

348419

P.- 36.966

66119/67058/67070

Spain Dr. Kn./Sp.

**Memoria descriptiva**



179 Dic.

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de~~nacionalidad alemana

con domicilio en Postfach 114-117, Troisdorf/Bez. Köln,  
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTERES"  
(Clase Internacional)

9.12.67

- 1 -



El objeto del invento es un procedimiento para la preparación de poliésteres a partir de fenoles divalentes halogenados y cloruros de ácido de ácidos carboxílicos divalentes. El procedimiento está caracterizado especialmente por el hecho de que se hace reaccionar al cloruro de ácido dicarboxílico con los fenoles divalentes halogenados en presencia de cantidades catalíticas de aminas terciarias, cuyo grupo amino es o no es componente de un sistema de anillo aromático, y/o de amidas de ácido eventualmente N-monosustituídas o N-disustituídas, eventualmente utilizando disolventes, a una temperatura de 50 a 250°C, preferiblemente de 80 a 180°C.

La preparación de poliésteres a partir de fenoles divalentes halogenados ya ha sido descrita en la bibliografía. Dichos poliésteres son preparados de múltiples o diversas maneras por transesterificación con difenoles de ésteres dialcohólicos de ácidos dicarboxílicos de alcoholes, que pueden contener hasta 4 átomos de carbono. La transesterificación de dichas mezclas de reacción transcurre sin embargo de forma relativamente lenta. Por el contrario, la reacción de cloruros de ácido con fenoles transcurre más rápidamente. Utilizando fenoles halogenados, esta reacción es, sin embargo, retardada de forma que la reacción ya se interrumpe con un grado de transformación del 40%.

Se ha encontrado ahora que no se tienen o aparecen las desventajas citadas en la preparación de poliésteres a partir de fenoles divalentes halogenados, si en la preparación de poliésteres a partir de fenoles divalentes halogenados y cloruros de ácido de ácidos carboxílicos



19

divalentes se procede haciendo reaccionar el cloruro de ácido dicarboxílico con los fenoles divalentes halogenados en presencia de cantidades catalíticas de aminas terciarias, cuyo grupo amino es o no es componente de un sistema de anillo aromático, y/o de amidas de ácido eventualmente N-monosustituídas o N-disustituídas, eventualmente utilizando disolventes inertes, a una temperatura de 50 a 250°C, preferiblemente de 80 a 180°C. La reacción de acuerdo con el presente invento se realiza preferiblemente a la presión normal. Sin embargo, también puede llevarse a cabo bajo presión inferior a la atmosférica o bajo presión superior a la atmosférica.

Para la preparación de los poliésteres de los difenoles halogenados se emplean los cloruros de ácido dicarboxílico y los difenoles halogenados preferiblemente en proporción estequiométrica, es decir por cada mol de cloruro de ácido dicarboxílico se utiliza un mol de fenol divalente halogenado. Un exceso hasta de 5% en moles del fenol puede servir para la regulación del peso molecular deseado. La utilización de un exceso de fenoles divalentes hace posible la preparación de oligómeros o polímeros con grupos hidroxilo terminales. La utilización de cantidades inferiores a las estequiométricas de fenoles divalentes conduce por el contrario a productos con grupos cloro terminales.

Para la realización del procedimiento según el invento son apropiadas aminas terciarias y amidas de ácido individuales o sólas y mezcladas, con radicales alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos. Las imidas deben ser abarcadas en el sentido del presente invento como un tipo de amidas cíclicas.

7.12.67



Aminas terciarias apropiadas, cuyo grupo amino no es componente de un sistema de anillo aromático, con radicales alifáticos, son por ejemplos: trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, triisobutilamina, mono-etildisopropilamina, monoetil-di-n-butyl amina, tri-n-butyl amina, N, N, N'-N'-tetrametilbutanodiamina-(1,4), N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, aminas alifáticas terciarias, eventualmente sustituidas, tales como beta-cloropropil-dipropildiamina, tris-(beta-etoxietil)amina, N,N,-di-n-butylamino acetonitrilo, N,N-diisopropilaminoacetnitrilo, N-n-butyl-N-metilaminoacetnitrilo. De la serie de las aminas con radicales cicloalifáticos habría que citar la dimetilciclohexilamina. Además hay que citar también aminas apropiadas con radicales aromáticos, tales como N,N-dialcohilanilinas, N,N-dimetilanilina y N,N-dietilanilina entre otras, para-bromofenildimetilamina, 2,4,dinitrofenildimetilamina y bencildimetilamina, p-nitrofenil-di-n-butylamina, 2,4-diclorofenildietilamina, N,N,N',N'-tetraetilbenzidina. Compuestos nitrogenados heterocíclicos apropiados son, por ejemplo, N-alcohol- ó N-aril- morfollnas, tales como N-n-butilmorfollna, N-fenilmorfollna, N-(4-metil-fenil) morfollna, morfollna de acido morfollnoacético, N,N-dialcohol o N,N-diaril-piperazina, por ejemplo N,N-dimetilpiperazina, N,N,-di-n-butylpiperazina, N,N-difenilpiperazina, derivados de piperidina N-sustituidos, N-aril- o N-alcohol-tetrahidroquinoleínas o -tetrahidroisoquinoleínas, tales como, por ejemplo, N-n-propiltetrahidroquinoleína, N-feniltetrahidroisoquinoleína, N-alcohol- y N-aril-pirrolidinas y sus derivados, por ejemplo N-metilpirrolidina, N-n-butylpirrolidina, N-fenil-pirrolidina, y derivados eventualmente



sustituídos de los compuestos antes indicados. Entre las precedentes aminas terciarias se han mostrado como especialmente apropiadas las que contienen grupos nitrilo.

5 Aminas terciarias apropiadas, cuyo grupo amino es componente de un sistema de anillo aromático, son aminas terciarias aromáticas, tales como quinoleína, isoquinoleína, pirazina, oxazina, oxazol, tiazol, oxadiazol, benzotiazol, etc.

10 Evidentemente, las aminas terciarias descritas también pueden ser reemplazadas como catalizadores por los correspondientes clorhidratos y las sales de los fenoles halogenados y las aminas terciarias en porcentajes molares correspondientes.

15 Amidas de ácido eventualmente N-monosustituídas o N-disustituídas apropiadas, son las amidas de ácidos carboxílicos de ácidos carboxílicos monobásicos, alifáticos aromáticos y aralifáticos con 1 a 18 átomos de carbono.

20 Los ácidos monobásicos citados, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido caprílico, ácido laurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido fenil-acético, y ácido fenilbutírico, pueden ser de cadena recta o también de cadena ramificada, o pueden estar interrumpidos también en la cadena alcohol por  
25 un grupo ceto, tal como en el ácido pirúvico, el ácido acetoacético o el ácido levulínico. Como bases que dan lugar a las amidas de ácido en cuestión, son apropiadas amoníaco, monoaminas o diaminas. Se prefieren monoaminas o diaminas primarias o secundarias, que se derivan de la serie saturada,  
30 da, alifática, aralifática, cicloalifática o de la serie



aromática con solo un anillo aromático. A título de ejemplo, se indicarán entre las aminas metilamina, dimetilamina, di-n- o di-isopropil-amina, di-n- ó di-iso-butilamina, di-2-metilhexilamina, dilaurilamina, etilenodiamina, tetrametilnodiamina, hexametilenodiamina, ciclohexilamina, diciclohexilamina, bencilamina, dibencilamina, anilina, N-metil-anilina, toluídina, fenilenodiamina y hexahidrofennilodiamina. Uno o ambos grupos alcoholo de las aminas puede también ser reemplazados o estar sustituidos por el radical fenilo o toluilo o por grupos cicloalcoholo con 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, que eventualmente pueden estar sustituidos además por grupos alcoholo, especialmente por uno o dos grupos metilo. Entre las diaminas especialmente apropiadas como componente amínico para la preparación de las amidas de ácido, se indicarán especialmente aquellas en las que ambos grupos amino están separados por 1 a 8 grupos metileno.

También en las diaminas, todos los átomos de hidrógeno, salvo uno como mínimo, todavía unidos al átomo de nitrógeno, pueden estar sustituidos, por ejemplo, por grupos alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, por el radical fenilo y toluilo, o por un radical cicloalcoholo de 5 a 6 miembros. Como representantes de amidas de ácido carboxílico especialmente apropiadas, que pueden ser utilizadas como catalizadores de acuerdo con el invento, se pueden enumerar particularmente: formamida, metilformamida, acetamida, N,N-dimetilacetamida, N,N,-di-n o iso-propil-butiramida, N,N-di-n- o iso-butyl-butiramida, N-bencil amida de ácido butírico, N,N-dipropil-amida del ácido 2-etilhexanoico, N,N-di-n-butylamida del ácido acetoacético, anilida del ácido acetoacético, bencilamida del ácido benzoico, N,N-



dimetilamida del ácido benzoico, N,N'-diformilhexametileno-  
diamina. Además, se pueden utilizar también amidas o imi-  
das de ácido cílicas.

5 También se consideran en calidad de catalizadores  
los ácidos barbitúricos que pueden estar sustituidos por ra-  
dicales hidrocarbonados, especialmente por grupos alcohilo  
C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> o grupos fenilo, tales como ácido dimetilbarbitúri-  
co, ácido dietilbarbitúrico, ácido di-isopropilbarbitúrico,  
10 ácido dialilbarbitúrico, ácido di-n-butylbarbitúrico, y ácido  
feniletíl-barbitúrico. Sin embargo, también se pueden em-  
plear amidas o imidas de ácido carbónico, preferiblemente  
los derivados N-sustituidos tales como N-feniluretano, di-  
fenilcarbodiimida, difenilguanidina, etc. También son ca-  
talizadores apropiados las sulfonamidas tales como 4-sulfa-  
15 moilacetanilina, N'-amidino-sulfanilamida, N'-2-pirridil-  
sulfanilamida. También se pueden utilizar como catalizado-  
res amidas de ácidos fosforosos tales como N,N,N', N', N'',  
N''-hexametiltriamida de ácido fosforoso, N,N,N', N', N'',N''-  
hexametiltriamida de ácido fosfórico, N,N,N', N', N'',N''-hexa-  
20 no ó iso-butyl triamida de ácido fosforoso, trimorfolida de  
ácido fosforoso, etc. Las triamidas de ácido fosfórico, que  
también puede ser utilizadas como catalizadores, son sin em-  
bargo algo inferiores en su acción catalítica con relación  
al ácido fosforoso.

25 También se pueden utilizar como catalizadores ami-  
das de ácido titánico y amidas de ácidos de estaño, tales  
como di-n-propoxi-titano diamida y di-n- o di-iso-butyl es-  
tannodiamida.

30 No es necesario utilizar, en calidad de cataliza-  
dores, directamente las amidas finales acabadas, sino que



también se pueden utilizar los componentes, a partir de los cuales se forman aquellas por ejemplo una mezcla de una monoamina o diamina primaria o secundaria del tipo pre-  
cedentemente indicado y uno de los ácidos monocarboxílicos  
5 citados o los cloruros de ácido o anhídridos que se deri-  
van de estos ácidos, ya que bajo las condiciones de reacción  
se forman entonces las amidas de ácido. Naturalmente, se  
pueden utilizar como catalizadores mezclas de las aminas  
y amidas de ácido antes citadas o sus sales de amonio cua-  
10 ternario, tales como cloruro de trimetilbencilamonio, hidró-  
xido o acetato de trietilbencilamonio o clorhidrato de tri-  
etilamonio.

La piridina que de por si posee una muy buena acción catalítica, se sublima a temperaturas de reacción su-  
15 periores en forma del clorhidrato de piridina resultante.  
El catalizador disminuye de esta manera su actividad catalí-  
tica durante la reacción. Por lo tanto, es conveniente  
utilizar en calidad de catalizador la piridina en combina-  
ción con otras aminas o amidas apropiadas o sinó utilizar  
20 presión en la reacción. Las aminas terciarias y amidas de  
ácido utilizadas como catalizadores son empleadas en canti-  
dades de 0,1 a 20% en moles, preferiblemente de 0,2 a 2% en  
moles, referido al halogenuro de ácido. Pueden ser añadidas  
a las cargas tanto de una sola vez como también en varias  
25 pequeñas porciones. Bajo las condiciones del invento, la  
condensación transcurre rápidamente con liberación de HCl  
gaseoso en cantidades prácticamente estequiométricas. Esta  
ventaja la muestran claramente las figuras 1 y 2 anejas.  
La Figura 1 muestra el transcurso con relación al tiempo de  
30 la separación de HCl desde cargas a base de 36,6 g de



tetraclorobisfenol A, 16,7 g de dicloruro de ácido se -  
 bacico, y 6,09 g de dicloruro de ácido tereftálico en 100  
 ml de orto-diclorobenceno hirviente.

Significan:

5

1. Sin catalizador

2. En presencia de 1% en peso,  
 a la cantidad de cloruro  
 de ácido, de

Di-para-toliloar-  
 bodiimida

" " " " N,N,N', N',N'',N''  
 hexametril triamida  
 del ácido forforoso.

10

" " " " N,N-dimetilciclohexila-  
 mina

" " " " Cloruro de tetrametila-  
 monio

" " " " Quinoleína

" " " " Formamida

15

La figura 2 muestra la misma determinación para  
 cargas a base de 36,6 g de tetraclorobisfenol A., 12,2 g de  
 dicloruro de ácido tereftálico y 8,1 g de dicloruro de áci  
 do isoftálico en 100 ml de orto-diclorobenceno hirviente.

En la figura 2 significan:

20

8. Sin catalizador

9. En presencia de 1% en peso  
 referido a la cantidad de  
 cloruro de ácido, de

N,N,N',N',N'',N''-hexame-  
 tiltriamida de ácido  
 fosforoso

10. " " " Di-p-tolilcarbodiimida

11. " " " Formamida

25

12. " " " Cloruro de tetrameti-  
 lamonio

13. " " " Quinoleína

30

La reacción puede llevarse a cabo tanto en masa



fundida o fusión como también en disolventes inertes, pudiendo poseer el disolvente inerte tanto la función de un verdadero disolvente como también la de un agente dispersante. Disolventes inertes apropiados en el sentido del presente invento, son hidrocarburos tanto alifáticos como aromáticos, así como éteres simples y cíclicos. Como hidrocarburos alifáticos, hay que citar tanto compuestos individuales o solos, como también mezclas de los mismos, tales como isooctano y fracciones de bencina, por ejemplo las que tienen un margen de ebullición de 120 a 200°C. También se pueden utilizar compuestos cicloalifáticos, tales como el decahidronaftaleno. Benceno, tolueno, xileno y mezclas de isómeros del hexilcumeno, ciclohexiltolueno, ciclohexiletilbenceno, isopropiletilbenceno, dihexilbencenos, di-p-tolilmetano, así como difenilo, etc., son ejemplos de hidrocarburos aromáticos apropiados. Como éteres, que son apropiados para la realización de la reacción, habría que citar: éter diisopropílico, éter diisoamílico, éter dimetílico del etilenglicol y del dietilenglicol, éter difenílico, 1,4-dioxano, etc. Esta exposición muestra que se pueden utilizar éteres cíclicos y de cadena abierta tanto alifáticos como aromáticos. Además, se pueden utilizar disolventes polares, tales como nitrobenceno, sulfoxido de dimetilo y dimetilformamida. También son apropiados disolventes tales como hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorados, por ejemplo tetracloroetano, tetracloroetileno, pentacloroetano, orto-diclorobenceno, triclorobencenos, beta, beta'-dicloroetilbenceno, etc.

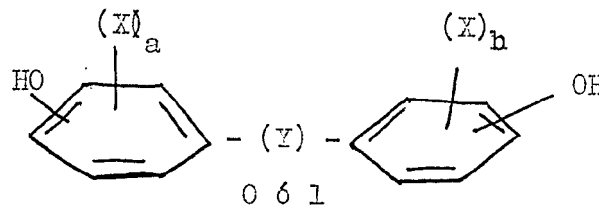
Como productos de partida para la realización del procedimiento según el invento son apropiados fenoles di -



valentes, halogenados, de un solo núcleo o de varios núcleos eventualmente sustituidos, que pueden ser tanto condensados como no condensados.

5 Fenoles divalentes halogenados apropiados son, por ejemplo, los fenoles de un solo núcleo que se derivan de hidroquinona, resorcina y pirocatequina, tales como 2-cloro o 2-bromo-hidroquinona, tri- y tetraclorohidroquinona, 2,4,6-tribromoresorcina, etc.

10 Fenoles halogenados divalentes de varios núcleos cuyos núcleos no están condensados, se derivan de la fórmula general:



15

en la que X puede ser átomos de halógeno iguales o distintos a ó b son un número entero de 1 a 4, e Y es oxígeno, un grupo carbonilo, sulfuro o sulfona, o un radical alcohileno eventualmente sustituido por fenilo. Tipos básicos de estos fenoles son los dihidroxidifenilos, por ejemplo 2,2', 2,4'-, 3,3'-, 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxi-2-metil-difenilo, 4,4'-dihidroxi 2,2'-dimetildifenilo, 4,4'-dihidroxi 3,3'-dimetildifenilo, 6,6'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo, etc.; dihidroxibenzofenonas tales como: 2,2', 2,3'-, 2,4', 3,3', 3,4'-, 4,4'-, 4,6'-, 6,6'- dihidroxibenzofenona, etc.; dihidroxidifenil-sulfuros tales como por ejemplo 2,2'-, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro; dihidroxidifenilsulfonas, tales como 2,2'-4,4'-dihidroxidifenilsulfona;

20

25

10.9.68



dihidroxidifenil-alcanos, tales como 2,2'-, 4,4'-, dihidroxidibencilo, 2,2'-, 2,3'-, 2,4'-, 2,5'-, 2,6'-, 3,3'-, 3,4'-, 3,5'-, 3,6'-, 4,4'-, 4,5'-, 4,6'-, 5,5'-, 5,6'-, 6,6'-, dihidroxidifenil-2,2-propano, 2,2'- o 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenilmetilmetano, 4,4'-dihidroxidifenilfenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenildifenilmetano, etc.

De estos tipos se derivan los fenoles divalentes halogenados, utilizados de acuerdo con el invento, tales como, por ejemplo 2,2-bis (3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 4,4'-dihidroxi-5,5'-difluorodifenilmetano, 1,1-bis-3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-1-feniletano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-hexano, 4,4'-dihidroxi-3,3', 5,5'-tetracloro-difenilo; los correspondientes derivados tetrabromados o tetraclorados del 4,4'-dihidroxidifeniléter, 4,4'-dihidroxibenzofenona y 4,4'-dihidroxidifenilsulfona. Los fenoles divalentes condensados de varios nucleos se derivan esencialmente de los dihidroxinaftalenos, tales como por ejemplo de los 1:3-, 1:4-, 1:5-, 1:6-, 1:7-, 1:8-, 2:6- y 2:7-dihidroxinaftalenos.

Fenoles halogenados apropiados son, por ejemplo los compuestos diclorados y di-bromados, así como los tetrabromo y tetracloro-dihidroxinaftalenos, así como 3,5, 3', 5'-tetracloro- o -tetrabromo-fenolftaleínas, y sus isómeros.

Además de grupos alcohol, los grupos fenilo de los compuestos fenólicos divalentes antes citados también pueden tener grupos alcoxi, carboxi y fenoxi como sustituyentes.



19 D

Evidentemente, también se pueden utilizar para la reacción de acuerdo con el invento mezclas de los fenoles halogenados antes citados.

5 Como segundo producto de partida se pueden emplear de acuerdo con el invento, tanto los cloruros de ácido de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos y también aromáticos. Cloruros de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados e insaturados apropiados son por ejemplo, los de los ácidos oxálico, malónico, 10 succínico, glutarico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, fumárico, itacónico, etc.

Ejemplos de ácidos carboxílicos cicloalifáticos apropiados son ácido tetrahidroftálico y hexahidroftálico, ácido hexacloroendometilenotetrahidroftálico, etc., que 15 pueden ser preparados por síntesis diénica de ácidos dicarboxílicos insaturados, o de sus cloruros, con 1,4-dienos, eventualmente después de previa hidrogenación del doble enlace.

20 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos apropiados hay que citar los ácidos tereftálico, ftálico, isoftálico, tetracloroftálico, difenil-4,4'-dicarboxílico, difenil-2,2'-dicarboxílico, etc. Los cloruros de ácido dicarboxílico alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, precedentemente citados, también pueden estar halogenados, o pueden contener 25 radicales alcohilo, alcoxi y arilo así como puentes de azufre y de cetona, tales como por ejemplo ácido acetondicarboxílico, ácido dibromosuccínico, ácido diclorosebáico, ácido metilen-bis (tioglicólico), etc. Evidentemente, también se pueden utilizar mezclas de los cloruros de ácido dicarboxílico antes indicados para la preparación de los 30



poliésteres.

En una nueva realización de este procedimiento se encontró además que también se puede llegar a poliésteres con propiedades ventajosas si se reemplaza una parte de los cloruros de ácido carboxílico por dihalogenuros de ácidos de fósforo trivalente y/o pentavalente, y/o por dihalogenuros de silanos, que pueden contener uno o más átomos de silicio en la molécula.

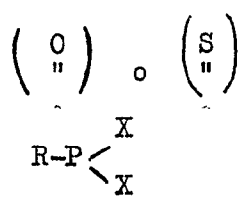
Dihalogenuros, preferiblemente dicloruros, apropiados de ácidos de fósforo trivalente y/o pentavalente de acuerdo con el presente invento se derivan de los siguientes tipos: dihalogenuros de ésteres de ácido fosforoso, dihalogenuros de ésteres de ácido fosfórico, dihalogenuros de ésteres de ácidos tiofosfóricos, dihalogenuros de ácidos fosfonosos dihalogenuros de ácidos fosfónicos y dihalogenuros de ácidos tiofosfónicos. Compuestos de estos tipos son por ejemplo: dicloruro de éster etílico de ácido fosforoso, dicloruro de éster fenílico de ácido fosforoso, dicloruro de éster bencílico, de ácido fosforoso, dicloruro de éster ter-butílico de ácido fosfórico, dicloruro de éster fenílico de ácido fosfórico, dicloruro de éster toluílico de ácido fosfórico, dicloruro de ácido fenil fosfonoso, dicloruro de ácido fenilfosfónico, dicloruro de ácido metilfosfónico, dicloruro de ácido n-butyl-fosfónico, dicloruro de ácido bencilfosfónico, dicloruro de ácido ciclohexil-metil-fosfónico, dicloruro de ácido alfa-naftil-metilfosfónico, dicloruro de ácido para-fenilbencilfosfónico, dicloruro de ácido para-metilfenilfosfónico, dicloruro de ácido 2,5-diclorofenilfosfónico, dicloruro de ácido para-clorobencilfosfónico, dicloruro de ácido benzoilmetilfosfónico, dicloruro de ácido



benciloximetilfosfónico, dicloruro de ácido meta-metoxifenil fosfónico, dicloruro de ácidos vinilfosfónico, dicloruro de ácido clorometilfosfónico, dicloruro de ácido cloroetilfosfónico, dicloruro de ácido bromoetilfosfónico, dicloruro de ácido feniltiofosfónico, etc. Los dihalogenuros de los ácidos de fósforo apropiados de los tipos 4-6 pueden ser descritos por la siguiente fórmula general:

5

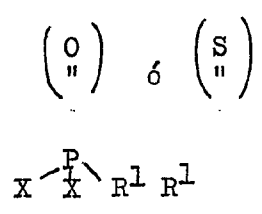
10



En la fórmula, pueden significar: R=alcoholo, alquenido, arilo, aralcoholo, alcoholarilo, o sus derivados sustituidos por halógeno, o alcoxi o ariloxi, o alcoholo, y X = halógeno, mientras que los dihalogenuros de los ácidos de fósforo apropiados de los tipos 1-3 pueden ser descritos por la siguiente fórmula:

15

20

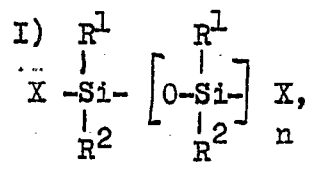
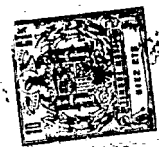


El significado de X y R<sub>1</sub> se desprende del texto precedente o del que sigue:

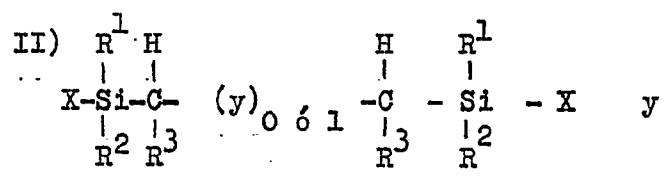
Dihalogenuros apropiados, preferiblemente dicloruros, de silanos, que pueden poseer en la molécula uno y más átomos de silicio, son compuestos que se pueden derivar por ejemplo de los siguientes tipos principales:

25

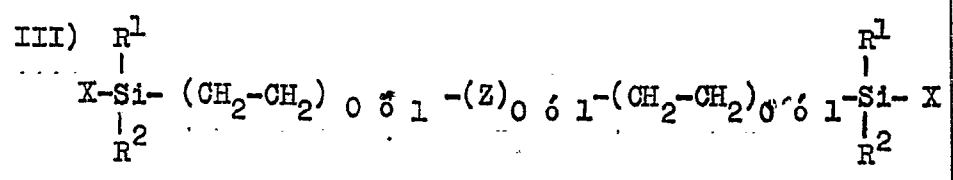
30



5



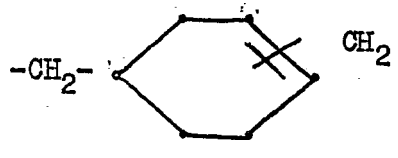
10



15

En estas fórmulas pueden significar: X = halógeno,  $R^{1,2}$  = radicales iguales o diferentes a partir de los grupos de radicales alcohilo, cicloalcohilo, y arilo,  $R^3$  puede ser igual a  $R^1$  e hidrógeno; y puede ser un radical  $CH_2-CH_2$  o un radical

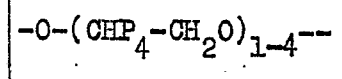
20



25

eventualmente clorado o alcoholado, Z puede ser -O- ó un radical- $CH_2O-CH_2-$ ,  $-CH_2-O-(CHR_4-CH_2O)_{1-4}-CH_2-$ ,

30





$R^4$  puede ser H o un radical metilo, y n es igual a 0 o un número entero de 1 a 5.

Ejemplos de iorgano-dihalogenosilanos del tipo de fórmula 1 son: difenildiclorosilano, fenilmetildiclorosilano, dimetildiclorosilano, di-(p-clorofenil)-diclorosilano, di-(p-metilfenil)-diclorosilano, di-(p-tri-clorometilfenil)-diclorosilano, di-(p-fluorofenil)-diclorosilano, tetrafluoroetilmetildiclorosilano, di-(trifluoropropil) diclorosilano etc. Dihalogenuros de silanos del tipo de fórmula 2 pueden ser preparados con facilidad de forma conocida por adición de monohalógeno-diorganosilanos con acetileno o sus derivados, tales como fenilacetileno, n-butilacetileno, n-octilacetileno, di-n-butilacetileno, ciclohexilacetilo, vinilacetileno y diolefinas o sus derivados, tales como por ejemplo butadieno, isopreno, cloropreno, divinilbencenos, etc.

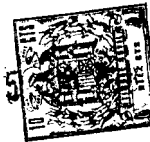
Los dihalogenuros del tipo de fórmula 3 pueden ser preparados de forma conocida por ejemplo por adición de monohalógeno-diorganosilanos con dialquenil-éteres, tales como divinil éter, dialcohol éter y etilen-o-propilenglicol-divinil-ó-aliléteres. De acuerdo con el invento, se pueden emplear los dihalogenuros de los ácidos de fósforo trivalente y/o pentavalente, o los dihalogenuros de silanos en cantidades de 0,1 a 50% en moles, preferiblemente de 0,5 a 20% en moles, referidas a la cantidad de cloruro de ácido de ácidos carboxílicos divalentes. La introducción de fósforo y/o de silicio en la molécula del poliéster a base de fenoles divalentes halogenados y cloruros de ácido de ácidos carboxílicos divalentes aumenta tanto la estabilidad térmica como también su solubilidad en disolventes orgánicos. Así, por ejemplo, en el examen termogravimétrico de un poliéster a



de un poliéster a base de 2 moles de tetraclorobisfenol  
A 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano,  
1 mol de dicloruro de ácido isoftálico 1 mol de dicloruro  
de ácido tereftálico, se encontró que ya una adición de  
5 solo 10% en moles de dicloruro de ácido fenilfósforico, re-  
ferida a la cantidad de cloruro de ácido empleado, ya traía  
consigo una elevación de la estabilidad termica en aproxi-  
madamente 30°C. Para la preparación de los poliésteres,  
que contienen fósforo o silicio, a base de fenoles divalen-  
10 tes halogenados y cloruros de ácido de ácidos carboxílicos  
divalentes de acuerdo con el invento los dihalogenuros de  
ácidos de fósforo trivalente y/o pentavalente y/o los diha-  
logenuros de silanos, que poseen uno o más átomos de silicio  
en la molécula, pueden ser añadidos directamente a los clo-  
15 ruros de ácido carboxílico, o después que haya reaccionado  
una parte de los cloruros de ácido carboxílico.

Los productos obtenidos, a causa de su contenido  
de silicio o fósforo son ampliamente resistentes a la lla-  
ma y resistentes al calor. Pueden ser utilizados como agen-  
20 tes de protección contra la llama y de impregnación para  
papeles y productos textiles, adhesivos barnices o lacas y  
como productos intermedios. Productos con un contenido de  
fosforo de solo 0,1 a 1% son también apropiados para la pre-  
paración de hilos y fibras. Mayores contenidos de fósforo  
25 son inapropiados para la preparación de fibras. Mediante  
el contenido de fósforo se mejora considerablemente la tin-  
gibilidad del poliéster.

Un contenido residual de cloro, que resulta del  
halogenuro de ácido, puede ser eliminado por un tratamiento  
30 ulterior del poliester con aminas, fenolatos o alcoholatos



alcalinos.

5 Los polímeros pueden ser condensados bajo vacío en masa fundida, de manera conocida, después de eliminar el disolvente, de la manera más conveniente con un vacío de 0,01 a 4 mm de Hg y a una temperatura 20°C por encima del margen de fusión de los polímeros. Los polímeros preparados pueden ser transformados en láminas según métodos conocidos. También pueden ser preparados en forma de láminas coladas a partir de soluciones de hidrocarburos clorados.

102 El tratamiento de los productos finales puede tener lugar según procedimientos de por sí conocidos. Cuando se utilizan disolventes como medios de condensación, el aislamiento del poliéster puede tener lugar u obtenerse por eliminación del disolvente o por precipitación del polímero, de la mejor manera con disolventes polares, tales como metanol, etanol, acetona, tetrahidrofurano, etc.

15 Los polímeros preparados de acuerdo con el invento poseen una alta estabilidad térmica y pueden ser utilizados por ejemplo como masas para moldeado por compresión. Son inhibidores del fuego, fungicidas y bactericidas.

20 Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de acuerdo con el invento.

25 Ejemplo 1.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis (3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 22,5 g de dicloruro de ácido azelaico, 0,5 ml de N-n-butilaminoacetonitrilo en 250 ml de xileno. La mezcla de reacción fue mantenida, bajo agitación, en la

30

19 DIC



5 temperatura de ebullición del xileno. Después de aproxima-  
damente 28 horas, se había separado el 98 a 99% de la can-  
tidad teórica de cloruro de hidrógeno. El xileno fue sepa-  
rado por destilación bajo vacío y el poliéster fue conden-  
sado ulteriormente, bajo agitación, durante 2 horas a apro-  
ximadamente 1 mm de Hg y 240°C. El producto tiene un mar-  
gen de reblandecimiento de 145 a 190°C y una viscosidad re-  
ducida de 0,71. La determinación de la viscosidad se veri-  
ficó en un viscosímetro de caída de bola en forma de una  
10 solución al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C. Rendimien-  
to: 95%.

15 Ejemplo 2: En un matraz de tres bocas, provis-  
to de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hi-  
cieron reaccionar 219,6 g de 2,2-bis (3,5-dicloro-4-hidro-  
xifenil) propano, 143,5 g de dicloruro de ácido sebácico  
y 2 ml de tri-n-butilamina en 1500 ml de xileno. La mezcla  
de reacción fue mantenida, bajo agitación, a la temperatu-  
ra de ebullición del xileno. Después de aproximadamente  
28 horas, se había separado aproximadamente el 98% de la can-  
20 tidad teórica de cloruro de hidrógeno. El xileno fue sepa-  
rado por destilación bajo vacío, y el poliéster fue conden-  
sado ulteriormente durante una hora a 240°C y 2 mm de Hg  
bajo agitación. El producto tiene un margen de reblandecie-  
miento de 142 a 190°C, una viscosidad reducida de 0,72  
25 (medida como en el Ejemplo 1) y un rendimiento de 98%.

30 Ejemplo 3.- En un matraz de tres bocas, provisto  
de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicie-  
ron reaccionar 219,6 g de 2,2-bis (3,5-dicloro-4-hidrox-  
ifenil)-propano, 101,4 g de dicloruro de ácido glutárico,  
2ml de N,N-di-n-butilaminoacetonitrilo en 1500 ml de xileno.



La mezcla de reacción fue mantenida, bajo agitación, a la temperatura de ebullición del xileno. Después de aproximadamente 28 horas, se había separado aproximadamente el 98% de la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno.

5 El xileno fue separado por destilación bajo vacío. El producto tiene un margen de reblandecimiento de 185 a 220°C una viscosidad reducida de 0,47 (medida como en el Ejemplo 1). El rendimiento era de 98%.

10 Ejemplo 4.- Análogamente al Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 73,2 g (0,2 moles) de 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano con 30,95 g (0,14 moles) de dicloruro de ácido azelaico, en presencia de 0,5 ml de N-metil-pirrolidina y 0,5 ml de tri-n-butilamina en 320 ml de xileno. Después de terminada la separación de ácido clorhídrico, se  
15 añadieron a la mezcla de reacción 92 g (0,06 moles) de dicloruro de ácido fumárico. Después de 26 horas en total, la reacción estaba terminada. El xileno fue separado por destilación bajo vacío. El poliéster tiene un margen de fusión de 160 a 192°C y una viscosidad reducida de 0,7  
20 medida como solución al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C).

25 Ejemplo 5: De acuerdo con el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 36,6 g (0,1 moles) de 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 19,13 g (0,08 moles) de dicloruro de ácido sebáico, 4,06 g (0,02 moles) de dicloruro de ácido tereftálico y 0,5 ml de N,N-di-n-butilaminoacetonitrilo y  
30 0,3 ml de dimetilciclohexilamina en 120 ml de tetracloroetano. Después de 18 horas, la reacción estaba terminada. El polímero fue precipitado con metanol. El margen de fusión es de 250-280°C la viscosidad reducida es de 0,7 (medida como solución al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C).

9.12.67



5 Ejemplo 6.- De acuerdo con el ejemplo 5, se hicieron reaccionar 36,6 g (0,1 moles) de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano con 19,13 g (0,08 moles) de dicloruro de ácido sebácico y 0,5 ml de tri-n-butylamina en 120 ml de tetracloroetano. Después que se hubo separado el 60% del ácido clorhídrico se añadieron además a la mezcla de reacción 4,06 g (0,02 moles) de dicloruro de ácido tereftálico. Después de 18 horas, la separación de HCl estaba terminada. El polímero fue precipitado con metanol y fue liberado de la cantidad catalítica de clorhidrato de amina. Margen de reblandecimiento 250-280°C, viscosidad reducida 0,7 (0,5% en peso en cloroformo a 25°C)

15 Ejemplo 7.- De acuerdo con el ejemplo 6, se hicieron reaccionar 73,2 g (0,2 moles) de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano, 33,48 g (0,14 moles) de dicloruro de ácido sebácico, 10,98 g (0,06 moles) de dicloruro de ácido adípico y 0,5 ml de tri-n-butylamina en 100 ml de xileno. Después de terminar la separación de ácido clorhídrico, el xileno fue eliminado con vacío de eyector de agua, y el polímero fue condensado ulteriormente durante 2 horas adicionales, a 260°C y aproximadamente 4 mm de Hg. El producto resultante tiene un margen de reblandecimiento de 138 a 180°C y una viscosidad reducida de 0,6 (medida en cloroformo a 25°C, como solución al 0,66% en peso).

25 Ejemplo 8.- De acuerdo con el ejemplo 7, se hicieron reaccionar 36,6 g (0,1 moles) de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano con una mezcla a base de 19,13 g (0,08 moles) de dicloruro de ácido sebácico, 3,1 g (0,02) moles) de dicloruro de ácido succínico y 0,5 ml de di-n-butylciclo-hexilamina en 120 ml de orto-diclorobenceno



Después de terminada la separación de ácido clorhídrico, el polímero fue precipitado con metanol. El polímero tiene un margen de reblandecimiento de 215 a 230°C y una viscosidad reducida de 0,67 (al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C).

Ejemplo 9.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 658,8 g de 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 304,2 g de dicloruro de ácido glutárico y 2 ml de di-n-butilciclohexilamina en 4 litros de orto-dicloro-benceno. Después de aproximadamente 28 horas, se había separado la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno. Margen de fusión 205-270°C. Viscosidad reducida 0,73 (0,5% en peso en cloroformo a 25°C).

Ejemplo 10.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano (0,1 moles) 16,74 g de dicloruro de ácido sebácico (0,07 moles) 6,09 g de dicloruro de ácido tereftálico (0,03 moles) y 0,6 ml de tri-n-butilamina en 220 ml de orto-diclorobenceno. Después de aproximadamente 18 horas, se había separado la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno. El orto-diclorobenceno fue eliminado bajo vacío de eyector de agua, y el polímero fue precipitado con metanol. El polímero tiene un margen de reblandecimiento de 270 a 310°C, una viscosidad reducida en cloroformo de 0,56 (medida como solución al 0,5% en peso a 25°C).

Ejemplo 11.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidro-



xifenil)-propano, 19,7 g de dicloruro de ácido pimélico, 0,5 ml de N,N-dimetilanilina en 200 ml de xileno. Después de aproximadamente 22 horas, se había separado la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno. El xileno fue separado por destilación bajo vacío de eyector de agua, y el polímero fue condensado ulteriormente durante 2 horas a 240°C y aproximadamente 1 mm de Hg. Subsiguientemente se eliminaron los últimos vestigios de clorhidrato de amina. El polímero posee un margen de reblandecimiento de 180 a 220°C, una viscosidad reducida de 0,57 (medida como solución al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C).

Ejemplo 12.- Correspondientemente al ejemplo 7, se hicieron reaccionar 36,6 g (0,1 moles) de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano 19,13 g (0,08 moles) de dicloruro de ácido sebácico, 3,1 g (0,02 moles) de dicloruro de ácido succínico y 0,5 ml de etil-di-n-butilamina en 120 ml de orto-diclorobenceno. Después de terminar la separación de ácido clorhídrico, el polímero fue precipitado con metanol. El polímero posee un margen de reblandecimiento de 210 a 230°C, una viscosidad reducida de 0,65 en solución al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C).

Ejemplos 13 a 16.- De acuerdo con el Ejemplo 6, se hicieron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis (3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano y 23,9 g de dicloruro de ácido sebácico en 200 ml de orto-diclorobenceno, en presencia de 1% en peso de los siguientes catalizadores: morfólida del ácido morfolino acético, dimetanilina, N-fenilmorfolina, N-metilpirrolidina y tri-n-butilamina. El margen de reblandecimiento de los polímeros se encuentra entre 145 y 190°C, y las viscosidades reducidas entre 0,9 y 0,65 (medidas



como soluciones al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C).

Ejemplos 17 a 26. De acuerdo con el Ejemplo 6, se llevaron a cabo ejemplos adicionales con cantidades variables de ácidos. Como catalizador se empleó 1% en peso de N,N-dimetilciclohexilamina. Se utilizó orto-diclorobenceno como disolvente. Los resultados obtenidos los muestra la siguiente tabla.

Tabla: Preparación de poliésteres a base de tetraclorobisfenol A y diversos cloruros de ácidos.						
Ejemplo	Componentes de ácido	Componente de bisfenols	Margen de reblandecimiento (bloqueo de fusión)	Viscosidad reducida (determinada ter-mogravimetricamente)	Descomposición	
17	50% en peso de dicloruro de ácido tereftálico y 50% en peso de dicloruro de ácido isoftálico	Tetraclorobisfenol A (2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano	300 - 320°C	0,6 (al 0,5% en peso en cloro formo a 25°C)	455°C	
18	60% en peso de dicloruro de ácido tereftálico y 40% en peso de dicloruro de ácido isoftálico	Tetraclorobisfenol	295 - 350°C	0,64 (Al 0,5% en peso en cloro formo a 25°C)	425°C	
19	70% en peso de dicloruro de ácido tereftálico y 30% en peso de dicloruro de ácido isoftálico	Tetraclorobisfenol A	300 - 340°C	0,6 (Al 0,5% en peso en cloro formo a 25°C)	380°C	
20	80% en peso de dicloruro de ácido tereftálico y 20% en peso de dicloruro de ácido isoftálico	Tetraclorobisfenol A	Descomposición por encima de 330°C	Insoluble		
21	20% en peso de dicloruro de ácido tereftálico y 80% en peso de dicloruro de ácido sebálico	Tetraclorobisfenol A	250 - 280°C	0,70 (Al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C)	365°C	
22	30% en peso de dicloruro de ácido tereftálico y 70% en peso de dicloruro de ácido sebálico	Tetraclorobisfenol A	270 - 300°C	0,83 (Al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C)	360°C	







5                    Ejemplo 24.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador y tubo de introducción se hicieron reaccionar 73,2 g (0,2 moles) de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano, 24,36 g (0,12 moles) de dicloruro de ácido tereftálico, 16,24 g (0,08 moles) de dicloruro de ácido isoftálico, 0,3 ml de piridina y 0,2 ml de N,N-dimetilciclohexilamina en 250 ml de orto-diclorobenceno. La mezcla de reacción fue mantenida, bajo agitación, a la temperatura de ebullición del orto-diclorobenceno.

10                    Después de 8 horas, se había separado la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno. El producto fue precipitado con metanol y secado. El producto tiene un margen de fusión de 300 a 350°C y una viscosidad reducida de 0,66 (determinada en cloroformo como solución al 0,5% en peso a 25°C). Rendimiento: 98%.

15                    Ejemplo 25.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador, y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 73,2 g (0,2 moles) de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 28,42 g (0,14 moles) de dicloruro de ácido tereftálico, 12,18 g (0,06 moles) de dicloruro de ácido isoftálico, 0,3 ml de piridina así como 0,2 ml de N,N-dimetilciclohexilamina en 250 ml de orto-diclorobenceno. La mezcla de reacción fue mantenida, bajo agitación, a la temperatura de ebullición del orto-diclorobenceno. Después de aproximadamente 23 horas se había separado la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno. El producto fue precipitado con metanol y secado. El producto tiene un margen de fusión de 300 a 340°C y una viscosidad reducida, de 0,65 (en solución al 0,5% determinada como en el

20                    Ejemplo 27). Rendimiento: aproximadamente 98%.

25                   

30



Ejemplo 26.- En unmatraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 10,15 g de dicloruro de ácido tereftálico, 10,15 f de dicloruro de ácido isoftálico con 0,15 ml de quinoleina en 120 ml de orto-diclorobenceno. La mezcla de reacción fue mantenida, bajo agitación, a la temperatura de ebullición del orto-diclorobenceno, hasta que se había separado la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno. El producto fue precipitado con metanol y secado. El poliéster tiene un margen de fusión de 300 a 330°C y una viscosidad reducida de 0,64 (determinada como en el Ejemplo 27). Rendimiento: aproximadamente 98%.

Ejemplo 27.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 11,96 g de dicloruro de ácido sebáico, 10,15 g de dicloruro de ácido tereftálico, 0,2 ml de tri-n-butilamina, así como 0,3 g de di-para-tolilcarbodiimida, en 120 ml de ortodichlorobenceno. La mezcla de reacción fue mantenida bajo agitación a la temperatura de ebullición del ortodichlorobenceno, hasta que se había separado la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno. El producto fue precipitado con metanol. El poliéster tiene un margen de fusión de 260 a 310°C y una viscosidad reducida en solución al 0,5% de 0,88 (determinación como se describe en el Ejemplo 27). Rendimiento: aproximadamente 98%.

Ejemplo 28.- Análogamente al Ejemplo, 1 se hicieron reaccionar 38,3 g de 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)



6 propano, 47,6 g de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-  
 10 propano, 20,3 g de dicloruro de ácido tereftálico, 20,3  
 g de dicloruro de ácido isoftálico, en 250 ml de orto-di-  
 clorogenceno en presencia de 0,5 ml de quinoleína. Después  
 de terminar la separación de ácido clorhídrico, el produc-  
 to fue precipitado con metanol y fue secado a 170°C en va-  
 cío. El poliéster tiene un margen de fusión de 300 a 345°C,  
 una viscosidad reducida de 0,62 ( en una mezcla de 60 : 40  
 en partes en peso de fenol y tetracloroetano, determinada  
 como solución al 0,5% en peso a 25°C).

15 Ejemplo 29.- Análogamente al ejemplo 27, se hicie-  
 ron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxife-  
 nil)-propano, y 16,7 g de dicloruro de ácido sebácico, con  
 0,5 ml de di-n-butil amida de ácido benzoico como catali-  
 zador, en 120 ml de orto-diclorobenceno. Después que se  
 hubo separado al 60% de la cantidad teórica de HCl, se aña-  
 dieron 6,09 de dicloruro de ácido tereftálico. Después de  
 20 terminar la separación de ácido clorhídrico, se precipitó  
 el polímero con metanol y se secó a 170°C bajo vacío, mar-  
 gen de fusión 245 a 280°C, viscosidad reducida 0,66 ( deter-  
 minada tal como se describe en el Ejemplo 27).

25 Ejemplo 30.- En un matraz de tres bocas, provisto  
 de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicie-  
 ron reaccionar 73,2 g (0,2 moles) de 2,2-bis(3,5-dicloro-  
 4-hidroxifenil)-propano, 3,9 g (0,02 Moles) de dicloruro de  
 ácido fenilfosfónico, 20,3-g (0,1 moles) de dicloruro de  
 ácido tereftálico, 16,24 g (0,08 moles) de dicloruro de áci-  
 do isoftálico con 0,5 ml de quinoleína, en 250 ml de orto-  
 diclorobenceno. La mezcla de reacción fue mantenida, bajo  
 30 agitación, a la temperatura de ebullición del ortodiclоро-



benceno. Después de aproximadamente 24 horas, se había separado la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno. El producto fue precipitado con metanol, separado por filtración y secado. El producto posee un margen de fusión de 290 a 315°C y una viscosidad reducida de 0,67 medida como solución al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C) Rendimiento: 98%.

Ejemplo 31.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano, 1,95 g de dicloruro de ácido fenilfosfónico, 21,52 g de dicloruro de ácido sebácico, con 0,5 ml de N,N-dimetilciclohexilamina en 120 ml de orto-diclorobenceno. La mezcla de reacción fue mantenida, bajo agitación, a la temperatura de ebullición del orto-diclorobenceno, hasta la separación de la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno. El producto fue precipitado subsiguientemente con metanol, fue filtrado y secado. El poliéster tiene un margen de fusión de 230 a 280°C y una viscosidad reducida de 0,71 (medida como solución al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C) Rendimiento: aproximadamente 97%.

Ejemplo 32.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano, 1,95 g de dicloruro de ácido fenilfosfónico, 9,135 g de dicloruro de ácido tereftálico, 9,135 g de dicloruro de ácido isoftálico, con 0,5 ml de N,N-dimetilciclohexilamina en 120 ml de ortodichlorobenceno. La mezcla de reacción fue mantenida bajo agitación a la temperatura de ebullición del ortodichlorobenceno, hasta que se había separado la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno. El



producto fue precipitado con metanol fué separado por filtración y secado. El poliéster tiene un margen de fusión de 285 a 320°C y una viscosidad reducida de 0,6 (medida como solución al 0,5% en peso en cloroformo a 25°C) rendimiento 98%.

Ejemplo 33.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerador y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 36,6 g ( 0,1 moles) de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano, 10,15 g (0,05 moles) de dicloruro de ácido tereftálico, 0,14 g (0,045 moles) de dicloruro de ácido isoftálico, 1,265 g (0,005 moles) de difenildiclorosilano con 0,5 ml de quinoleína en 100 ml de ortodichlorobenceno. La mezcla de reacción fue mantenida, bajo agitación a la temperatura de ebullición del ortodichlorobenceno, hasta que se había separado la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno ( después de 25 horas). El poliéster fue precipitado con metanol, fué separado por filtración y secado a 180°C en vacío. Viscosidad reducida 0,60 ( determinada como solución al 0,5% en peso de CHCl<sub>3</sub> a 25°C). Margen de fusión 265 a 295°C ( en el bloque de fusión).

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 21 de Diciembre de 1966 bajo el nº D 51835 IVd/39c; el 27 de Julio de 1967 bajo el nº D.53.708 IVd/39c y el 12 de Agosto de 1967 bajo el nº D. 53.845 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



5 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:

10 1.- Procedimiento para la preparación de poliésteres a base de fenoles divalentes halogenados y cloruros de ácido de ácidos carboxílicos divalentes, caracterizado porque se hace reaccionar a los cloruros de ácido carboxílico con los fenoles divalentes halogenados en presencia de cantidades catalíticas de aminas terciarias, cuyo grupo amino puede ser o no ser componente de un sistema de anillo  
15 aromático, y/o amidas de ácido, eventualmente N-monosustituídas o N-disustituídas, utilizando eventualmente disolventes inertes, a una temperatura de 50 a 250°C, preferiblemente de 80 a 180°C.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan los catalizadores en cantidades de 0,1 a 20% en moles, preferiblemente de 0,2 a 2% en moles, referido al halogenuro de ácido.

25 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplean las aminas terciarias o las amidas de ácido en forma de sus compuestos de amonio cuaternarios.

30 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como compuesto de amonio cuaternario se emplean clorhidratos.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3,



caracterizado porque como compuesto de amonio cuaternario se emplea la sal de fenoles halogenados y aminas terciarias.

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como amida de ácido se emplea carbodiimida.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se reemplaza a una parte de los cloruros de ácido carboxílico por dihalogenuros de ácidos de fósforo trivalente y/o pentavalente y/o por dihalogenuros de silanos, que pueden poseer uno y más átomos de silicio en la molécula.

15 8.- Procedimiento para la preparación de poliésteres.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 Madrid, 19 de 1968

P.A.

Alberto de Elzaburu

11.1.68

VHM.