2,2'-Difenilmetano- Acido dicarboxílico | Bis(2-hidroximetilciclohexil)- metano |
| 15 | 38. 2,4'Difenilmetano Acido dicarboxílico | 2,4'Bis(hidroximetilciclohexil)- metano |
| | 39. 4,4'-Dimetoxi-3,3'- Acido difenilmetanodicar- boxílico | Bis(3-hidroximetil-4-metoxi- ciclohexil)metano |
| 20 | 40. 1,2-Bis(2-carboxi- fenil)etano | 1,2-Bis(2-hidroximetilciclo- hexil)etano |
| | 41. 1,2-Bis(2-carboxi-6- metilfenil)etano | 1,2-Bis(2-hidroximetil-6- metilciclohexil)etano |
| | 42. 2,2-Bis(2-carboxi- fenil)butano | 2,2-Bis(2-hidroximetil- ciclohexil)butano |

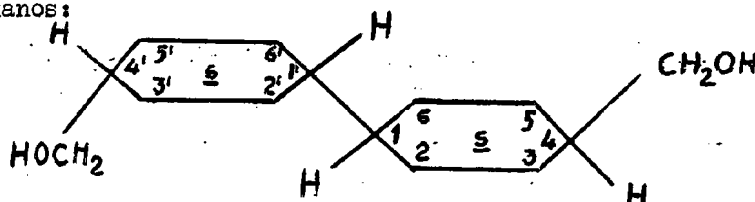
25 Aunque los productos glicólicos obtenidos por la se-
cuencia de reducción de dos fases pueden emplearse directamente en
la preparación de poliésteres, se ha descubierto que pueden prepa-
rarse isómeros geométricos determinados y también que puede pro-
porcionarse una etapa de isomerización para alterar la proporción
30 de los diversos isómeros contenidos en el producto. En el caso de

287071

23 MAY. 1953



bis(4-hidroximetilciclohexil) por ejemplo, se ha descubierto que la hidrogenación de dimetil 4,4'-bibenzoato proporciona una mezcla de tres dimetil dodecahidro-4,4' bibenzoatos isoméricos. La recristalización de la mezcla de ester isomérico a partir de 90% de metanol 10% de agua arroja una primera recogida de cristales relativamente puros de uno de los isomeros geométricos de dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato, exhibiendo un punto de fusión de 98°C. La reducción de este isómero del ester con litio aluminio hídrico produce un isomero geométrico puro y simple del glicol, designado en esta memoria como "c,c" -bis(4-hidroximetil-ciclohexil), que tiene un punto de fusión de 123°C, y cede un ester dibenzoato que tiene un punto de fusión de 113°C. Este isómero se ilustra en la siguiente fórmula estructural en la cual cada uno de los grupos hidroximetílicos es cis con respecto a la cadena que enlaza los dos anillos ciclohexanos:



cis,cis-bis(4-hidroximetilciclohexil)

en la cual los átomos de carbono en las posiciones 1,1', 4, y 4' así como los átomos de hidrogeno enlazados a estas posiciones y los átomos de carbono de los grupos hidroximetílicos están situados en el plano del papel, los átomos de carbono 2,2',3 y 3' están situados por encima del plano del papel, los átomos de carbono 5,5',6 y 6' están situados por debajo del plano del papel, y el símbolo s indica que el anillo está saturado (v.g. que el anillo de 6 miembros es un anillo de ciclohexano).

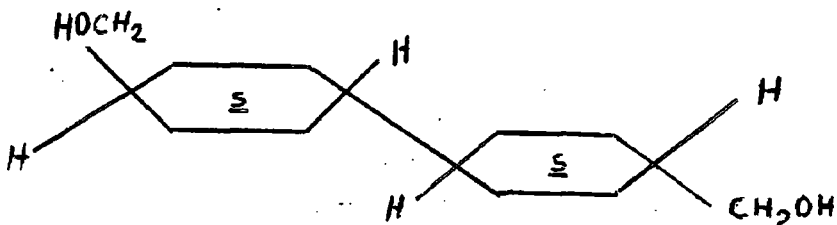
Como se ha descrito anteriormente, la hidrogenación de dimetil 4,4'-bibenzoato a una mezcla de dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoatos seguida por recristalización da como resultado la sepa-



29 MAY. 1953

287071

ración de cantidades de uno de los isómeros puros (p.f. a 98°C). La saponificación de los ésteres que quedan en el líquido madre a las sales sódicas de los ácidos mezclados produce una solución de la cual parte del producto restante puede salificarse como un isómero relativamente puro. El producto salificado, cuando es esterificado con metanol, cede un isómero geométrico de dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato que funde a 116°C., que difiere del ester isomérico que funde a 98°C descrito anteriormente. La reducción del ester que funde a 116°C con litio aluminio hidrido produce un isómero geométrico puro del glicol, designado en esta memoria como "t,t" -bis(4-hidroximetilciclohexil), el cual tiene un punto de fusión de 184°C. y produce un ester dibenzoato que tiene un punto de fusión de 127°C. Este isómero se ilustra en la siguiente fórmula estructural en la cual cada uno de los grupos hidroximetílicos es trans con respecto a la cadena que enlaza los dos anillos ciclohexanos:



trans, trans-bis(4-hidroximetilciclohexil)

en la cual cada uno de los símbolos se emplea como se ha definido anteriormente.

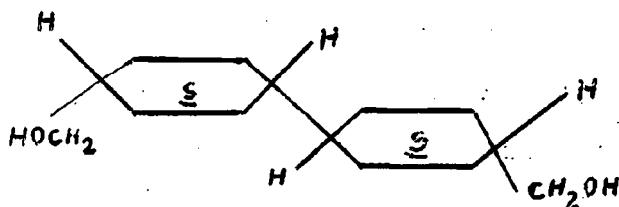
Del residuo líquido restante después del procedimiento de salificación descrito antes al preparar la mezcla de dodecahidro-4,4' -bibenzoatos se obtiene un ácido mezclado que, al recristalizar se con ácido acético acuoso y esterificarse con metanol, produce el tercer isómero de dimetil dodecahidro-4,4' -bibenzoato en un grado de pureza del 80%.

La reducción de este ester con litio aluminio hidrido, seguida por una recristalización repetida a partir de etanol acuoso



287071

y después a partir de acetato etílico, produce un isómero geométrico puro, designado en esta memoria como "c,t"-bis(4-hidroximetilciclohexil), el cual tiene un punto de fusión de 135°C y produce un ester dibenzoato que tiene un punto de fusión de 76°C. Este isómero se ilustra en la siguiente fórmula estructural en la cual uno de los grupos hidroximetílicos es cis con respecto a la cadena que enlaza los dos anillos ciclohexanos y el otro grupo es trans:



cis, trans-bis(4-hidroximetilciclohexil)

Se ha descubierto que la preparación del isómero "t,t"-bis(hidroximetilciclohexil) se facilita grandemente saponificando el producto de hidrogenación crudo que comprende los tres bibenzoatos-4,4'-dodecahidro dimetil isoméricos con respecto a la mezcla correspondiente de ácidos isoméricos, seguido por calentamiento de los ácidos mezclados a 300°C en vacío. Los ácidos son isomerizados de manera sustancialmente completa al isómero del ácido mas estable al calor; y se ha descubierto que el "t,t"-isómero del glicol es obtenido bajo esterificación del ácido y su reducción con litio aluminio hídrido. Mediante este procedimiento se obtienen grandes resultados en la conversión del material de partida 4,4'-bibenzoato a "t,t"-bis-(4-hidroximetilciclohexil).

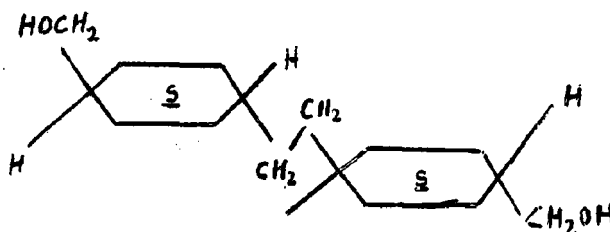
De igual manera, otras mezclas de isómeros de ácido alicíclico obtenidos como intermediarios en la preparación de los nuevos glicoles del invento pueden isomerizarse con la ayuda de calor aplicado al isómero más estable, corrientemente el isómero trans-trans, como un paso en la producción en gran rendimiento del correspondiente isómero geométrico puro del glicol. Por ejemplo, etano

29 MAY.



287071

dodecahído 1,2-bis(4,carboxifenil) puede calentarse a 300°C en va-
 cío, seguido por esterificación del ácido y reducción con litio alumi-
 nio hídrido, para formar un isomero geométrico puro del glicol corres-
 pondiente, designado en esta memoria como etano "t,t"-1,2-bis(4-hi-
 droximetilciclohexil), el cual tiene un punto de fusión de 167°C y
 forma un ester dibenzoato que tiene un punto de fusión de 109°C. Este
 isómero se muestra en la siguiente fórmula estructural:



etano-trans, trans-1,2-bis(4-hidroxi metilciclohexil)

Los nuevos polímeros del invento, en su más amplio alcan-
 ce, comprenden polímeros de sólida condensación lineal de un ácido
 dicarboxílico y un glicol que contienen dos grupos de hidroximetil-
 ciclohexil, estando seleccionado cualquier constituyente adicional
 de la clase consistente de éter oxígeno y grupos de hidrocarbros sa-
 turados que tienen un total de hasta 8 átomos de carbono. Más espe-
 cíficamente, el polímero puede estar compuesto de un ácido dicarbo-
 xílico y de al menos un compuesto bifuncional reactivo con ácidos
 dicarboxílicos para formar polímeros de condensación lineal, consis-
 tiendo al menos el 50 mol. % de dicho compuesto bifuncional de dicho
 glicol que contiene dos grupos hidroximetilciclohexil. El resto
 del componente bifuncional puede ser otro compuesto dihidroxi, una
 diamina, un hidroxiaído, una hidroxiamina, o un aminoácido. Cuando
 más de un componente bifuncional se hace reaccionar con el ácido di-
 carboxílico, el interpolímero resultante puede ser, bien no uniforme
 o bien segmentado (interpolímero ("bloque")). El ácido dicarboxílico,
 que puede contener hasta alrededor de 26 átomos de carbono, contiene
 preferiblemente cuando menos un núcleo carbocíclico de 6 miembros y

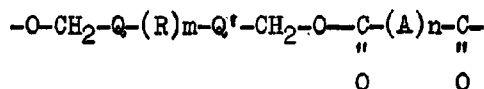
287071

29 MAY 1963



la cadena más corta de átomos de carbono que enlaza los dos grupos carboxílicos incluye preferiblemente al menos tres átomos de carbono cíclicos del núcleo.

Una ejecución preferente de la invención comprende poliésteres caracterizados por poseer unidades recurrentes de la siguiente fórmula:



en la cual n es 0 o 1, A es un radical orgánico divalente que corresponde al radical A en el ácido dicarboxílico empleado como material de partida, A(COOH)₂, y los otros símbolos se emplean como han sido definidos anteriormente. Preferiblemente, A contiene de 6 a 24 átomos de carbono incluyendo al menos un núcleo carbocíclico de 6 miembros, y los grupos carboxil están separados por una cadena de al menos tres átomos de carbono nucleares. Por lo tanto, A puede ser un radical arileno, aralquileno, o cicloalquileno de 6 a 24 átomos de carbono derivado del ácido dicarboxílico de fórmula A(COOH)₂, estando unidos los grupos carboxílicos; en posiciones distintas de la posición orto sobre el anillo.

El material de partida compuesto de ácidos dicarboxílicos a partir del cual se preparan los poliésteres puede estar en forma de sus derivados formadores de ésteres, v.g., sus haloideas carbonilos, anhídridos, sales, o ésteres, y particularmente sus ésteres con los alcoholes alifáticos más bajos o con fenol. El ácido 4,4' Bibenzoico es un ejemplo de un ácido dicarboxílico que puede usarse con los nuevos glicoles para formar poliésteres; y este ácido es en verdad particularmente preferido para el propósito de producir poliésteres adecuados para hilar filamentos textiles. Otros ejemplos de ácidos apropiados incluyen el ácido 2,2'- y 3,3'-dimetil-4,4'-bibenzoico el ácido 2,2'-dibromo-4,4'-bibenzoico, el metano bis-(4-carboxifenil)

2870



29 MAY 1963

el etano 1,1- y 1,2-bis(4-carboxifenoxi), el propano 2,2-bis-(4-carboxifenil), el etano 1,2-bis(4-carboxifenoxi), el eter bis-4-carboxifenil, el sulfuro bis-4-carboxifenil, el ketono bis-4-carboxifenil, el sulfoxido bis-4-carboxifenil, el sulfono bis-4-carboxifenil, el ácido 2,8-dibenzofurandicarboxílico, el ácido teraftálico, el ácido metilteraftálico, el ácido 2,5- o 2,6-dimetilteraftálico, el ácido cloroteraftálico, el ácido 2,5-dicloroteraftálico, el ácido fluoroteraftálico, el ácido isoftálico, los ácidos naftalenodicarboxílicos y especialmente los isómeros 1,4- 1,5-, 2,6-, y 2,7, el ácido oxálico, el ácido fenilenodiacético, el ácido 4-carboxifenoxiacético, el ácido m- y p- terfenilo-4,4'' dicarboxílico, el ácido dodecahidrobibenzoico, el ciclohexano 1,1-bis(4-carboxifenilo), el ácido hexahidroteraftálico, el ácido 4,4' -estilbenedicarboxílico, y el ácido octodecahidro-m-terfenil-4,4'' -dicarboxílico. El radical divalente A está preferiblemente compuesto primariamente de carbono e hidrogeno pero puede contener, además de los dos grupos carboxílicos, otros componentes o sustitutivos no hidrocarbónicos que son inertes en la reacción de poliesterificación. Por ejemplo, pueden estar presentes sustitutivos de halógeno. El radical A puede también ser un radical que contenga chalcógeno en el cual cada átomo de chalcógeno está enlazado a carbono o a un átomo diferente de chalcógeno. Así, las unidades que se repiten pueden contener radicales de eter, carbonilo, sulfuro, suffóxido, o sulfonilo. También pueden emplearse mezclas de los ácidos dicarboxílicos.

Los poliesteres de la invención se preparan haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico o un derivado formador de esteres de aquel, tal como se describió anteriormente, con uno de los nuevos glicoles cicloalquilénicos de la invención, v.g. bis(hidroximetilciclohexil) o un alcano o eter bis(hidroximetilciclohexil), o un derivado formador de esteres del glicol deseado. Por un derivado formador de esteres del glicol deberá entenderse un derivado del nuevo glicol



1953

287071

que contenga grupos funcionales equivalentes a los grupos hidroxilos en su habilidad para reaccionar con grupos carboxílicos, tales como esterres del glicol con ácido acético u otros ácidos alifáticos mas bajos.

5 Un método adecuado para preparar los polímeros comprende la reacción de un ester alquilo de un ácido dicarboxílico con uno de los nuevos glicoles cicloalquilenos en una reacción de intercambio de esterres seguida de policondensación a alta temperatura y a baja presión parcial del glicol, hasta que se produce un polímero del deseado peso molecular. Al llevar a cabo la reacción de intercambio de esterres, al menos debería utilizarse una proporción molecular del nuevo glicol cicloalquilenico por proporción molecular del ester dicarboxílico, preferiblemente alrededor de 1,5 a 1,8 moles del glicol por mol. del ester. Es conveniente emplear un ester del ácido dicarboxílico formado a partir de un alcohol o un fenol que tenga un punto de fusión considerablemente por debajo del punto de fusión del nuevo glicol cicloalquilenico de manera que el primero puede ser retirado fácilmente de la zona de reacción por destilación. Se prefiere usar los esterres de metil o etil, puesto que estos esterres se forman de 10 alcoholes que, debido a sus puntos de fusión relativamente bajos, se separan facilmente del glicol por destilación. El calentamiento deberá ser por encima del punto de fusión de la mezcla de reacción y por encima del punto de fusión del alcohol o fenol que va a ser desplazado. El calentamiento deberá efectuarse bajo condiciones tales que el alcohol o fenol desplazado pueda ser retirado de la zona de 15 reacción, generalmente por medio de equipo de destilación convencional. El calentamiento se aplica generalmente a presión atmosférica, pero pueden usarse presiones menores o mayores si se desea. La reacción de intercambio de esterres se lleva a cabo ventajosamente en la presen 20 cia de catalizadores de intercambio de esterres tales como acetato de 25 30



287071

manganeso, acetato calcico, litargio, metoxido sódico, hexabutoxitana-
to hidrogeno sodico, titanatos tetra-alquil, tales como titanato de
tetraisopropilo, u otros catalizadores intercambiables de esterres de
los descritos en la literatura relativa a la preparación de polieste-
res.

5 Siguiendo la reacción de intercambio de esterres, se con-
tinua el calentamiento bajo presión reducida hasta que el exceso de
glicol es retirado y la reacción de polimerización ha procedido hasta
10 el grado deseado. Las fases finales de la polimerización pueden lle-
varse a cabo con polímero en estado fundido o, si se desea, puede
completarse la reacción mediante una fase de polimerización sólida.
La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en presencia de
catalizadores tales como trióxido antimonio, litargio, acetato de
15 zinc, u otras catalizadores policondensadores indicados en la litera-
tura. El hexabutoxitanato sódico de hidrogeno y los titanatos tetra-
alquil tales como el titanato de tetraisopropilo son ejemplos de
catalizadores que pueden emplearse para las dos fases de intercambio
y polimerización de esterres.

20 Tal como se usa en la presente memoria el término "polies-
ter" pretende incluir no solamente los homopoliesteres sino también
los copoliesteres, terpoliesteres y similares.

25 Aunque la ejecución preferida del invento comprende polies-
teres en los cuales todas, o sustancialmente todas (v.g. mas del 90%)
las unidades estructurales recurrentes consisten en ácidos dicarbo-
xílicos con un bis(hidroximetilciclohexil) o un bis(hidroximetilciclo-
hexil) alcanos, o eter, particularmente con bis(4-hidroximetilciclohe-
hexil) o un bis(4-hidroximetilciclohexil)alcano, debiendo entenderse
que el invento también comprende poliesteres en los cuales están
30 presentes residuos de otros compuestos hidroxil. En general, al menos
alrededor del 50% molar del componente hidroxil del poliester deberá

29 MAY.



ser un bis(Hidroximetilciclohexil), un bis(hidroximetilciclohexil) alcano, o mezclas de los mismos, aunque por supuesto pueden emplearse proporciones mas reducidas. Por "componente hidroxil" del poliester deberá entenderse la suma de todos los componentes hidroxil sustituidos que serían formados por hidrolisis de los eslabones o enlaces carbonil oxil en la cadena polimérica. El compuesto hidroxil remanente del poliester, hasta alrededor del 50% molar, puede ser cualquier compuesto dihidroxil conveniente o ácido hidroxicarboxílico. Ejemplos de tales compuestos incluyen glicol etileno, glicol propileno, glicol butileno, 2,2-dimetilpropileno glicol, 2-metil-2-etilpropileno glicol, 2-metil-2-propilpropileno glicol, 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-1,5-pentanediol, glicol hexametileno, glicol decametileno, glicol dietileno, tioglicol etileno, glicol cis- o trans-hexahidro-p-xilileno, quinitol cis- o trans, decahidro-1,4-, -1,5-, -2,6-, o -2,7-bis(hidroximetil)-naftaleno, 1,1-bis(hidroximetil)ciclohexano, 4-(2-hidroxietil)ácido benzoico, y 4-(2-hidroxietoxil) ácido benzoico.

El remanente del componente hidroxil puede también ser un fenol dihidrico. Un método conveniente de preparar tales copoliesteres comprende (A) preparar un homopoliester de uno de los nuevos glicoles cicloalquilenos de la invención y un ácido dicarboxílico como se los descritos anteriormente, (B) preparar un homopoliester del fenol dihidrico con el ácido dicarboxílico, por ejemplo, mediante reacción del fenol dihidrico con el ester difenil del ácido en presencia de acetato de sodio como catalizador, y (C) mezclar en fusión el glicol poliester y el poliester de fenol dihidrico en las deseadas proporciones bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla fundida forma inicialmente un copoliester en bloque, pero si la mezcla se mantiene aproximadamente una hora en fusión el poliester se hace no-uniforme. Los catalizadores presentes en el homopoliester también actúan como catalizadores para la formación no uniforme del copoliester. Los fe-



287671

29 MAY 1955

noles dihidricos adecuados para la preparacion de tales copoliesteres incluyen hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxibifenil)metano, 3, 3'-dibromo-4,4'-dihidroxibifenil, bis(4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil) eter, bis(4-hidroxifenil) sulfono, bis(4-hidroxifenil) ketona, y bis(4-hidroxifenil)sulfoxido.

Los hidrocarburos sustituidos con dos grupos hidroxi, o sustituidos con un grupo hidroxi y un grupo de acido carboxilico son normalmente preferidos como componentes hidroxi copolimericos; sin embargo, sustitutos de halogeno o chalcogeno o radicales pueden tambien estar presentes, como se describio antes con respecto al acido dicarboxilico. Tambien puede encontrarse presente una pequena cantidad de acido dicarboxilico o un componente hidroxi que lleve una sal de sulfonato metalica, sal de carboxilato, sal de fosfonato, o similares.

De acuerdo con el presente invento los poliesteramidas pueden formarse de un acido dicarboxilico y una mezcla de componentes bifuncionales incluyendo al menos una diamina o acido aminocarboxilico, comprendiendo por lo menos 50 moles por ciento de dicha mezcla de compuestos bifuncionales el nuevo glicol que contiene dos grupos hidroximetileiclohexil, tal como se han definido antes. Puesto que mas de dos ingredientes monomericos estan comprendidos en la preparacion de los poliesteramidas, seran aparentes las variaciones en la preparacion de estos interpolimeros. Por ejemplo, en lugar de polimerizar una mezcla de varios monomeros, puede pre-reaccionarse un mol de una diamina con dos moles de medio ester, medio acido cloruro de acido dicarboxilico y el amida-diester pueden reaccionar, con o sin la adicion de otro diester, con el nuevo glicol. Los compuestos bifuncionales preferidos en los cuales al menos uno de los grupos funcionales es un grupo amino son aquellos en los que el grupo amino

287071



1933

5
está enlazado a un átomo de carbono saturado. Como ejemplos adecuados podemos citar a hexametilendiamina, etilendiamina, bis(4-aminociclohexil)metano, p-xililendiamina, 3-amino,2,2-dimetilpropano, hidroxietilamina, ácido 6-aminocaproico, y ácido p-aminometilbenzoico.

10
15
Bien los copoliesteres o bien las poliesteramidas pueden prepararse en forma segmentada mejor que en forma no uniforme de acuerdo con el presente invención. Tales polímeros "bloque" se preparan adecuadamente mediante mezcla en fusión de un poliester de un ácido dicarboxílico y el nuevo glicol que contiene dos grupos de hidroximetilciclohexil con un segundo polímero preparado separadamente, o con una poliamida preparada separadamente, hasta que se forma un interpolímero; enfriando entonces el interpolímero segmentado antes de que el orden de las unidades estructurales recurrentes se hacen sustancialmente irregulares mediante reacciones posteriores de intercambio de esteres o intercambio de esteres-amidas.

20
25
La estabilidad de fusión del interpolímero segmentado mejora grandemente seleccionando los polímeros que van a mezclarse en fusión de manera que al menos uno de ellos experimente tales reacciones de intercambio solamente muy lentamente. Los poliesteres derivados de un glicol o ácido abastaculizado esterilmente, tales como ácido 2,5-dimetilteraftálico, 2,2-dimetil-1,3-propanediol, ácido 2,2,5,5,-tetrametiladípico, glicol 2,2,5,5,-tetrametilhexametilénico o glicol 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutileno, poseen el bajo grado de intercambio de reactividad requerido para formar interpolímeros segmentados de fusión estable con otros poliesteres o poliamidas.

30
Dentro de la amplia gama de polimeros útiles, incluyendo poliesteres de puntos de fusión más bajos adecuados para composiciones de moldeo, se considera generalmente que los poliesteres con

287071 29



puntos de fusión por encima de unos 200°C y tan altos como 325°C resultan especialmente ventajosos para extrusión en forma no modificada para producir fibras y películas. Muchos de los nuevos poliesteres de este invento son incluso de puntos de fusión más altos y resultan especialmente adaptados para aplicaciones a alta temperatura, v.g. para uso en cintas eléctricas y en la fabricación de aisladores para motores eléctricos, etc. La extrusión o configuración de los poliesteres de puntos de fusión más altos se facilita generalmente con el uso de plastificadores, especialmente mediante plastificadores tales como 1,2-difenoxi-etano, o p-toluenosulfonamida que pueden ser retirados del artículo con políester configurado mediante lixiviación con agua u otro solvente, o mediante calentamiento a una temperatura suficiente para remover el plastificador. Los poliesteres que tienen una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 se consideran de suficiente alto peso molecular para ser útiles en la formación de artículos moldeados y películas. Para uso en la extrusión de fibras y filamentos, usualmente se continua la policondensación hasta que la viscosidad intrínseca es de por lo menos 0,3.

Los siguientes ejemplos servirán para describir la preparación de bis(4-hidroximetilciclohexil) y otros bis(4-hidroximetilciclohexil) alcanes, incluyendo la separación de ciertos isómeros geoméricamente puros y métodos selectivos para preparar ciertos isómeros geoméricos determinados, así como típicos polímeros y copolímeros derivados de aquellos. Los ejemplos no pretenden ser limitativos.

Tal como se usa en la presente memoria, la "temperatura de fusión del polímero" abreviado como "TFP", se define como la temperatura en la cual una muestra de polímero se funde y deja un rastro cuando se mueve a través de una superficie metálica caliente

287071 29 MAY 1968



te con presión moderada. En el libro "Preparative Methods of Polymer Chemistry" de Sorenson y Campbell, publicado por Interscience Publishers, Inc. de Nueva York, páginas 49-50 (1961) se exponen consideraciones prácticas en las determinaciones de "TFP".

5

EJEMPLO 1

PREPARACION DE ISOMEROS DE BIS(HIDROXIMETILCICLOHEXIL)

A. Hidrogenación de Dimetil 4,4'-Bibenzoato

A una solución de 30 g. de dimetil 4,4'-bibenzoato en 150 cc. de ácido acético se añaden 0,5 g. de óxido de platino finamente dividido (Catalizador de Adams), después de lo cual la mezcla es hidrogenada sobre un agitador Parr durante 6 horas a 45°C bajo una presión de 50 atmósferas por libra por pulgada cuadrada de hidrógeno. Se filtra entonces el catalizador y el ácido acético se neutraliza añadiendo carbonato de sodio agitado. El producto resultante es dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato, un sólido con un punto de fusión bajo.

10

15

B. Procedimientos de Hidrogenación Alternativos

La hidrogenación de dimetil 4,4'-bibenzoato en una solución de dioxano se lleva a cabo como en la parte A, excepto que el óxido de platino se sustituye por óxido de rutenio y se utiliza un aparato de alta presión (hidrógeno a 5000 libras por pulgada cuadrada). Se obtiene un producto ester de bajo punto de fusión, dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato.

20

25

Similarmente puede hidrogenarse dipotasio 4,4'-bibenzoato en una solución acuosa a 5000 libras por pulgada cuadrada para formar dipotasio dodecahidro-4,4'-bibenzoato; o puede hidrogenarse un lodo acuoso de ácido bibenzoico para formar ácido dodecahidropbibenzoico.

C. Trans,trans-dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato

30

Se disuelven noventa gramos de dimetil dodecahidro-4,4'-



1963

287071

5 bibenzoato, preparados según se describe en la parte A, en 500 cc. de metanol y 200 cc. de agua. A esta solución se añaden 80 g. de hidróxido sódico, después de lo cual la solución se refluye durante la noche. La mezcla de reacción se trabaja destilando el metanol y acidificando la solución acuosa con ácido clorhídrico concentrado. El sólido así obtenido, ácido dodecahidro-4,4'-bibenzoico, se lava y seca, siendo la producción de 84 g. El ácido funde a una amplia escala de 220-350°C.

10 El ácido se isomeriza colocándolo en un recipiente en vacío a 15 mm. de mercurio y calentándolo durante una hora a 250°C, y después durante dos horas a 300°C. El producto resultante tiene un punto de fusión de 355°C.

15 Una solución de 85 g. del ácido isomerizado en 800 cc de metanol se refluye durante la noche con 20 cc. de ácido sulfúrico concentrado y se vierte sobre hielo, después de lo cual se lava y filtra el producto. Después de dos recristalizaciones a partir de una mezcla de 90 partes de metanol y 10 partes de agua, el producto funde a 116°C. La cromatografía a gas líquido de una muestra (una columna de 4 pies de una cera de polietileno glicol de alto peso molecular a 250°C.) estableció que todo el material pasó en un solo pico, indicando que el producto es el isómero geoméricamente puro; trans,trans-dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato (ref.: Fichter y Holbro, Helv. Chim. Acta 21, 141, 1938).

20 D. Identificación de los Esteres Isoméricos

25 El ester obtenido por el procedimiento de hidrogenación a alta presión de la parte B se somete a cromatografía por gas líquido. Se observan tres picos o cúspides, que suponen el 60%, el 35% y el 5% del producto respectivamente. Cuando se añade puro trans,trans-dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato, preparado como se describe en la parte C, a la muestra y se efectua otra determinación por

30



287071

5 cromatografía a gas líquido, mejora la tercera cúspide. Una muestra del producto ester de la parte B se calienta entonces durante veinticuatro horas con metóxido sódico en metanol refluente. La cromatografía a gas líquido del ester resultante indica que la composición del isómero ha cambiado grandemente; aumentando el primero, segundo y tercer pico al 5%, 35% y 60% respectivamente. Basándose en estos datos, el orden de aparición de los picos corresponde a los isómeros cis,cis-, cis, trans- y trans, trans, respectivamente; y los esteres serán designados correspondientemente de aquí en adelante como "c,c-", "ct", y "t,t-", respectivamente.

10 El producto ester de la parte A se somete a cromatografía por gas líquido determinándose que la composición de los isómeros es del 45% "c,c-", 45% "c,t-", y 10% "t,t-" basada en la designación antes indicada.

15 E. "c,c-" Dimetil Dodecahidro-4,4'-Bibenzoato

Una muestra de dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato preparada por hidrogenación a alta presión tal como se describe en la parte B es recristalizada a partir de una solución aproximadamente al 10% en una mezcla de 90 partes de metanol y 10 partes de agua.

20 Según es determinado por cromatografía a gas líquido, los cristales resultantes corresponden a una muestra pura de "c,c-" dimetil dodecahidro-4,4' -bibenzoato según la designación indicada en la parte D anterior. El punto de fusión del éster es de 98°C.

25 F. "c,t-" Dimetil Dodecahidro-4,4'-bibenzoato

El líquido madre remanente después de la separación del "c,c-" esterisomérico en el procedimiento de la parte E es analizado por cromatografía a gas líquido, encontrándose que la proporción de isómeros que permanecen en él es del 20% "c,c-", 65% "c,t-" y 15% "t,t-". Se añade hidróxido sódico a la solución y la mezcla se refluje durante la noche. Se añade cloruro sódico a la solución y el

287071



precipitado resultante (sal sódica del isomero "t,t-" del ácido) se filtra. Se recrystaliza el ácido remanente bajo adificación a partir de ácido acético acuoso y el producto es entonces esterificado reflu-
yéndose durante la noche en metanol en presencia de ácido sulfúrico
concentrado. Los cristales obtenidos por recrystalización de una
solución de 90 partes de metanol y 10 partes de agua funden a 56°C.
La cromatografía por gas líquido indica que comprende "c,t-" dimetil
dodecahidro-4,4'-bibenzoato con un grado de pureza del 80%.

G. Reducción de Dimetil Dodecahidro-4,4'-bibenzoato

Cincuenta y un gramos de dimetil dodecahidro-4,4'-biben-
zoato, preparado como se describe en la parte A, se disuelve en 500
cc. de éter y la solución se añade a gotas a un lodo refluente de
20 g. de litio aluminio hidrido en 500 cc. de éter. Después de que se
ha completado la adición, la mezcla se refluente durante 24 horas.
El exceso de hidrido se destruye entonces con 100 cc. de acetato de
etilo añadido gota a gota. Se enfría la mezcla a -20°C y se diluyen
75 cc. de ácido sulfúrico concentrado con 200 cc. de agua añadiéndose
a gotas. Después de dejar que la mezcla que se caliente a la tempera-
tura ambiente, se añade suficiente agua para dar un sedimento y una
capa de éter fácilmente decantada. La capa acuosa se extrae con éter
y los extractos de éter combinados se evaporan, después de lo cual
el glicol resultante es recrystalizado a partir de etanol acuoso.
El producto, bis(4-hidroxi-metilciclohexil) tiene un punto de fusión
de 100-117°C.

H. Isómeros Geométricos de Bis(4-hidroximetilciclohexil)

Se repite el procedimiento de la parte G para cada uno
de los isómeros "c,c-", "c,t-" y "t,t-" de dimetil dedecahidro-4,4'
-bibenzoatos preparados según se ha descrito en las partes E, F y C,
respectivamente. Los glicoles resultantes reciben la misma designa-
ción con respecto a la estructura del isómero geométrico que los

29 MAY 1953
7071



esteres de dimetil correspondientes. El producto "c,t-"bis(4, hidro-
 ximetilciclohexil) se recristaliza a partir de un etanol acuoso y des-
 pués a partir de acetato de etilo hasta que se observa un punto de
 fusión constante de 135°C. El punto de fusión de una muestra de un
 poco de producto "c,t-" se baja a 85°C mediante un poco de producto
 "c,c-". Mas abajo se indican los puntos de fusión de los dimetil do-
 decahidro 4,4'-bibenzoatos ("dimetil HBB") junto con los puntos de
 fusión de los respectivos glicoles así como los de sus derivados
 dibenzoatos (preparados mediante reacción con cloruro de bencilo en
 piridina) y los de derivados de feniluretano (preparados mediante
 reacción con fenilisocianato):

| | <u>P. de F. de Isómeros</u> | | |
|-------------------|-----------------------------|-------------------|---------------|
| | <u>"c,c-"</u> | <u>"c,t-"</u> | <u>"t,t-"</u> |
| Dimetil HBB | 98° | 56° (80% puro) | 116°C |
| Glicol | 123°C | 135° | 184° |
| Glicol Dibenzoato | 113° | 76° | 127° |
| Feniluretano | 174° | 145° | 230° |

I. Procedimiento de Hidrogenación para la reducción de Dimetil Dodecahidro-4,4'-bibenzoato

En un autoclave agitado se coloca una mezcla de 1 parte por peso de dimetil dodecahidro-4,4' -bibenzoato con una distribución isomerica de alrededor del 55% de "c,c", 40% "c,t" y 5% de "t,t"; 3,5 partes en peso de un catalizador de cromita de cobre. Se cierra el autoclave, el contenido se agita y se somete a una temperatura de 260°C, y se presuriza el autoclave con hidrogeno a 4500 libras/pulgada cuadrada/g. durante 30 minutos. El contenido del autoclave se enfría, se filtra para retirar el catalizador, y el disolvente se retira por destilación a unos 120 mm. de mercurio. Se baja entonces la presión a alrededor de 1 mm. y se obtiene una primera toma de punto de ebullición bajo de ester no reaccionado hasta que la tempe-



1902 287071

5 ratura de los vapores superiores alcanza aproximadamente los 175°C. El residuo remanente se enfría y purifica mediante cristalización a partir de unas 8 veces su peso de tolueno. El sólido se filtra del lodo a unos 30-35°C y el producto se seca al aire. El bis(4-hidroximetil ciclohexil) funde por debajo de los 100°C y se observa que está enteramente libre de grupos carbometoxi y que contiene isómeros en la siguiente distribución aproximada: 54% "c,c", 39% "c,t", y 7% "t,t".

10 Temperaturas más altas, mayores proporciones de catalizadores, presiones de hidrógeno mas bajas y tiempos de reacción mas largos de los citados en los ejemplos son condiciones que favorecen un cambio en la distribución de isómeros, generalmente con un aumento en la cantidad de "t,t" de isomero en el producto de glicol.

J. Preparación de Bis(3-hidroximetilciclohexil)

15 Se hidrogena Dimetil 3,3'-bibenzoato según el procedimiento general de la parte A anterior para producir una mezcla de isómeros geométricos de dimetil dodecahidro-3,3'-bibenzoato. Se observan cuatro picos cuando el ester se somete a cromatografía por gas líquido, cuyos picos ascienden al 3%, 2%, 32% y 63% del producto según el orden de aparición de los picos. El isómero predominante, aislado como el ácido por saponificación y re cristalización a partir de ácido acético tiene un punto de fusión de 263°C. El ester dimetil puro del isómero predominante, formado por re-estirificación del ácido puro, tiene un punto de fusión de 59°C. La reducción del ester puro con litio aluminio hidrido según el procedimiento general de la parte G anterior produce un isómero puro de bis(3-hidroximetilciclohexil) con un punto de fusión de 138°C, y es identificado como el isómero "c, sin, c-".

K. Preparación de Bis(2-hidroximetilciclohexil)

30 Se hidrogena difenato de dimetil según el procedimiento



287071

5 general de la parte A anterior para producir una mezcla de isómeros geométricos de dimetil dodecahidrodifenato, según se muestra por la aparición de cuatro picos mayores y dos menores al someter la mezcla de éster a cromatografía por gas líquido. Los ésteres son equilibrados calentando la mezcla durante 24 horas con metóxido sódico en metanol refluente, después de lo cual la mezcla equilibrada de ésteres se reduce con litio aluminio hidrido según el procedimiento general de la parte G anterior. El producto, una mezcla líquida de isómeros de bis(2-hidroximetilciclohexil), se purifica por destilación.

10 EJEMPLO 2

Preparación de Isómeros de Bis(4-Hidroximetilciclohexil)Etano

15 El procedimiento de la parte A del Ejemplo 1 se repite sustituyendo el 1,2-bis(4-carbometoxifenil)etano por dimetil 4,4'-bibenzoato y efectuando la hidrogenación a 40°C. para producir una mezcla de isómeros geométricos de 1,2-bis(4-carbometoxiciclohexil)etano.

20 Se recrystaliza la mezcla de ésteres isoméricos a partir de metanol para obtener un isómero geoméricamente puro. Basándose en una determinación efectuada por cromatografía a gas líquido el producto de recrystalización se designa como el isómero "c,c-" del éster. Se reduce entonces el éster con litio aluminio hidrido según el procedimiento de la parte G anterior del Ejemplo 1 para formar el glicol, "c,c"-1,2-bis(4-hidroximetilciclohexil)etano.

25 La correspondiente reducción de la mezcla de ésteres isoméricos con litio aluminio hidrido produce una mezcla de tres isómeros geométricos del glicol identificado como "c,c-", "c,t-" y "t,t-" 1,2-bis(4-hidroximetilciclohexil)etano sobre la base de la determinación por cromatografía por gas líquido.

30 Una porción de la mezcla de ésteres isoméricos se sapo-

3707d



5 nifica también al ácido, calentándose y re-esterificándose al ester-
 de dimetil según el procedimiento general de la parte C del Ejemplo
 1, Se reduce entonces el "t,t"-1,2-bis(4-carbometoxiciclohexil)eta-
 no con litio aluminio hidrido para formar el glicol, "t,t"-1,2-bis(4-
 hidroximetilciclohexil)etano.

En la lista siguiente se muestran los puntos de fusión
 de los etanos 1,2-bis(4-carbometoxiciclohexil) ("dimetil HB2B") jun-
 tamente con los puntos de fusión de los respectivos glicoles así
 como sus dibenzoatos y derivados de feniluretano:

10

| | P. de F. de Isómeros | | |
|-------------------|----------------------|--------|--------|
| | "c,c-" | "c,t-" | "t,t-" |
| Dimetil HB2B | 80°C | — | 126°C |
| Glicol | 103°C | — | 164°C |
| Glicol Dibenzoato | 78°C | — | 110°C |
| 15 Feniluretano | 127°C | — | 224°C. |

EJEMPLO 3

PREPARACION DE OTROS GLICOLES

A. Bis(4-hidroximetilciclohexil)metano

20 Se hidrogena Bis(4-carbometoxifenil)metano según el
 procedimiento general de la parte A, Ejemplo 1, para producir una mez-
 cla de isómeros geométricos de bis(4-carbometoxiciclohexil)metano el
 cual es entonces saponificado al ácido, calentado y re-esterificado
 al dimetil ester por el método de la parte C del Ejemplo 1. Sobre la
 base de la determinación cromatográfica por gas líquido, el producto
 25 se identifica como una mezcla de un 85% del isómero "t,t-" y de un
 15% del isómero "c,t-". El ester predominante "t,t-" se reduce con li-
 tio aluminio hidrido según el procedimiento general de la parte G del
 Ejemplo 1 para formar el glicol, bis(4-hidroximetilciclohexil)metano,
 con un punto de fusión de 144°C después de una recrystalización repe-
 tida a partie de metanol-agua. El derivado dibenzoato del glicol fun-

30

28707

29



de a 124°C. y el derivado fenil-uretano a 168°C.

Se recristaliza una porción de la mezcla inicial hidrogenada de esteres a partir de metanol para obtener otro isómero geométricamente puro. Basándose en una determinación efectuada por cromatografía a gas líquido, el producto recristalizado es designado como "c,c-"bis(4-carbometoxiciclohexil)metano, con punto de fusión a 63°C. La reducción de este ester con litio aluminio hídrido produce "c,c-"bis(4-hidroximetilciclohexil)metano con punto de fusión a 86°C. El dibenzoato del glicol funde a 85°C.

B. 2,2-Bis(4-hidroximetilciclohexil)propano

Se hidrogena 2,2-Bis(-4-carbometoxifenil)propano por el método descrito en la parte A del Ejemplo 1 para producir una mezcla de isómeros geométricos de 2,2-bis(4-carbometoxiciclohexil)propano la cual es entonces saponificada al ácido, calentada, y reestirificada en la forma descrita en la parte C del Ejemplo 1 para formar "t,t"-2,2-bis(4-carbometoxiciclohexil)propano, con punto de fusión a 105°C. La reducción con litio aluminio hídrido del ester "t,t-" produce "t,t"-2,2-bis(4-hidroximetilciclohexil)propano, con punto de fusión a 122°C. El dibenzoato derivado del glicol funde a 125°C y el derivado feniluretano a 154°C.

La recristalización de una porción de la mezcla inicial hidrogenada de los esteres produce "c,c"-2,2-bis(4-carbometoxiciclohexil)propano, con punto de fusión a 98°C. La reducción de los esteres produce "c,c"-2,2-bis(4-hidroximetilciclohexil)propano con punto de fusión a 165°C. El dibenzoato del glicol funde a 153°C.

C. 1,3-Bis(4-hidroximetilciclohexil)propano

Se repite el experimento del primer párrafo de la parte B de este ejemplo, sustituyendo 1,3-bis(4-carbometoxifenil)propano como material de partida en lugar de su 2,2-isómero. El producto de glicol es "t,t"-1,3-bis(4-hidroximetilciclohexil)propano, con punto



1953 287071

de fusión a 109°C. El derivado dibenzoato del glicol funde a 99°C. y el derivado feniluretano a 170°C.

D. 2,3-Dimetil-2,3-Bis(4-hidroximetilciclohexil)butano

Se enlaza ácido p-isopropilbenzoico calentándolo con di-t-butil peróxido a 140°C produciendo ácido bicúmico. Se prepara dietil bicumato esterificando el ácido en etanol y ácido sulfúrico mezclados, después de lo cual se hidrogena el ester sobre óxido de rutenio según el procedimiento general de la parte B, Ejemplo 1, El producto, según muestra la cromatografía a gas líquido, comprende una mezcla de tres isómeros geométricos. La recristalización de una porción del producto a partir de metanol produce un isómero puro de dietil dodecahidrobicumato, con un punto de fusión de 124°C, identificado como el isómero "c,c-". Siguiendo el procedimiento general de la parte C del Ejemplo 1 se saponifica una porción de la mezcla de dietil dodecahidrobicumatos a la mezcla de los ácidos correspondientes, y a continuación se isomeriza la mezcla ácida por calentamiento en una hora a 300°C. El ácido sólido que permanece después de la extracción con ácido acético hirviente es entonces esterificado con metanol y ácido sulfúrico mezclados, produciendo un isómero puro de dimetil dodecahidrobicumato con un punto de fusión de 87°C e identificado como el isómero "t,t-". La reducción del ester produce un isómero puro de 2,3-dimetil-2,3-bis-(4-hidroximetilciclohexil)butano con un punto de fusión de 161°C. e identificado como el isómero "t,t-" del glicol.

La recristalización del disuelto a partir del procedimiento de extracción por ácido acético de un 65% de ácido acético acuoso produce otro isómero de ácido dodecahidrobicúmico. La esterificación de este isómero en metanol y ácido sulfúrico mezclados produce un isómero 95% puro de dimetil dodecahidrobicumato que tiene un punto de fusión de 50°C e identificado como el isómero "c,t-".

287071



La reducción de este ester produce un isómero de 2,3-dimetil-2,3-bis(4-hidroximetil-ciclohexil)butano que tiene un punto de fusión de 125°C e identificado como el isómero "c,t-" del glicol. La reducción del correspondiente dietil "c,c-"dodecahidrobicumato produce

5 "c,c-"2,3-dimetil-2,3-bis-(4-hidroximetilciclohexil)butano.

E. 1,3-Bis(4-hidroximetilciclohexil)ciclohexano

Se hidrogena dimetil 4,4'-m-terfenildicarboxilato sobre óxido de rutenio, produciendo un producto que es una mezcla de tres isómeros de 1,3-bis(4-carbometoxiciclohexil)ciclohexano, según determina la cromatografía a gas líquido. Los esteres mezclados son saponificados para formar la correspondiente mezcla de ácidos, la cual es entonces isomerizada a 250-300°C durante tres horas y extraída con ácido acético. El ácido insoluble es esterificado con metanol y ácido sulfúrico mezclados y el ester resultante, 1,3-bis(4-carbome-

10 toxiciclohexil)ciclohexano se recrystaliza a partir de metanol acuoso hasta que es 98% puro como muestra la cromatografía por gas líquido. El ester tiene un punto de fusión de 108°C y es identificado como el isómero "t,t-". La reducción del ester con litio aluminio hídrido da 1,3-bis(4-hidroximetilciclohexil)ciclohexano, que tiene un punto

15 de fusión de 147°C después de tres recrystalizaciones a partir de xileno y es identificado como el isómero "t,c,t-" del glicol.

20

F. Bis(4-hidroximetilciclohexil)Eter

Se hidrogena bis(4-carbometoxifenil)éter para formar bis(4-carbometoxiciclohexil)éter por el método de la parte A del Ejemplo 1. Se saponifica el producto, extraído con ácido acético acuoso para eliminar los productos secundarios varios, reesterificando con metanol y ácido sulfúrico mezclados, y se reduce con litio aluminio hídrido, produciéndose una mezcla líquida de isómeros de bis(4-hidro-

25 ximetilciclohexil)éter, después de lo cual la mezcla se purifica por destilación.

30



287071

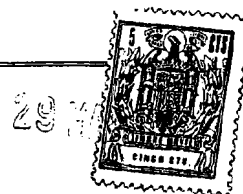
G. 2,8-Bis(hidroximetil)dodecahidrobenzofurano

Se hidrogenan Dimetil 2,8-dibenzofuranodicarboxilato según el procedimiento general de la parte A del Ejemplo 1 para producir una mezcla de isómeros geométricos de dimetil dodecahidrodibenzofurano-2,8-dicarboxilato. Los ésteres mezclados se reducen con litio aluminio hídrido para formar una mezcla líquida de isómeros de 2,8-bis(hidroximetil)dodecahidrodibenzofurano. El derivado dibenzoático del producto glicólico, después de trituración en heptano y recristalización del producto insoluble dibenzoato con etanol, tiene un punto de fusión de 136°C.

H. Glicoles Adicionales

Los ésteres usados como materiales de partida de la Tabla I se reducen a los ésteres dodecahidros correspondientes según el procedimiento general de la parte B del Ejemplo 1, después de lo cual la reducción con litio aluminio hídrido por el método de la parte G del Ejemplo 1 produce los glicoles correspondientes mostrados en la Tabla.

Los diversos ésteres usados como los materiales de partida indicados en la Tabla I están disponibles a través de procedimientos anteriormente descritos en la técnica. Los ésteres de bibenzoato de alquil sustituidos son adecuadamente derivados por el método Ullmann. Por ejemplo, el 2,2'-dimetil-5,5'-dicarbometoxibifenil se prepara mediante el enlazamiento de metil 3-iodo-4-metilbenzoato según el método descrito por Kenner y Withan en el J.Chem. Soc. 103, 237 (1913). El derivado 2,2'-di-isopropilo correspondiente puede prepararse similarmente por diazotación del ácido 3-aminocumínico seguida por la reacción de Sandmeyer y esterificación para formar 3-iodo-4-isopropil-benzoato con subsecuente enlazamiento por el método de Ullmann.



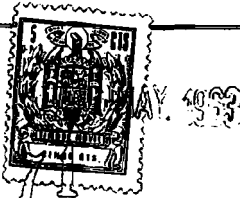
EJEMPLO 4

POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO 4,4'-BIBENZOATO)

Dentro de un pequeño tubo para polímeros se colocan 6,75 g. de dimetil 4,4'-bibenzoato (0,025 moles), 12,45 g. de bis(4-hidroximetilciclohexil) (0,055 moles) preparados como se describe en la parte G del Ejemplo 1 (isómeros geométricos mezclados), y 6 gotas de una solución al 6% de hexabutoxititanato de hidrogeno sódico en n-butanol como un catalizador. Se funden los ingredientes y se introduce dentro del tubo para polímeros un capilar para el flujo del nitrógeno. El intercambio de esteres se efectua durante dos horas a 230°C. con evolución de metanol, después de lo cual el flujo del gas inerte cambia de nitrógeno a xileno, ascendiendo la temperatura a 285°C., y aplicando el vacío gradualmente hasta que la presión se reduce a 0,07 mm. de mercurio. Después de dos horas y media de polimerización a esta temperatura y presión con un flujo continuo y lento de xileno mantenido a través del tubo, se enfria la mezcla produciendose un sólido blanco que tiene una viscosidad intrínseca de 0,56.

El material polimérico preparado según la descripción precedente se reduce hasta convertirlo en un polvo grueso calentándolo entonces durante 4 horas en vacío con un pequeño escape de nitrógeno a 225°C. Al término de esta fase sólida de reacción de polimerización, la viscosidad intrínseca del polímero es 0,65 y la temperatura de fusión del polímero, TFP, es 255°C.

La expresión "viscosidad intrínseca", tal como aquí se usa, se define como el límite de la fracción $\frac{\ln(r)}{c}$, cuando c se acerca a 0, en donde (r) es la viscosidad relativa, y c es la concentración en gramos por cada 100 ml. de solución. La viscosidad relativa (r) es la proporción de la viscosidad de una solución del polímero en una mezcla de 1 parte de ácido trifluoroacético y 3 partes de



28707

cloruro de metileno (por volumen) con relación a la viscosidad de la mezcla ácido trigluoroacético/cloruro de metileno, per se, medida en las mismas unidades a 25°C. La viscosidad intrínseca es una medida del grado de polimerización.

5 Una muestra fundida del producto de poli(biciclohexil-4,4'-dimetileno-4,4'-bibenzoato) preparada por la polimerización de fase sólida es extruida para formar un filamento, usando una técnica convencional. El filamento no estirado tiene un T_g de 97°C. Se orienta el filamento estirándolo alrededor de un par de rodillos entre los cuales está situado un bloque de calentamiento curvado sobre cada lado y se mantiene a 150°C, empleando una relación de estiramiento de 3X. La viscosidad intrínseca del polímero en la forma del filamento orientado se mide observándose que es 0,59. La elongación residual del filamento es del 12%. El filamento estirado se trata con calor hirviendolo en agua durante 15 minutos, se calienta en un horno a 180°C durante 3 minutos, y finalmente se sumerge de nuevo en agua hirviendo durante 15 minutos. El filamento tratado con calor tiene una tenacidad de 1,9 gpd., una elongación del 16%, y un módulo inicial de 41 gpd. Los valores para la "recuperación de la fuerza tensil" (TSR) y el "índice de relajación modular" (MRI) son del 74% y 0,05, respectivamente. El filamento es insoluble en percloroetileno y está orientado y es cristalino según demuestran las muestras de difracción a rayos X.

25 La "temperatura de transición de segundo orden" (T_g) se define aquí como la temperatura en la cual tiene lugar una discontinuidad en la curva de una primera cantidad termodinámica derivada con temperatura. Está en correlación con la temperatura de producción y fluidez polimérica y puede observarse desde un plano de densidad, volumen específico, calor específico, módulo sónico o índice de refracción contra temperatura. Un método adecuado para

30



287071

determinar la T_g para un ejemplo dado de polímero se da por Pace en su Patente norteamericana No. 2.556.295 (columna 3, línea 24, a columna 4, línea 19).

El TSR de un filamento se determina montando una longitud de 10 pulgadas del filamento sobre un ensayador tensil provisto de tabla registradora (comercialmente disponible de Instron Engineering Corporation, Quincy, Mass. U.S.A.) y así mismo equipado con un baño de circulación de agua susceptible de bajarse y subirse. El baño de agua, mantenido a 40°C. se sube para sumergir el filamento. Después de que el filamento ha estado sumergido durante 2 minutos sin tensión se estira, en el baño de agua, a un ritmo de elongación de 1 pulgada por minuto. Al alcanzar la elongación total deseada, se mantiene la muestra a una longitud constante durante dos minutos mas y se retira el baño. La carga sobre el filamento se reduce entonces a un valor de 0,042 gpd. y se deja encoger el filamento. El porcentaje de recuperación se calcula de la fórmula siguiente:

$$\frac{\text{unidades de retracción}}{\text{unidades de elongación}} \times 100\%$$

Este procedimiento se efectua para elongaciones de 0,5, 1, 2, y 3%, y se prepara un gráfico calculando el porcentaje de recuperación contra la elongación total en la gama de 0-3%. Los valores TSR son valores de recuperación en promedio por ciento de la gama de elongaciones del 0-3% que pueden determinarse del gráfico empleando procedimiento normales de promediar gráficos.

Los filamentos que tienen valores TSR del 60% se consideran tener buena recuperación tensil, mientras que los filamentos que muestran valores TSR del 70% y superiores son considerados muy superiores.

El MRI de un filamento se determina montando una longitud de 10 pulgadas del filamento sobre un ensayador tensil del tipo antes citado, excepto en aquel el ensayador está adicionalmente

287071



provisto de un calentador de tubo que rodea al filamento. Primero se calienta el filamento durante 4 minutos a 70°C con el calentador de tubo, después de lo cual se estira todavía caliente a una extensión de 1% ± 0,05%. Al alcanzar el 1% de elongación, la muestra se mantiene a una longitud constante durante 1 minuto aproximadamente, todavía a 70°C, durante cuyo período la fuerza requerida para mantener el filamento en esta extensión se registra en la carta. La cabeza cruzada del ensayador tensil se vuelve entonces a su posición original, dejando el filamento con una pequeña cantidad de holgura. El baño de circulación de agua, mantenido a 70°C se eleva de manera que el filamento sea sumergido. Después de que la muestra ha sido calentada en agua durante 4 minutos a esta temperatura, la holgura se suprime y la muestra se estira de nuevo a una elongación de 1% ± 0,05%. La cabeza cruzada se vuelve finalmente a su posición original. Se toman entonces los datos de la carta del ensayador tensil para calcular la sequedad y humedad y el factor de pérdida, como sigue:

$$G(\text{seco}) = \frac{F_a}{\text{denier}} \times \frac{100}{\% \text{ de extensión}}$$

$$G(\text{húmedo}) = \frac{F_{a'}}{\text{denier}} \times \frac{100}{\% \text{ de extensión}}$$

$$L = \frac{F_a - F_b}{F_a}$$

$$\text{MRI} = \frac{G(\text{seco})}{G(\text{húmedo})} \times L$$

en donde G(seco) es el módulo y G(húmedo) es el módulo húmedo, Fa es la fuerza inicial requerida para lograr un 1% de elongación en el filamento seco y Fa' es la fuerza inicial requerida para lograr un 1% de elongación en el filamento húmedo, Fb es la fuerza requerida para mantener el filamento seco a constante elongación al 1%,45 segundos después de que la elongación al 1% es inicialmente lograda, y L es el factor de pérdida. Los valores bajos de MRI indican una

29 MA



287071

predisposición de recuperación del material textil alta, especialmente los valores por debajo de 0,2. Los valores comparativos de MRI para nylon comercial del 6-6 y fibras de teraftalato de polietileno son 0,9 y 0,2, respectivamente.

5

EJEMPLO 5

Fibras y Películas de Copoliéster de Capacidad de Teñido Mejorada con Colorantes Básicos

10

El procedimiento descrito en el Ejemplo 4 para la preparación de poli(biciclohexil-4,4'-dimetileno 4,4'-bibenzoato) se repite, sustituyendo el dimetil 4,4'-bibenzoato por una mezcla de 0,0243 moles de dimetil 4,4'-bibenzoato y 0,0007 moles de 3,5-di(carbometoxi)bencenosulfonato sódico. El producto, poli(biciclohexil-4,4'-dimetileno 4,4'-bibenzoato/5-(sodio sulfo)isoftalato) de 97/3 moles %, produce una película estirable, fuerte y clara que muestra una capacidad de teñido grandemente mejorada con tinte Fuchsine SBP (C.I. 42.510) y otros colorantes básicos en contraste con la película del homopoliéster correspondiente del Ejemplo 4, que no posee virtualmente afinidad para estos tintes básicos. Pueden extraerse fibras orientables que pueden teñirse con colorantes básicos de la masa fundida del copoliéster.

15

20

25

En los siguientes ejemplos, se pelicondensa dimetil 4,4'-bibenzoato con varios glicoles usando la misma proporción molar de reactantes y el mismo procedimiento general para la polimerización por fusión descrito en el Ejemplo 4. También se incluyen ejemplos de varios copoliésteres preparados mediante sustitución de una porción del dimetil 4,4'-bibenzoato con la correspondiente cantidad molar del dimetil designado.

28



POLIESTERES Y COPOLIESTERES DE 4,4'-BIBENZOATO

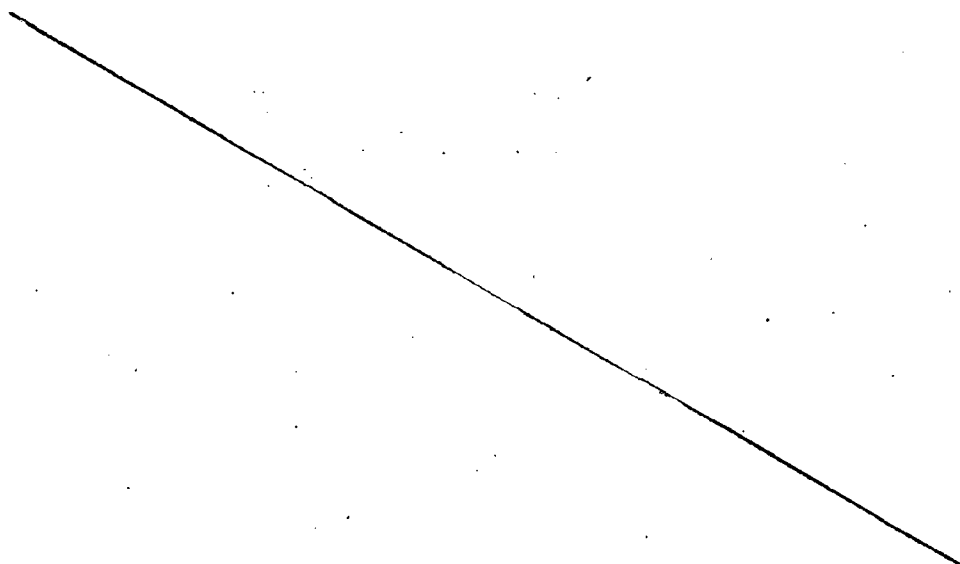
| Ejemplo Número | Glicol Empleado | TFP | Viscosidad Intrínseca |
|-------------------|---|------------------------------|--------------------------|
| 6 | "c,c-"bis(4-hidroximetilciclohexil) | 275°C | 0,6 |
| 7 | "c,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil) | 225°C | 0,7 |
| 5 8 | "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil) | 375°C (con des- comp.) | (insol.) |
| 9 | "c,c-"bis(4-hidroximetilciclohexil)metano | 200° | 0,53 |
| 10 | "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil)metano | 300° | 0,4 |
| 10 11 | 25%"c,c-"/75%"t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil)metano | 285° | 0,54 |
| 12 | "c,c-"2,2-bis(4-hidroximetilciclohexil)propano | 275° | 0,63 |
| 13 | "t,t-"2,2-bis(4-hidroximetilciclohexil)propano | 195° | 0,8 |
| 14 | "c,c-"1,2-bis(4-hidroximetilciclohexil)etano | 210° | 0,81 |
| 15 | "c,t-"2,3-dimetil-2,3-bis(hidroximetilciclohexil)butano | 165° | 0,33 |
| 20 16 | "t,t-"2,3-dimetil-2,3-bis(hidroximetilciclohexil)butano | 255° | 0,54 |
| 17 | "t,t-"1,3-bis(4-hidroximetilciclohexil)propano | 240° | 0,5 |
| 25 18 | "c,sin,c-"bis(3-hidroximetilciclohexil) | 220° | 0,40 |
| 19 | Bis(2-hidroximetilciclohexil) | 165° | 0,24 |
| 20 | Bis(4-hidroximetilciclohexil)Eter | 160° | 0,50 |
| 30 21 | 2,8-bis(hidroximetil)dodecahidrodibenzofurano | >300° (con descomp.) | (insol.) |

287071



| Ejemplo Numero | Glicol Empleado | TFP | Viscosidad Intrínseca |
|-------------------|---|-------|--------------------------|
| 22 | "t,c,t-"1,3-bis(4-hidroximetil ciclohexil)ciclohexano | 245°C | 0,38 |
| 23 | "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil); Copoliester de 25% dimetil 4,4'-bibenzoato/75% dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato | 304° | 0,86 |
| 24 | 40%"c,t-"/60%"t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil); Copoliester de 75% dimetil 4,4'-bibenzoato/25% dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato | 300° | 0,93 |
| 25. | 40%"c,t-"/60%"t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil); Copoliester de 65% dimetil 4,4'-bibenzoato/35% dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato | 283° | 0,80 |
| 26 | 40%"c,t-"/60%"t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil); Copoliester de 75% dimetil 4,4'-bibenzoato/25% dimetil 5-t-butilsotalato | 215° | 0,45 |
| 27 | 40%"c,t-"/60%"t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil); Copoliester de 75% dimetil 4,4'-bibenzoato/25% 2,2-bis(4-carbometoxiciclohexil) propano | 300° | 0,98 |

El polímero del Ejemplo 7, cuando se somete a la fase sólida de polimerización mediante calentamiento del mismo en vacío con una pequeña pérdida de nitrógeno a 220°C durante una hora y después a 240°C durante 3 horas, tiene una TFP de 260°C. En condi-



287071



ciones parecidas, el punto de fusión del polímero del Ejemplo 6 sube a 295°C.

El polímero del Ejemplo 13, cuando se cristaliza tratándolo con cloruro de metileno y se seca, tiene una TFP de 260°C.

5 Los filamentos estirados del Ejemplo 9 tienen una tenacidad de 0,7 g.p.d., una elongación del 10%, un módulo inicial de 21 g.p.d., un TSR del 59%, y un MRI de 0,25. Los valores correspondientes para los filamentos estirados de otros Ejemplos son como sigue: Ejemplo 11, 0,6 g.p.d., 3,8%, 22 g.p.d., TSR del 74%, y MRI de 0,04; Ejemplo 14, 1,5 g.p.d., 11% g.p.d., TSR del 72%, y MRI de 0,17; Ejemplo 23, 0,8 g.p.d., 8,7%, y 14 g.p.d.; y Ejemplo 24, 1,3 g.p.d., 9,5%, y 26 g.p.d., Las fibras del Ejemplo 24 muestran buena capacidad de teñido con 1,4-diamina-2,3-dicloroantraquinona (un colorante disperso violeta). Películas flexibles son presionadas en fusión de los poliésteres de los Ejemplos 16 y 22. Del poliéster del Ejemplo 14 se moldea un disco de excelente solidez. Discos moldeados sólidos pueden prepararse también de los poliésteres de los Ejemplos 15, 18, 19 y 20.

En los siguientes ejemplos se policondensa dimetil 4,4'-sulfonildibenzoato con varios glicoles en conformidad general con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4:

POLIESTERES DE 4,4'-SULFONILDIBENZOATO

| Ejemplo Numero | Glicol Empleado | TFP | Viscosidad Intrínseca |
|-------------------|--|------|--------------------------|
| 25 | 28 75% "c, o-" / 25% "c, t-" bis(4-hidroximetilciclohexil) | 195° | 0,40 |
| | 29 "t, t-" 1,2-bis(4-hidroximetilciclohexil)etano | 310° | (insol.) |
| 30 | 30 "c, sin, c-" bis(3-hidroximetilciclohexil) | 190° | 0,51 |

287071

29 MAY. 19



En los siguientes ejemplos, se policondensa dimetil teraftalato (0,03 moles) con varios glicoles (0,06 moles) en conformidad general con el método de polimerización por fusión del Ejemplo 4. En el Ejemplo 42, se prepara un copoliéster sustituyendo el 25% de dimetil teraftalato con la cantidad molar correspondiente de dimetil hexahidroteraftalato.

POLIESTERES Y COPOLIESTERES DE TERAFTALATO

| Ejemplo Numero | Glicol Empleado | TFP | Viscosidad Intrínseca |
|-------------------|--|-------|--------------------------|
| 31 | "c,c-"bis(4-hidroximetilciclohexil) | 220° | 0,5 |
| 32 | "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil) | 298° | (Insol.) |
| 33 | 40%"c,t-"/60%"t,t-"bis(4-hidroxi- metilciclohexil) | >300° | 0,4 |
| 34 | "c,c-"bis(4-hidroximetilciclohexil) metano | 130° | 0,47 |
| 35 | "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil) metano | 280° | (insol.) |
| 36 | "c,c-"1,2-bis(4-hidroximetilciclo- hexil)etano | 180° | 0,50 |
| 37 | "t,t-"1,2-bis(4-hidroximetilciclo- hexil)etano | 300° | (insol.) |
| 38 | "c,c-"2,2-bis(4-hidroximetilciclo- hexil)propano | 255° | 0,87 |
| 39 | "t,t-"2,2-bis(4-hidroximetilciclo- hexil)propano | 320° | (insol.) |
| 40 | "t,t-"1,3-bis(4-hidroximetilciclo- hexil)propano | 180° | 0,4 |
| 41 | "c,sinc,"bis(3-hidroximetilciclo- hexil) | 330° | (insol.) |
| 42 | 40%c,t-"/60%"t,t-"bis(4-hidroximetil ciclohexil); Copoliéster de 75% dimetil teraftalato/25% dimetil hexahidroteraftalato | 246° | 0,49 |



El polímero del Ejemplo 31 es extruido a 265°C para formar un filamento, usando técnicas convencionales. El filamento estirado se orienta en 3X sobre un alfiler a 90°C. Según muestras obtenidas por difracción de Rayos-X el filamento está orientado pero amorfo. Se calienta el filamento estirado hirviendolo en agua durante 15 minutos, se calienta en un horno a 160°C durante 3 minutos, y finalmente se sumerge de nuevo en agua hirviendo durante otros 3 minutos. Según muestras obtenidas por difracción de Rayos-X el filamento tratado con calor está orientado y es cristalino. Posee una tenacidad de 0,9 g.p.d., una elongación del 5%, y un módulo inicial de 34 g.p.d. Los valores para TSR y MRT, según se definen en el Ejemplo 4, son 71% y 0,14, respectivamente.

En cada uno de los siguientes ejemplos, los esterés de dimetilo designados se policondensan con los glicoles designados en conformidad general con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4:

POLIESTERES DE METILENO-4,4'-DIBENZOATO

| <u>Ejemplo Numero</u> | <u>Preparados de Dimetil Metileno-4,4'-Dibenzoato y el Siguiete Glicol</u> | <u>TFP</u> | <u>Viscosidad Intrínseca</u> |
|---------------------------|--|------------|----------------------------------|
| 43 | "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil) | 170° | 0,43 |
| 44 | "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil)metano | 240° | 0,70 |

El poli("t,t-"biciclohexil-4,4'-dimetileno metileno-4,4'-dibenzoato) del Ejemplo 43 es relativamente amorfo cuando es enfriado de la fusión; sin embargo, puede ser cristalizado tratándole con cloruro de metileno y secándole después.

28707



POLIESTERES DE 1,2-ETILENO-4,4'-DIBENZOATO

| Ejemplo Numero | Preparados de Dimetil 1,2-Etileno-4,4'-Dibenzoato y el Siguiete Glicol | TFP | Viscosidad Intrínseca |
|-------------------|--|--------------|--------------------------|
| 5 | 45 75%"c,c-"/25%"c,t-"bis(4-hidroxi- metilciclohexil) | 181° | 0,3 |
| | 46 40%"c,t-"/60%"t,t-"bis(4-hidroxi- metilciclohexil) | 215- 225° | 0,44 |
| | 47 "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil) | 281° | 0,72 |
| 10 | 48 "t,t-"bis(4-hidroximetilciclo- hexil)metano | 245° | 0,77 |
| | 49 "c,c-"1,2-bis(4-hidroximetilci- clohexil)etano | 145° | 0,3 |
| 15 | 50 "t,t-"1,2-bis(4-hidroximetilci- clohexil)etano | 225° | 1,0 |

El poli("t,t-"1,2-etileno-bis[ciclohexil-4-metileno/1,2-etileno-4,4'-dibenzoato) del Ejemplo 50 se pulveriza para formar un polvo grueso calentándose entonces en vacío con un pequeño escape de nitrógeno durante 0,5 de hora a 200°C., 0,5 de hora a 210°C., 0,5 de hora a 220°C., 1 hora a 230°C., 2,5 horas a 240°C., y 0,5 de hora a 225°C. La TFP del polímero resultante es de 225°C y la viscosidad intrínseca es de 1,0. El polímero polimerizado en fase sólida es extruido a 290°C para formar un filamento, usando técnicas convencionales. El filamento se orienta estirándole en 3,6X sobre un alfiler a 120°C. El filamento estirado se trata con calor hirviéndole en un horno a 180°C durante 3 minutos, y finalmente se sumerge en agua hirviendo nuevamente durante otros 3 minutos. El filamento tratado con calor está orientado y es cristalino según muestras obtenidas mediante difracción por Rayos X. Posee una tenacidad de 2,3 g.p.d., una elongación del 28%, y un

287071



módulo inicial de 26 g.p.d. Los valores para TSR y MRI, según se definen en el Ejemplo 4, son del 69% y 0,074, respectivamente.

También se preparan fibras orientadas del poliéster del Ejemplo 47. Poseen una tenacidad de 0,6 g.p.d., una elongación del 15,5%, y un módulo inicial de 18,5 g.p.d. Las fibras orientadas preparadas del poliéster del Ejemplo 48 se prueban para TSR y MRI y se encuentran los siguientes valores para estos parámetros: 69% y 0,03, respectivamente. Se presionan en fusión películas flexibles de los poliésteres de los Ejemplos 45 y 49. Los dos poliésteres ultimamente citados son también moldeados para formar discos tenaces.

EJEMPLO 51

POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO DIAMANTINO-1,3-DICARBOXILATO)

Dentro de un tubo para polímeros se colocan 5,05 g. de dimetil diamantino-1,3-dicarboxilato (0,02 moles), 7,7 g. de "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil) (0,034 moles), y 4 gotas de una solución al 8% de hexabutoxititanato sódico de hidrógeno en n-butanol. Usando el procedimiento general del Ejemplo 4, se lleva a cabo el intercambio de esteres durante 2 horas a 220°C. y seguidamente se ejecuta la policondensación a 250-280°C. durante 3,5 horas en vacío. La TFP del sólido resultante es de 110°C. El punto de fusión del polímero se eleva a 205°C cuando se cristaliza tratando el polímero con cloruro de metileno y secándolo.

El polímero cristalizado se somete a una polimerización de fase sólida calentándolo en vacío con un pequeño escape de nitrógeno comenzando a 200°C y elevando la temperatura lentamente a 240°C durante un período de varias horas. La TFP del polímero resultante es de 230°C y la viscosidad intrínseca de 0,4. Pueden prepararse fibras orientables de la fusión.



287071

EJEMPLO 52

POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO DECAHIDRONAFTALENO-2,6-DICARBOXILATO)

5. Dentro de un tubo para polímeros se colocan 4,0 g. de dimetil decahidronaftaleno-2,6-dicarboxilato (0,016 moles), 7,2 g de "t,t"-bis(4-hidroximetilciclohexil) (0,032 moles), y 3 gotas de una solución al 8% de hexabutoxititanato sódico de hidrógeno en n-butanol. La fusión de polimerización se lleva a cabo de la manera del Ejemplo 4, produciéndose un polímero que posee una TFP de 125°C y una viscosidad intrínseca de 0,4. Películas flexibles se presionan en fusión del polímero.

EJEMPLO 53.

POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO DODECAHIDRO-4,4'-BIBENZOATO)

15. Este poliéster se prepara por el procedimiento general de policondensación por fusión descrito en el Ejemplo 4 mediante reacción de dimetil dodecahidro-4,4'-bibenzoato con "t,t"-bis(4-hidroximetil)ciclohexil. El poliéster posee una TFP de 237° y una viscosidad intrínseca de 0,44. Se preparan fibras orientables de la fusión.

EJEMPLO 54

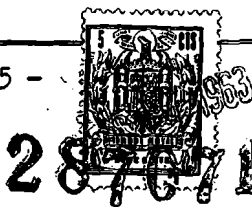
POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO 1,3-PROPILENO-4,4'-BIBENZOATO)

20. Este poliéster se prepara mediante policondensación en fusión como en el Ejemplo 4 de dimetil 1,3-propileno-4,4'-dibenzoato y "t,t"-bis(4-hidroximetilciclohexil). Es un material de moldeo muy útil que posee una TFP de 160°C y una viscosidad intrínseca de 0,43.

EJEMPLO 55

POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO ISOPROPILIDENO-4,4'-DIBENZOATO)

30. Este poliéster se prepara mediante policondensación en fusión como en el Ejemplo 4 de dimetil isopropilideno-4,4'-diben-



zoato y "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil). Su TFP es de 165-195°C y su viscosidad intrínseca es de 0,31.

EJEMPLO 56

POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO 1,2-ETILENO-BIS[4-OXIBENZOATO]

5

Este poliéster se prepara mediante policondensación en fusión como en el Ejemplo 4, con una fase de polimerización sólida a 240°C durante 17 horas, de "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil) y 1,2-bis-(4-carbometoxifenoxi)etano. Su TFP es de 283°C. y sus viscosidad intrínseca es de 0,77. Las fibras hiladas y estiradas de manera convencional poseen una tenacidad de 2,0 g.p.d., una elongación del 18% y un módulo inicial de 28 g.p.d.

10

EJEMPLO 57

POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO 2,5-DIMETILTERAFTALATO)

15

Este poliéster se prepara mediante policondensación en fusión como en el Ejemplo 4 de dimetil 2,5-dimetilteraftalato y bis(4-hidroximetilciclohexil) preparados como se describe en la parte G del Ejemplo 1 (isómeros geométricos mezclados). Su TFP es de 130°C y su viscosidad intrínseca de 0,37.

EJEMPLO 58

20

POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO GLUTARATO)

Este poliéster se prepara mediante policondensación en fusión como en el Ejemplo 4 de dimetil glutarato y "t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil). Su TFP es de 139°C. y su viscosidad intrínseca es de 0,63. Muestras del poliéster se presionan en fusión para formar películas flexibles y son moldeadas en discos que muestran una excelente tenacidad.

25

EJEMPLO 59

COPOLIESTERES SEGMENTADOS DE POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO 4,4'-BIBENZOATO Y POLI(2-METIL-2-ETIL-1,3-PROPILENO TERAFTALATO)

30

Una mezcla de 35,5 g. de 2-metil-2-etil-1,3-propanediol

287071



(0,3 moles), 19,4 g de dimetil teraftalato (0,1 mol) y 1,0 ml. de una solución catalizadora al 8% de hexabutoxititanato de hidrógeno sódico en n-butanol y se calienta a 190-210°C a presión atmosférica durante 5 horas con envolución de metanol. Se reduce entonces la presión a 0,7 mm. en la columna de mercurio mientras que la temperatura se mantiene a 210°C después de lo cual se lleva a cabo la poli-condensación durante 24 horas a estas temperatura y presión. El producto, poli(2-metil-2-etil-1,3-propileno teraftalato), tiene una viscosidad intrínseca de 0,5 y una TFP de 104°C

Se hace reaccionar dimetil 4,4'-bibenzoato con 61% "c,c-" / 35% "c,t-" / 4% "t,t-" bis(4-hidroximetilciclohexil) como en el Ejemplo 4 para formar poli(biciclohexil-4,4'-dimetileno 4,4'-bibenzoato) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,61 y una TFP de 290°C. Se mezclan ochenta g del polímero con 20 g del poli(2-metil-2-etil-1,3-propileno teraftalato) en un matríz de fondo redondo de 150 ml. con un agitador de vidrio y una entrada de nitrógeno. Se aplica nitrógeno uniformemente al matríz calentándolo a 300°C. Después de agitarlo durante 10 minutos a esta temperatura y durante 20 minutos más a 320°C, se deja enfriar el matraz. Se obtiene un copoliéster segmentado con una viscosidad intrínseca de 0,45. El copoliéster segmentado se pulveriza y calienta a 220°C y a una presión de 0,22 mm de mercurio durante 11 horas con un flujo lento de gas nitrógeno que se hace pasar a través del polvo desde una capilaridad. El producto tiene una viscosidad intrínseca de 0,64 y una TFP de 233°C. Las fibras orientadas preparadas del polímero tienen una tenacidad de 1,3 g.p.d., una TSR del 67%, y un MRI de 0,17.

Se prepara otro copoliéster segmentado, empleando una proporción de un 60% a un 40% por peso de los dos poliésteres en lugar de la proporción de 80% a 20% usado anteriormente. En este caso una mezcla isomérica con un 40% de "c,t-" y 60% de "t,t-" de bis(4-



287071

hidroximetil-cicloexil) se utiliza para preparar el poli(biciclohexil-4,4'-dimetileno 4,4'-bibenzoato), que tiene una TFP de 305°C y una viscosidad intrínseca de 0,41; mezclándose 21 g de este polímero con 14 g. del poli(2-metil-2-etil-1,3-propileno teraftalato). La mezcla de poliesteres se calienta a 350°C durante 35 minutos con agitación, dejando el matrás a enfriar. El poliester segmentado posee una viscosidad intrínseca de 0,25 y una TFP de 170°C.

EJEMPLO 60

COPOLIESTER SEGMENTADO DE
POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO 4,4'-BIBENZOATO)
Y POLI(2-METIL-2-ETILO-1,3-PROPILENO ACELATO)

Se calienta una mezcla de 108 g, de dimetil acelato (0,5 moles) y 153 g de 2-metil-2-etil-1,3-propanediol (1,3 moles) con 0,4 g. de titanato tetrabutílico a 170-200°C durante 3,5 horas bajo nitrógeno con evolución de metanol. Se reduce entonces la presión a 0,5 mm. de mercurio y se aumenta la temperatura a 245°C durante un período de 35 minutos, y seguidamente se lleva a cabo la policondensación durante 24 horas a estas temperatura y presión. El producto, poli(2-metil-2-etil-1,3-propileno acelato), es líquido y tiene una viscosidad inherente de 1,3. Se mezclan entonces 2,8 g (10% en peso) de este poliester con 25 g (90% en peso) de poli(biciclohexil-4,4'-dimetileno-4,4'-bibenzoato) con una TFP de 275°C y una viscosidad intrínseca de 0,70, preparado de dimetil 4,4'-bibenzoato y 74% "c, t-" / 26% "t, t-" bis(hidroximetilciclohexil). La mezcla de poliesteres se calienta durante 10 minutos a 310°C. con agitación, después de lo cual el matrás se enfria. El copoliester segmentado tiene una viscosidad intrínseca de 0,60 y una TFP de 248°C.

EJEMPLO 61

COPOLIESTER SEGMENTADO DE POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO 4,4'-BIBENZOATO) Y POLI(ETILENO 2,5-DIMETILTERAFTALATO)

Se mezclan 44 g de dimetil 2,5-dimetilteraftalato (0,198



287071

moles) con 37 g (0,596 moles) de glicol etilénico en presencia de 0,1 g de titanato tetrabutílico en 2 mol. de butanol. La mezcla se calienta a 180-190°C. durante 3 horas con evolución de metanol. Se reduce entonces la presión a 0,6 mm. de mercurio aumentando la temperatura a 280°C., después de lo cual se lleva a cabo la policondensación durante 6,5 horas a estas temperatura y presión. El producto, polietileno de 2,5-dimetilteraftalato, posee una viscosidad inherente de 0,34 y una TFP de 92°C. Diez g (20% en peso) de este poliéster son mezclados entonces con 40 g (80% en peso) de poli(biciclohexil-4,4'-dimetileno 4,4'-bibenzoato) con una TFP de 278°C y una viscosidad intrínseca de 0,77, preparado a partir de dimetil 4,4'-bibenzoato y 58% c,t-2/42" t,t-"bis(4-hidroximetilciclohexil). Se calienta la mezcla de poliésteres durante 47 minutos a 290°C con agitación, y después se deja enfriar el matraz. El copoliéster segmentado tiene una viscosidad intrínseca de 0,46 y una TFP de 270°C.

EJEMPLO 62

COPOLIÉSTER SEGMENTADO DE TERAFTALATO DE POLIETILENO Y POLI(BICICLOHEXIL-4,4'-DIMETILENO 2,5-DIMETILTERAFTALATO)

Se prepara teraftalato de polietileno de una mezcla de 4540 g (23,2 moles) de dimetil teraftalato, 3064 g de glicol etilénico (49,4 moles), 13,6 g de trióxido de antimonio, y 20,4 g de acetato de manganeso (4,5 H₂O) calentando a 160-230°C durante 2 horas a la presión atmosférica y entonces a 266-283°C durante 3 horas mientras se reduce la presión a 1.8 mm. de mercurio. El producto tiene una TFP de 255°C y una viscosidad intrínseca de 0.68.

Cuarenta g (80% en peso) de teraftalato de polietileno se mezclan con 10,0 g (20% en peso) del poli(biciclohexil-4,4'-dimetileno 2,5-dimetilteraftalato) del Ejemplo 57. La mezcla de poliésteres se calienta durante 30 minutos a 280°C con agitación, después de lo cual se deja enfriar el matraz. El copoliéster segmentado



287071

tiene una viscosidad de 0,66 y una TFP de 242°C.

EJEMPLO 63

POLIESTERAMIDA DE BIS(4-HIDROXIMETILCICLOHEXIL), 4,4'-ACIDO BIBENZOICO, ACIDO TERAFTALICO, Y HEXAMETILENODIAMINA.

5 Dentro de un tubo pequeño para polímeros se colocan 4,40
g (0,01 moles) de N,N'-bis(4-carbometoxibenzoil)hexametileno-diamina,
preparandolo haciendo reaccionar la mitad del ester de metilo, la
mitad de ácido clorhídrido de ácido teraftalico con hexametenodia-
mina; 10,81 g (0,04 moles) de dimetil 4,4'-bibenzoato; 11,88 g
10 (0,0525 moles) de 58% "c,c-"/36% "c,t-"/6% "t,t-"bis(4-hidroxi-
metilciclohexil); y, como un catalizador, 0,5 mol. de una solución al 8%
de hexabutoxititanato de hidrógeno sódico en butanol. El tubo se ca-
lienta y se comienza un flujo capilar de nitrógeno. La reacción se
lleva a cabo bajo presión atmosférica a 200°C. durante 10 minutos,
15 a 225°C durante 20 minutos, y a 258°C durante 40 minutos, después
de lo cual la presión se reduce a 0,33 mm de mercurio y se calienta
el tubo a 285°C durante 3 horas. La poliesteramida fundida es inco-
lora y muy viscosa. Después de enfriarse, el producto tiene una TFP
de 259°C y una viscosidad intrínseca de 0,99. Las fibras hiladas
20 en fusión a 320°C y estiradas en 3,3X tienen una tenacidad de 2,5
g.p.d, una elongación del 14%, un módulo de 50 g.p.d., y una TSR del
68,5%.

EJEMPLO 64

POLIESTERAMIDA DE BIS(4-HIDROXIMETILCICLOHEXIL), ACIDO TERAFTALICO,
25 Y HEXAMETILENODIAMINA

Dentro de un tubo pequeño para polímeros se colocan 13,21
g (0,03 moles) de N,N'-bis(4-carbometoxibenzoil)hexametenodiamina,
7,13 g (0,0315 moles) de 48% "c,c-"/44% "c,t-"/8% "t,t-"bis(4-hidroxime-
tilciclohexil) y, como un catalizador, 0,3 ml. de una solución al
30 8% de hexabutoxititanato sódico de hidrógeno en n-butanol. Se ca-



287071

lienta el tubo y se comienza un flujo capilar de nitrógeno. La reacción se lleva a cabo a la presión atmosférica a 200°C durante 10 minutos, a 225-235°C durante 40 minutos, y a 285°C durante 40 minutos; después de lo cual se reduce la presión a 0,3 mm. de mercurio manteniendo la temperatura a 285°C durante 3 horas. El producto de poliesteramida tiene una TFP de 174°C y una viscosidad intrínseca de 0,61. Se separan fibras orientables de la masa de fusión.

EJEMPLO 65

POLIESTERAMIDA DE BIS(4-HIDROXIMETILCICLOHEXIL), HEXAMETILENODIAMINA, Y 4,4'-ACIDO BIBENZOICO

Dentro de un matríz de tres cuellos provisto de un agitador mecánico, un termómetro, y un condensador de reflujo se colocan 13,5 g (0,05 moles) de dimetil 4,4'-bibenzoato, 22,6 g. (0,1 mol) de 58% "c,c-" / 36% "c,t-" / 6% "t,t-" bis(4-hidroximetilciclohexil), 3,7 g de 79% de hexametilendiamina acuosa (0,025 moles de amina), y 25 ml. de n-butanol. La mezcla se calienta y agita a 110°C durante 46 horas, después de lo cual el condensador de reflujo se sustituye por una cabeza destiladora y se añaden 27,0 g (0,1 mol) de dimetil 4,4'-bibenzoato adicional junto con 34,0 g (0,15 moles) de bis(4-hidroximetilciclohexil). Se aumenta la temperatura a 175°C y se mantiene así hasta que cesa la destilación, después de lo cual se añaden 2,7 ml. de 14,4% de tetrabutiltitanato en n-butanol. Se calienta entonces la mezcla a 225°C a presión atmosférica durante 60 minutos, y entonces la presión se reduce a 0,3 mm. de mercurio y la temperatura se aumenta a 285°C durante 2 horas. El producto tiene una TFP de 271°C y una viscosidad intrínseca de 0,38.

Puesto que muchas distintas realizaciones del invento pueden efectuarse sin salirse del espíritu y alcance del mismo, deberá entenderse que el invento no está limitado por los ejemplos específicos ilustrados excepto en el alcance de las siguientes reivindicaciones.

287071

- 51 -

287071

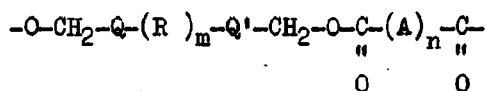
9

REIVINDICACIONES:

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

5 1. Procedimiento para preparar estructuras configuradas, tales como filamentos, películas y similares, preferiblemente por la técnica de extrucción, caracterizado por la configuración de un polímero carboniloxi lineal en el que al menos 50% de las unidades que constituyen el polímero son esterres de (A) un componente glicólico que contiene dos grupos hidroxil-metil-ciclohexil, siendo seleccionados cualesquiera constituyentes adicionales del glicol de entre la clase que consiste en eter oxígeno y grupos de hidrocarburos saturados con un total de hasta ocho átomos de carbono, y (B) un componente de ácido dicarboxílico; siendo el resto de las unidades que completan el polímero otros esterres o amidas.

15 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado por la formación de un polímero en el que al menos 50% de las unidades recurrentes tienen la formula general:



20 donde m y n son 0 ó 1, Q y Q' son radicales divalentes de hidrocarburos saturados del grupo consistente de 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, y derivados alquílicos mas bajos de este origen, R es un radical divalente de hidrocarburo saturado de 1 a 8 átomos de carbono, y A es un radical arileno, aralquileno, o cicloalquileno de 6 a 24 átomos de carbono libre de sustitución ortocarboxílica.

25 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-2, caracterizado por la configuración de un poliéster de bis(4-hidroximetil-ciclohexil)alkano de 15 a 18 átomos de carbono y ácido 4,4-bibenzoico.

30 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-2,

287071

287.0719 MAY



caracterizado por configurar un poliéster de bis(4-hidroxi-metilciclohexil) y dedecahidro-4,4'-ácido bibenzoico.

5

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-2 caracterizado por configurar un poliéster de bis(4-hidroxi-metilciclohexil)alkano de 15 a 18 átomos de carbono y ácido tereftálico.

6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-2, caracterizado por la formación de un poliéster de bis(4-hidroxi-metil-ciclohexil) y 4,4'-ácido dibenzoico/decahidro-4,4'-ácido bibenzoico en las proporciones de 90/10 a 25/75.

10

7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-2 caracterizado por configurar un poliéster de bis(4-hidroxi-metilciclohexil) y N,N'-bis(4-carboxibenzoil)hexametileno-diamina.

15

8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-2 caracterizado por configurar un poliéster de bis(4-hidroxi-metilciclohexil) y una mezcla de ácido bibenzoico y N,N'-bis(4-carboxibenzoil)hexametileno-diamina.

20

9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-2 caracterizado por la formación de un poliéster de bis(4-hidroxi-metilciclohexil) y una mezcla de ácido bibenzoico y N,N'-bis(4'-carboxifenil-4-benzoil)hexametileno-diamina.

25

10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-2 caracterizado por configurar un poli(biciclohexil-4,4'-dimetileno 4,4'-bibenzoato).

11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-2, caracterizado por configurar un poli(biciclohexil-4,4'-dimetileno 4,4'-sulfonil-dibenzoato).

30

12.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-2, caracterizado por configurar un poli(biciclohexil-4,4'-dimetilenotereftalato).

13. Se reivindica por último, como objeto sobre el que

287071

- 53 -



287071

ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTRUCTURAS CONFIGURADAS, TALES COMO FILAMENTOS, PELICULAS Y SIMILARES".

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de cincuenta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 16 de abril de 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P.