

P.-24.497

Case R. 457

21 SEP 1952



288783

288783

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de N.V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH, entidad holandesa, establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIESTERES"

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copoliésteres por adición, con agitación, de una solución acuosa alcalina de 2,2-di(4-hidroxifenil)-propano a una solución de una mezcla de dicloruro de tereftaloilo y dicloruro de isoftaloilo en un disolvente en el cual es soluble también el copoliéster a preparar.

Ya por la patente belga 576.945 se conoce un procedimiento del tipo arriba citado.

Cuando se hace uso del procedimiento ya conocido, no

288783



es posible obtener, de manera reproducible, un producto de favorable distribución de longitud de cadena y de un peso molecular prefijado. Por ejemplo, si se quiere obtener copoliésteres adecuados para moldeado por inyección, éstos deben tener forzosamente un peso molecular tal que la viscosidad relativa, medida en una solución al 1 % en metacresol, sea de alrededor de 1,7. Para la extrusión se desea una viscosidad relativa de aproximadamente 1,9.

La preparación, de manera reproducible y a escala industrial, de copoliésteres de una viscosidad prefijada, no ha resultado posible todavía por métodos ya conocidos.

Se ha descubierto ahora que esto se hace realmente posible si en la preparación de tales copoliésteres se aplica una combinación de disposiciones no propuesta hasta este momento aún cuando cada disposición sea conocida ya de por sí.

La invención, pues, se caracteriza por el hecho de que un procedimiento del tipo indicado como conocido se lleva a cabo de tal modo que la solución acuosa del bisfenol se añade gradualmente a la solución de los cloruros de ácido, y porque, al mismo tiempo, se añade gradualmente un monofenol.

En el procedimiento conforme a la invención es preciso aplicar la siguiente combinación de disposiciones, para obtener el efecto deseado:

1) La mezcla de cloruros ácidos se debe disolver en un disolvente en el cual sea también soluble el copoliéster a preparar. Esta disposición es ya conocida de por sí. De no satisfacerse este requisito y si, por ejemplo, se hiciera uso de disolventes tales como el benceno y el tolueno

288783



no, no sería posible entonces preparar un polímero adecuado, por ejemplo, a los fines de moldeo por inyección.

2) Aparte de la solución acuosa alcalina del bisfenol también debe añadirse en pequeñas cantidades una solución alcalina de un fenol monofuncional. Esta disposición encaminada a controlar el peso molecular es ya conocida de por sí en la preparación de poliésteres. En el caso de los copoliésteres de que ahora se está tratando, tal disposición por sí sola no hace posible controlar el peso molecular de manera reproducible.

3) Se deben añadir las soluciones acuosas alcalinas a la solución de los cloruros ácidos, y no a la inversa. Aún cuando esta disposición es ya conocida en sí misma, la aplicación de ella por sí sola no conduce al resultado que se busca. Si la adición se efectúa a la inversa, la adición de un fenol monofuncional según la disposición 2 precedente no tiene entonces un efecto claro y reproducible sobre el peso molecular medio del polímero.

4) Las soluciones acuosas alcalinas del bisfenol y del monofenol deben añadirse gradualmente. Si esta adición se completa en corto tiempo, no es posible entonces obtener de manera reproducible, un copoliéster de un peso molecular prefijado, ni una favorable distribución de la longitud de cadena. Por adición gradual se entiende que ésta tenga lugar de modo tal que a una velocidad de agitación dada la mezcla de reacción aparezca siempre a simple vista como líquido homogéneo. En general, se obtienen resultados satisfactorios si la solución se añade constantemente a lo largo de un período de unos 10 minutos.

5) Las soluciones acuosas alcalinas del bisfenol

288783



y del monofenol deben añadirse agitando. Sólo utilizando esta disposición, ya conocida de por sí, en combinación con las disposiciones arriba mencionadas, es cuando se obtienen resultados satisfactorios al poner en práctica el procedimiento de esta invención. La velocidad de agitación necesaria depende en cierto modo de la velocidad o del caudal de entrada de la solución de bisfenol. Se obtienen resultados muy favorables cuando la velocidad de agitación es tal que la mezcla de reacción aparece siempre a simple vista como líquido homogéneo.

Aplicando el procedimiento conforme a la invención es posible preparar, de manera sencilla y reproducible, copoliésteres de 2,2-di(4-hidroxifenil)-propano y ácido tereftálico e isoftálico que se presten a ser tratados en máquinas de moldeo por inyección y extrusores.

Estos copoliésteres tienen propiedades muy favorables y pueden hallar uso, entre otros, en aquellos campos en que se aplican los policarbonatos. Admiten comparación con los policarbonatos favorablemente, por tener superior resistencia a la hidrólisis, y una resistencia considerablemente más alta a la descomposición fotoquímica, que éstos.

Las propiedades del material compiten con las de los policarbonatos utilizados con fines técnicos. Por su elevada temperatura de transición vítrea que, según la composición, es de unos 30° a 50° C superior a la de los policarbonatos, el material conserva sus propiedades mecánicas a temperaturas más altas, de modo que tiene un campo de aplicación más alto.

La relación entre las proporciones de dicloruro de tereftaloilo y de dicloruro de isoftaloilo, en el procedimiento

288783



to conforme a esta invención, puede variar entre amplios límites. El límite superior para la proporción de dicloruro de tereftaloilo es de 80%, porque a mayores proporciones se obtienen copoliésteres inadecuados para su empleo en aplicaciones prácticas. El límite superior para la proporción de dicloruro de isoftaloilo es el de 90%, porque a mayores porcentajes se obtienen copoliésteres que no se disuelven fácilmente en los disolventes adecuados, de modo que resulta imposible obtener el deseado efecto al aplicar el procedimiento de la invención.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo de preferencia en presencia de catalizadores como, por ejemplo, compuestos cuaternarios de amonio y fosfonio. Son ejemplos de tales compuestos el cloruro de trimetilbencilamonio y el yoduro de trifenilmetilfosfonio.

Los fenoles monofuncionales adecuados para su uso en el procedimiento de la invención son, por ejemplo, los fenoles, cresoles, xilenoles y el para-fenilfenol. La cantidad utilizada puede variar entre amplios límites, y depende del peso molecular medio a dar al polímero. Estará en general comprendida entre 0,1% molar y 4% molar.

El monofenol como se ha dicho antes, debe agregarse gradualmente a la solución de los cloruros de ácido mixtos. Incorporando el monofenol en la solución alcalina del bisfenol se satisface esta exigencia, puesto que la solución alcalina del bisfenol también es agregada de un modo gradual.

Se vió que puede obtenerse una distribución más favorable del peso molecular cuando la adición de la solución del monofel se inicia cuando se ha añadido aproximadamente el 40% del bisfenol. Aplicando esta modificación, se obtienen:

288783



5 copolímeros de la misma viscosidad intrínseca que los obtenidos cuando el monofenol se añade justamente desde el comienzo de la adición del bisfenol, pero la distribución del peso molecular es mas favorable porque la cantidad de moléculas que tienen pesos moleculares extremadamente alto y extremadamente bajo se reduce, como puede probarse por mediciones turbidimétricas.

La invención se aclarará aún más por medio de los siguientes ejemplos:

10

EJEMPLO I

15 En un matraz redondo de 3 litros provisto de agitador se da entrada a 250 ml de cloruro de metileno y una mezcla de 0,070 moles de dicloruro de tereftaloilo y 0,030 moles de dicloruro de isoftaloilo. A continuación, y a lo largo de un periodo de 11 minutos sin dejar de agitar vigorosamente, se añade una solución en 330 ml de agua de 0,098 moles de 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, 0,004 moles de fenol, 0,5 g de 20 cloruro de trietilbencilamonio como catalizador y 8,2 g de hidróxido sódico. Terminada la adición de la solución, se detiene la reacción añadiendo 20 ml de ácido clorhídrico 4N. La emulsión obtenida se deja reposar, después de lo cual se separa por decantación la capa acuosa. La capa orgánica se 25 lava luego cinco veces con agua. De la capa orgánica se separa por precipitación el polímero, añadiendo acetato de etilo y metanol: El polímero resultante tiene una viscosidad relativa (en metacresol) de 1,90.

30 Repitiendo diez veces el experimento se obtienen polímeros cuyas viscosidades relativas oscilan entre 1,88 y 1,92. Estos polímeros se prestan para ser tratados en máqui-

nas de extrusión.



288783

EJEMPLO II

5 De la misma manera descrita en el Ejemplo 1, se prepara un polímero con la excepción de que en este caso se hace uso de 0,099 moles de 2,2-di(4-hidroxifenil)-propano y 0,002 moles de fenol. Terminada la adición de la solución alcalina al contenido del matraz, a lo largo de un periodo
10 de 11 minutos, se continúa agitando durante 45 minutos, después de lo cual se separa el polímero de la manera indicada en el Ejemplo 1. Este polímero tiene una viscosidad relativa de 2,50 (en metacresol).

15 De la manera indicada se repite el experimento nueve veces. Los polímeros obtenidos tienen unas viscosidades relativas de 2,49, 2,52, 2,56, 2,51, 2,45, 2,53, 2,48, 2,48 y 2,54. Los polímeros resultantes se prestan a su tratamiento en máquinas de extrusión. Realizando el procedimiento de igual
20 manera, excepto en que es la solución de los cloruros ácidos la que se añade a la solución alcalina del bisfenol, las viscosidades obtenidas varían entonces entre 2,1 y 2,8.

EJEMPLO III

25 De la manera descrita en el Ejemplo 1, se prepara cierto número de polímeros, utilizando diversas proporciones de dicloruro de tereftaloilo, dicloruro de isoftaloilo y fenol. Se determinan en metacresol las viscosidades de los polímeros resultantes. Los valores medidos se llevan a una representación gráfica, en la cual figuran como abcisas las pro-
30

288783



5 porciones de fenol utilizadas, en % molar calculando sobre la proporción de bisfenol. Las viscosidades relativas medidas se llevan como ordenadas. Las curvas obtenidas sirven para polímeros preparados a base de mezclas de dicloruro de tereftaloilo (T) y dicloruro de isoftaloilo (I) de las composiciones indicadas en la gráfica. Si, con arreglo a la invención, se quiere preparar un polímero de una composición y una viscosidad prefijadas, puede sacarse de esta gráfica la proporción de fenol necesaria, en % molar.

10

EJEMPLO IV

15 A una solución de 0,05 moles de dicloruro de isoftaloilo y 0,05 moles de dicloruro de tereftaloilo en 250 ml. de cloruro de metileno se le añaden 0,5 g de cloruro de trietil bencil amonio disueltos en 10 ml de agua. Durante un periodo de 5 minutos y con agitación vigorosa se añade una solución de 0,05 moles de 2,2-di(4-hidroxifenil)-propano en 150 ml de agua que contiene 0,102 moles de hidróxido sódico. 20 Luego, bajo agitación vigorosa, se añade gradualmente durante un periodo de 5 minutos una solución de 0,048 moles de 2,2-di(4-hidroxifenil)-propano y 0,004 moles de fenol en 150 ml de agua que contienen 0,102 moles de hidróxido sódico. La mezcla se agita a continuación durante 20 minutos, 25 después de lo cual el polímero es aislado de la manera descrita en el Ejemplo 1.

30 La medición turbidimétrica del polímero obtenido demuestra que la curva de distribución del peso molecular del polímero es más restringida que la de los polímeros en los cuales el fenol monofuncional se añade gradualmente justo

288783



desde el comienzo de la adición del bisfenol como en los ejemplos I-III. El peso molecular medio, sin embargo, es el mismo que cuando el monofenol se añade a la manera de los ejemplos I y III.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 7 de Junio de 1962, bajo el Núm. 279.466, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1º.- Un procedimiento para la preparación de copoliésteres por adición, con agitación, de una solución acuosa alcalina de 2,2-di(4-hidroxifenil)propano a una solución de una mezcla de dicloruro de tereftaloilo y dicloruro de isoftaloilo en un disolvente en el cual es soluble también el copoliéster a preparar, caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que la solución acuosa del bisfenol se añade gradualmente a la solución de los cloruros ácidos y porque simultáneamente se añade gradualmente un monofenol.

25 2º.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de que la proporción del monofenol es hasta de alrededor de 4% molar respecto a la del bisfenol.

30 3º.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el monofenol está presente en la solución acuosa del bisfenol.

288783



4º.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la adición simultánea del monofenol comienza después de que se ha añadido el 40% del bisfenol.

5º.- Un procedimiento para la preparación de copoliésteres.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

17 SEP. 1963

P.A.

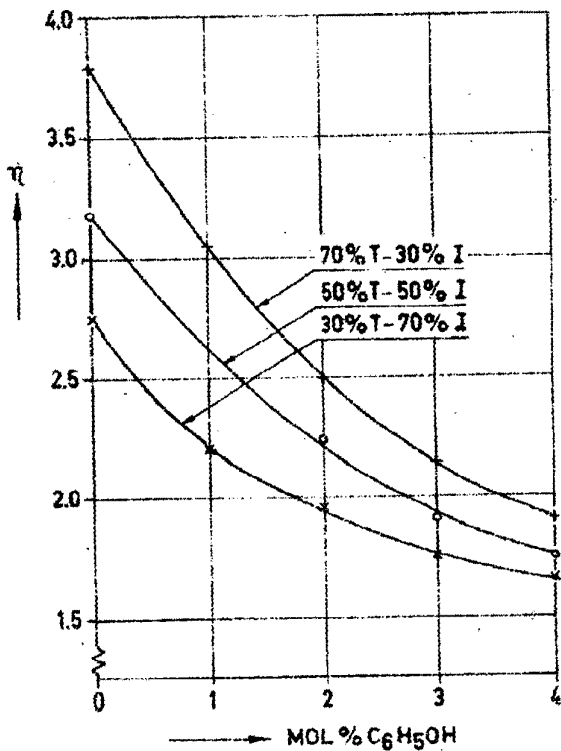
de Izquierda
Por Por

288783

-6



288783



Alberto de Euzeburo
Res. Inst.