



24  
418165

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS HOMOPOLIESTERES O COPOLIESTERES LINEALES A BASE DE ACIDOS TEREFALICO Y/O ISOFTALICO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

Int. Cl.:	CO8G
=	=

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos homo- y copoliésteres lineales a base de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, que contienen en cantidad de componente de diol benzimidazolonas parcial o totalmente determinadas 1,3 -bis-  
5. -hidroxialquil substituidas, el procedimiento para la preparación de los nuevos poliésteres y la utilización de estos poliésteres, que representan materiales termoplásticos valiosos.

Los poliésteres termoplásticos de ácido tereftálico y dioles alifáticos, como por ejemplo poli (etilentereftalato) y poli(butilentereftalato), y su utilización en la técnica  
10.

418165

= 2 =

24



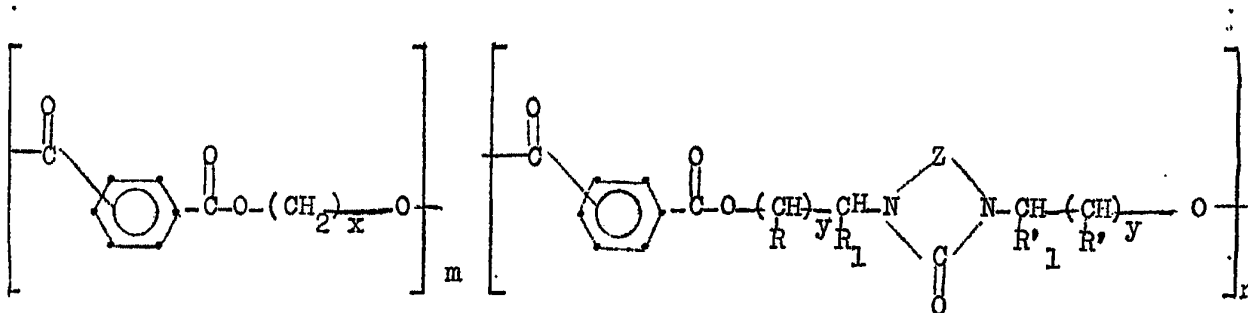
- nica como materiales "Engineering Thermoplastic" son conocidos. Estos poliésteres, de los cuales se puede preparar piezas moldeadas con buenas propiedades mecánicas, muestran sin embargo asimismo desventajas. Así, en general el punto de transición a
5. vidrio de estos poliésteres es muy bajo en especial en los poli(butilentereftalatos), lo cual es una desventaja en muchas utilizaciones técnicas, ya que las piezas moldeadas pierden su rigidez a temperaturas relativamente bajas. Otra desventaja de los poli(etilentereftalato) y poli(butilenftalato) conocidos
  10. consiste en que para su transformación son necesarias temperaturas bastante elevadas. Por la publicación de la solicitud de patente alemana (DOS) 2.008.984 es además conocido que, las propiedades de los poli(etilenftalato) y poli(propilenftalatos) pueden mejorarse al condensar el diapiro (5.1.5.1.) tetradecan-7, 14-diol en el poliéster, con lo que 15-50% del etilenglicol o
  15. bien propilenglicol es substituido por este diol tricíclico especial y caro.

- Ahora se ha encontrado que pueden obtenerse poli(al-
20. quilentereftalatos y poli(alquilenisoftalatos) con mejores propiedades asimismo mediante condensación de la 1,3-bis-(hidroxialquil)-benzimidazolona preparable en forma económica. Además es sorprendente que la mejora según la invención de estos poliésteres también se obtiene con derivados de benzimidazol que contienen grupos de hidroximetilo e hidroxietilo, ya que los grupos
  25. de hidroximetilo e hidroxietilo como ya se sabe a base de su libre rotabilidad no conducen a rigidez en la molécula. Por otra parte también se obtienen las mejoras según la invención en otros poli(alquilentereftalatos), como por ejemplo poli(butilentereftalato). Además los homopoliésteres, asimismo los po-
  30. liésteres que simplemente se sintetizan de ácido tereftálico y/o de ácido isoftálico y el diol heterocíclico, muestran igualmente propiedades características.



- Los homopolíesteres y copolíesteres según la invención se caracterizan frente a los poli(alquiltereftalatos) por temperaturas de transición a vidrio más elevadas y temperaturas de fusión o bien de reblandecimiento más bajas, muestran asimismo mejores propiedades termomecánicas con mejores posibilidades de elaboración.
- 5.

- El objeto de la presente invención son por ello nuevos homopolíesteres y copolíesteres termoplásticos lineales con una viscosidad relativa de 0,5 a 3,0 dl/g (decilitro/gramo) medida a 30°C en una solución al 1% que consta de 50 partes de fenol y 50 partes de tetracloroetano, y que se caracteriza por el elemento estructural de la fórmula I
- 10.



(I)

15. en donde ambos grupos de carbonilo radicados junto al anillo aromático se hallan entre sí en posición para o meta, Z significa un radical bivalente de las fórmulas



R y R' representan, independientemente entre sí y cada uno, un átomo de hidrógeno, el grupo de metilo o de fenilo, R<sub>1</sub> y R'<sub>1</sub> significan, cada uno, un átomo de hidrógeno o R y R<sub>1</sub> o

418165

= 4 =

24



bien  $R'_1$  y  $R'$  significan juntos el radical de tetrametileno, y significa el número 0 ó 1,  $x$  representa un número de 2 a 10,  $m$  representa 0 o números enteros y  $n$  representa números enteros, y la relación de  $n$  a  $m$  corresponde al cociente de

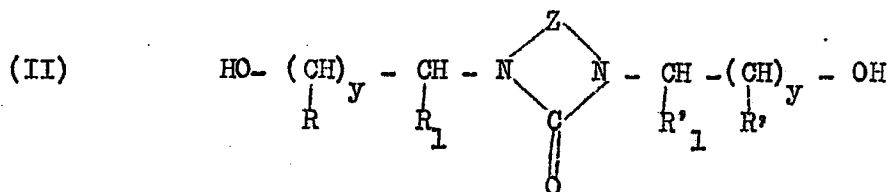
5. 
$$\frac{n}{n + m} = 0,005 \text{ a } 1,0$$

Los poliésteres con el elemento estructural de la fórmula I poseen de preferencia una viscosidad relativa de 1,0 a 2,5 dl/g, en la fórmula I indicada  $x$  significa un número de 2 a 4 y la relación de  $n$  a  $m$  corresponde al cociente de

10. 
$$\frac{n}{n + m} = 0,05 \text{ a } 1,0.$$

Los nuevos poliésteres con elemento estructural de la fórmula I se obtienen según procedimiento conocido, al policondensar  $n$  moles, eventualmente  $n + m$  moles, de ácido tereftálico, ácido isoftálico o sus derivados formadores de poliéster con  $n$  moles de un diol de la fórmula II

15.



y eventualmente en mezcla con  $m$  moles de un diol alifático de la fórmula III

25.



en dosis que corresponden al cociente de  $\frac{n}{n + m} = 0,005$  a  $1,0$  y en presencia de catalizadores en forma conocida a una viscosidad relativa de 0,5 a 3,0 dl/g.

30.

De preferencia se policondensa el ácido tereftálico, el ácido isoftálico o sus derivados formadores de poliéster en dosis que corresponden al cociente de  $\frac{n}{n + m} = 0,05$

418165

24



a 1,0 a una viscosidad relativa de 1,0 a 2,5 dl/g.

Como derivados formadores de poliéster del ácido tereftálico y del ácido isoftálico se utilizan en el procedimiento principalmente los ésteres dialquílicos de peso molecular

- 5. bajo, que contienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo de alquilo, sin embargo de preferencia el éster dimetílico, así como el éster difenílico. Además son apropiados como derivados formadores de poliéster asimismo los dihaluros de ácido, en especial el dicloruro de ácido, y los anhídridos del ácido tereftálico y del ácido isoftálico.

- 10. Los dioles de la fórmula II son preparables mediante adición de 2 moles de formaldehído o 2 moles de óxido de alquileneno, como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de ciclohexeno u óxido de estireno, a 1 mol de benzimidazolona o sus derivados benzihidrados en presencia de catalizadores.

Como dioles de la fórmula I pueden entrar en consideración por ejemplo:

- 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-benzimidazolona,
- 1,3-bis(2'-hidroxi-n-propil)-benzimidazolona,
- 20. 1,3-bis-(2'-hidroxi-2'-feniletilyl)-benzimidazolona,
- 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-tetrahydrobenzimidazolona,
- 1,3-bis-(2'-hidroxi-2'-feniletilyl)-tetrahydrobenzimidazolona,
- 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-hexahydrobenzimidazolidona,
- 25. 1,3-bis-(hidroximetil)-tetrahydrobenzimidazolona y
- 1,3-bis-(hidroximetil)-benzimidazolona.

Con la fórmula III se representan los dioles alifáticos de la serie homóloga de etilenglicol a decandiol -1,10.

- 30. Los nuevos poliésteres pueden prepararse según procedimientos conocidos diferentes, por ejemplo mediante solución o condensación azeotrópica, mediante condensación de interfase, condensación de fusión o condensación de fases sólidas, así

418165

= 6 =



como una combinación de estos métodos, según los compuestos de partida y los catalizadores de reacción utilizados.

Los nuevos poliésteres se preparan de preferencia al esterificar o bien transesterificar a 150-220°C ácido tereftálico,

5. co, ácido isoftálico o sus ésteres dialquílicos de peso molecular inferior con los dioles de la fórmula II, de preferencia en mezcla con los dioles de la fórmula III, en una atmósfera inerte, por ejemplo atmósfera de nitrógeno, en presencia de catalizadores y bajo eliminación simultánea del agua o bien alcohol originado y a continuación al realizar a 220-270°C y bajo presión reducida en presencia de catalizadores determinados
10. la policondensación hasta que los policondensados muestran la viscosidad deseada.

- De preferencia en la preparación de copoliésteres según este procedimiento se utiliza los componentes de diol alifático de la fórmula III en un exceso de forma que en la reacción de esterificación o bien transesterificación se obtiene ésteres diglicólicos monómeros esencialmente de ambos dioles de las fórmulas II y III, que luego se policondensan en vacío
15. en presencia de un catalizador de policondensación y bajo destilación del diol alifático en exceso de la fórmula III.
- 20.

- Como catalizadores de esterificación pueden utilizarse en forma conocida ácidos inorgánicos u orgánicos por ejemplo ácido clorhídrico o bien ácido p-toluensulfónico, o también compuestos metálicos, que son apropiados asimismo como catalizadores de transesterificación.
- 25.

- Ya que algunos catalizadores son ventajosos para la transesterificación y otros aceleran la policondensación, se utiliza ventajosamente una combinación de varios catalizadores.
30. Como catalizadores de transesterificación son apropiados por ejemplo los óxidos, sales o compuestos orgánicos de los metales calcio, magnesio, cinc, cadmio, manganeso y cobalto. Tam-

418165

24



bién los metales y las aleaciones de estos como tales se pueden utilizar como catalizadores. La policondensación se cataliza por el contrario ventajosamente mediante plomo, titanio, germanio y en especial antimonio o bien sus compuestos. Estos catalizadores pueden adicionarse juntos o separados, esto es, antes y después de la esterificación o bien transesterificación a la mezcla de reacción. Estos catalizadores se utilizan en dosis de aproximadamente 0,001 a 1,0% en peso calculado sobre el componente de ácido.

5. catalizadores pueden adicionarse juntos o separados, esto es, antes y después de la esterificación o bien transesterificación a la mezcla de reacción. Estos catalizadores se utilizan en dosis de aproximadamente 0,001 a 1,0% en peso calculado sobre el componente de ácido.
10. Los nuevos homo-poliésteres o copoliésteres pueden prepararse también condensando los compuestos de partida en la fusión hasta determinada viscosidad, granulando luego el policondensado (por ejemplo, valiéndose de un granulador subacuático), secando el granulado y sometiéndolo seguidamente a una condensación de fases sólidas, para lo cual se emplea vacío y temperatura por debajo del punto de fusión del granulado. Así se consiguen igualmente mayores viscosidades en los poliésteres.

15. Así se consiguen igualmente mayores viscosidades en los poliésteres.
20. Otro procedimiento para la preparación de los nuevos poliésteres consiste en policondensar en el intervalo de temperatura de 0 a 100°C los dihaluros (de preferencia los dicloruros) de ácido tereftálico o isoftálico con los dioles de la fórmula II, eventualmente mezclados con los dioles de la fórmula III y en un disolvente, en presencia de un catalizador básico y con desdoblamiento de haluro de hidrógeno. En calidad de catalizadores básicos se emplean preferentemente las aminas terciarias o las sales amónicas cuaternarias. La proporción del catalizador básico puede ser de 0,1 a 20% molar respecto a los haluros de ácido. Tales condensaciones pueden efectuarse también sin empleo de disolventes, en la fusión.
25. En calidad de catalizadores básicos se emplean preferentemente las aminas terciarias o las sales amónicas cuaternarias. La proporción del catalizador básico puede ser de 0,1 a 20% molar respecto a los haluros de ácido. Tales condensaciones pueden efectuarse también sin empleo de disolventes, en la fusión.
30. Tales condensaciones pueden efectuarse también sin empleo de disolventes, en la fusión.

Se prosigue la reacción de policondensación hasta que los poliésteres presentan una viscosidad relativa de 0,5

418165 = 8 =

24 160



a 3,0 dl/g. (decilitros/gramos) y preferentemente de 1,0 a 2,5 dl/g. Los tiempos de reacción son, según la naturaleza del catalizador empleado y el volumen de la preparación, de unos 30 minutos hasta varias horas. La fusión de poliéster obtenida se granula o trocea de la manera ordinaria después de sacarla del recipiente de reacción.

10. Durante la elaboración de la fusión de poliéster o ya antes de la reacción de policondensación pueden añadirse a la masa reaccional aditivos inertes de toda clase, como por ejemplo cargas de relleno, materiales de refuerzo (en particular fibras de vidrio), pigmentos inorgánicos u orgánicos, aclaradores ópticos, agentes de mateado y aditivos incombustibilizantes o ignífugos.

15. La reacción de policondensación puede realizarse también de modo discontinuo, en cuyo caso durante las últimas etapas de la condensación (por ejemplo durante la condensación de fases sólidas o al final de la condensación en fusión) puede procederse ya a todas las demás medidas conocidas, como adición de materias de carga inertes, aditivos ignífugos, pigmentos, etc.

25. Los homopolíesteres y copolíesteres conforme a este invento tienen, según el empleo de las materias de partida, carácter predominantemente cristalino o predominantemente amorfo. Los nuevos poliésteres son, en el caso de no contener aditivos colorantes, incoloros hasta de color débilmente amarillento y constituyen materiales termoplásticos, de los cuales pueden prepararse por los procedimientos usuales de modelación, como colada, fundición inyectada, y extrusión, materias moldeadas de valiosas propiedades termomecánicas.

30. En particular, los nuevos homo-poliésteres y copolíesteres son aptos como materiales "Engineering Thermoplastic" que se prestan para la fabricación de cuerpos moldeados, como



418165

24 AGO

engranajes, frascos para productos químicos o alimenticios, piezas de maquinaria y de instalaciones, láminas, placas, películas, adhesivos fundibles y asimismo semiproductos que pueden deformarse por arranque de viruta.

5. Los poliésteres preparados en los ejemplos que siguen se caracterizan más estrechamente por los datos siguientes:

- Los poliésteres están caracterizados por las alteraciones morfológicas que se miden por medio del termoanálisis diferencial en una muestra recocida, durante 3 minutos, a 30°C por encima del punto de fusión o respectivamente del punto de reblandecimiento y luego enfriada rápidamente. La muestra sometida a enfriamiento brusco se calienta por medio de calorímetro diferencial "DSC-1B", de la firma Perkin-Elmer, con una rapidez de calentamiento de 16°C por minuto. El termograma de la muestra (véase la representación esquemática en la figura 1) indica la temperatura de transición a vidrio ( $T_g$ ), la temperatura de cristalización ( $T_k$ ) y la temperatura de fusión ( $T_f$ ). Se designa como temperatura de transición a vidrio, en el termograma, el punto de inflexión durante el aumento brusco del calor específico; como temperatura de cristalización, la punta del pico exotérmico; y como temperatura de fusión, la punta del pico endotérmico. La viscosidad relativa de los policondensados de los ejemplos se determina a 30°C en soluciones de 1 g de poliéster en 100 cc de una mezcla constituida por partes iguales de fenol y tetracloroetano. La temperatura de reblandecimiento se determina en un microscopio de mesa calefactora, con una rapidez de calentamiento de 15°C por minuto, formado de 2 hilos en cruz y designado como temperatura de reblandecimiento la temperatura a la cual desaparecen los ángulos agudos de la cruz.

30. Ejemplo 1

Una mezcla de 56,6 g (0,25 moles) de 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-tetrahidrobencimidazolona (punto de fusión = 154 - 156°C)

418165 = 10 =



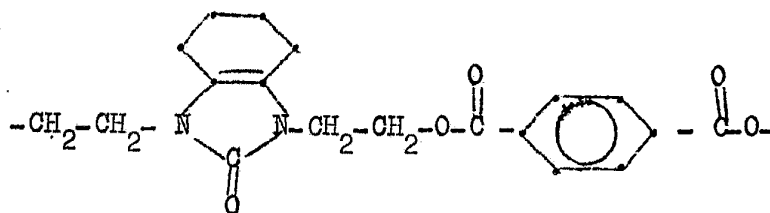
24 AUG 1979

- y 48,6 g (0,25 moles) de tereftalato dimetílico se condensan en un aparato de laboratorio de cristal bajo acción de la mezcla de actuación catalítica de 0,42 g de polvo de antimonio, 0,11 g de polvo de plomo, 0,05 g de polvo de zinc y 0,42 g de fosfito trifenílico, según el programa siguiente:
5. 14 horas a 150°C bajo atmósfera de nitrógeno,  
8 horas a 240°C/30 torr y  
12 horas a 225°C/0,1 torr.

- El producto así obtenido se purifica mediante precipitación en una mezcla de disolventes que consta de cloroformo y éter. Se obtiene 73,8 g de un poliéster casi incoloro (82,8% de la teoría), cuyo punto de reblandecimiento (según Kofler) es de 142°C. El análisis termogravimétrico muestra que el policondensado obtenido es bastante termoestable. El máximo de la descomposición del policondensado en el aire se encuentra a 390°C (46,3% de la substancia) y a 570°C (50,9% de la substancia).
- 10.
  - 15.

El análisis "DSC" muestra la temperatura de transición a vidrio a 107°C y la cristalización exotérmica a 121°C. El poliéster obtenido con el elemento de estructura siguiente

20.



25. contiene 7,90% de nitrógeno (calculado 7,86%), determinado sobre el elemento de estructura.

### Ejemplo 2

- Se condensa 45,25 g (0,2 moles) del diol utilizado en el ejemplo 1 directamente con 33,2 g (0,2 moles) de ácido tereftálico bajo utilización de la misma dosis de la mezcla de catalizador allí utilizada.
- 30.

418165

24



La condensación se efectua según el programa de tiempo-temperatura siguientes:

- 3 horas a 190-205°C bajo atmósfera de nitrógeno y
- 5 horas a 262-275°C/0,1 torr.

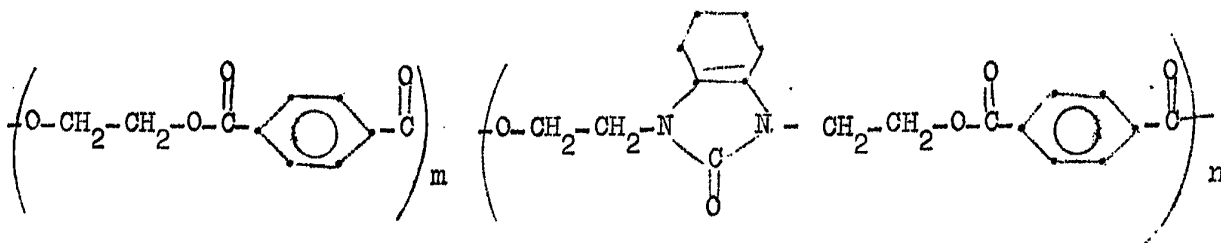
5. El poliéster duro-tenaz así obtenido, que puede purificarse según el ejemplo 1, reblandece a 150°C (Kofler) y consta del elemento de estructura indicado en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

10. Mediante condensación de 42,9 g (0,221 moles) de tereftalato dimetílico con 11,6 g (0,188 moles) de etilenglicol y 15,0 g (0,066 moles) de 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-tetrahydro-bencimidazolona bajo la acción catalítica de 0,04 g de polvo de cinc, 0,37 g de fosfito trifenílico, 0,37 g de antimonio y 0,09 g de plomo durante 3 horas a 150-190°C en una atmósfera de nitrógeno, luego durante 5 horas a 270°C y 0,3 torr, se obtiene un copoliéster que reblandece a 112°C y cuyo análisis elemental y espectro de resonancia magnética protónica (60 Hz -H-NMR) está de acuerdo con el elemento estructural abajo mencionado:

20.	Análisis elemental:	<u>Hallado:</u>	Calculado para <u>m : n = 2 : 1</u>
		63,22 % C	63,24 % C
		27,43 % O	28,08 % O
		3,64 % N	3,78 % N

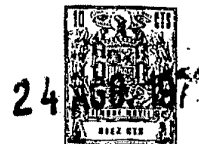
25.



30. Ejemplo 4

Una mezcla de 55,6 g (0,25 moles) de 1,3-bis-(2'-hi-

418165

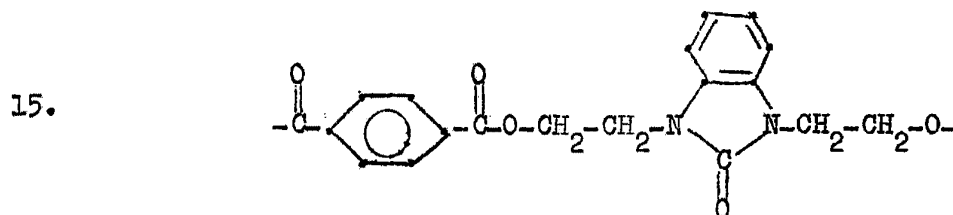


droxietyl)-bencimidazolona y 48,6 g (0,25 moles) de tereftalato dimetílico se condensa con la dosis de catalizador indicada en el ejemplo 3 según el programa de temperatura siguiente:

- 3 horas a 180°C bajo atmósfera de nitrógeno y  
 5. 7 horas a 220-230°C/0,5 Torr bajo atmósfera de nitrógeno.

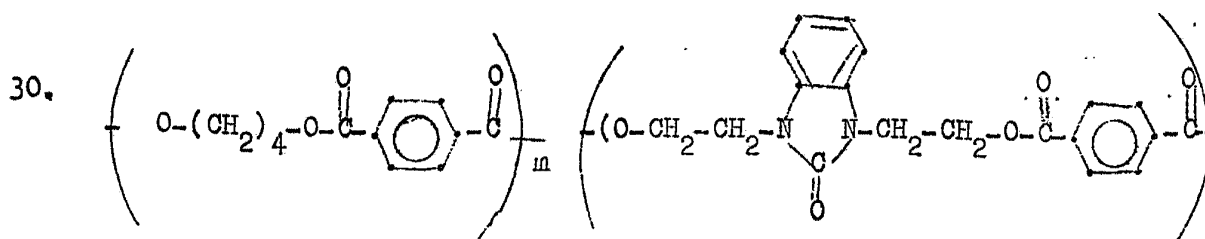
El poliéster incoloro así obtenido reblandece a 129°C (Kofler). El espectro H-NMR y el análisis elemental confirman que el poliéster obtenido es en esencia constituido por el elemento estructural siguiente:

10.	Análisis elemental:	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
		8,00 % N	7,95 % N
		4,60 % H	4,57 % H



Ejemplo 5

20. Una mezcla de 97,1 g (0,5 moles) de tereftalato dimetílico, 36 g (0,4 moles) de 1,4-butandiol, 33,3 g (0,15 moles) de 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-bencimidazolona se condensa durante 150 minutos a 180-195°C en una atmósfera de nitrógeno bajo la acción catalítica de 0,1 g de polvo de cinc, 0,6 g de antimonio,  
 25. 0,5 g de fosfito trifenílico y 0,1 g de plomo y a continuación se condensa de nuevo durante 10 horas a 233°C bajo 0,6 torr. Se obtiene un poliéster incoloro, en el que según el espectro H-NMR se presenta el elemento estructural abajo indicado en la siguiente proporción: m : n = 0,6 : 1.





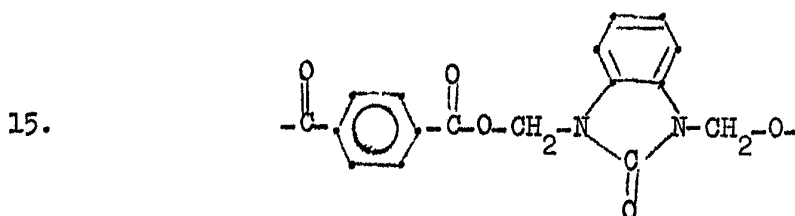
418165

Ejemplo 6

- Una mezcla de 48,6 g (0,25 moles) de tereftalato dimetílico y 48,6 g (0,25 moles) de 1,3-bis-(hidroximetil)-bencimidazolona se policondensan bajo acción catalítica de 0,05 g de polvo de cinc, 0,3 g de antimonio, 0,3 g de fosfito trifenílico y 0,07 de plomo según el siguiente programa temperatura-tiempo:

7 horas a 150-155°C en una atmósfera de nitrógeno y  
5 horas a 230°C/0,3 torr.

10. Se obtiene un poliéster incoloro, que reblandece a 133°C y que corresponde en esencia al elemento estructural siguiente

Ejemplo 7

- En un reactor de 2 litros, provisto de agitador, admisión de nitrógeno, refrigerador y medidor de temperatura, se depositan 300 g de tereftalato dimetílico (DMT), 210 g de etilenglicol, 32,5 g de 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-bencimidazoleno (10% molar respecto al DMT); 0,095 g de acetato de cinc y 0,108 g de trióxido de antimonio y la mezcla se calienta a 190°C. Bajo agitación y haciendo pasar nitrógeno se destila en el curso de 1,5 horas el 98% de la cantidad de metanol que cabía esperar teóricamente, mientras la temperatura de la mezcla reaccional sube hasta 205°C.

- Luego se calienta la mezcla reaccional hasta 240°C y en el curso de media hora se establece un vacío de 50 torr por medio de una bomba de chorro de agua, y al mismo tiempo se aumenta la temperatura de la reacción hasta 260°C. Con una bom-

418165<sup>14 =</sup>



ba de vacío se aumenta el vacío hasta 0,6 torr en el curso de media hora mientras se mantiene igual la temperatura de la reacción, y se le sostiene por 3,0 horas.

5. Antes de abrir el reactor, se le ventila con nitrógeno. Se obtiene un poliéster parcialmente cristalino, con los datos característicos siguientes:

	Viscosidad relativa:	1,86
	Temperatura de transición a vidrio (T <sub>g</sub> ):	84°C
10.	Punto de fusión:	231°C.

#### Ejemplo 8

15. Procediendo de manera análoga a la del Ejemplo 7 se prepara un poliéster a partir de tereftalato dimetílico, etilenglicol y 50% molar de 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-bencimidazolona respecto al DMT, para lo cual se utiliza como catalizador 0,015% de tetraisopropilato de titanio. Después de un tiempo de reacción de 3 horas a 270°C y 0,6 torr se obtiene un poliéster transparente con las propiedades siguientes:

	Viscosidad relativa:	1,86
20.	Temperatura de transición a vidrio:	100°C
	Punto de reblandecimiento:	175°C.

#### Ejemplo 9

25. En un reactor de 2 litros, provisto de agitador, admisión de nitrógeno, refrigerador y medidor de temperatura, se deposita 300 g de tereftalato dimetílico (DMT), 280 g de butan-  
30. diol-1,4% 32,5 g de 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-bencimidazolona (10% molar respecto al DMT) y 0,178 g de titanato isopropílico. Bajo agitación y paso de nitrógeno se destila en el curso de 1 hora 1 45 minutos 97% de la cantidad de metanol que había esperar teóricamente, mientras la temperatura de la mezcla reaccional sube hasta 220°C. Tras calentamiento de la mezcla reaccional hasta 240°C y en el curso de media hora se establece un

- vacio de 50 torr por medio de una bomba de chorro de agua, y al mismo tiempo se aumenta la temperatura de reacción a 250°C. Con una bomba de vacio se aumenta el vacio hasta 0,45 torr en el curso de 45 minutos mientras se mantiene igual la temperatura de la reacción. 50 minutos después de alcanzar este vacio se interrumpe la reacción. Se obtiene un poliéster especialmente cristalino con los datos característicos siguientes:

	Viscosidad relativa:	1,88
	Temperatura de transición a vidrio:	43°C
10.	Temperatura de cristalización:	80°C
	Punto de fusión:	208°C

#### Ejemplo 10

- 0,1 mol de cloruro de tereftaliolo y 0,1 mol de 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-bencimidazolona se disponen junto con 200 cc de o-diclorobenceno en un balón de fondo redondo provisto de agitador, refrigerador de reflujo y admisión de nitrógeno. Tras adición del nitrógeno se adiciona 0,9 g de trietilamina y 0,02 g de virutas de magnesio como catalizador y la mezcla de reacción se calienta lentamente hasta ebullición bajo agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 24 horas finaliza la generación de clorhídrico. Tras enfriado de la mezcla de reacción se adiciona a ésta, bajo adición y lentamente 1,5 litros de metanol. El polímero que con ello precipita se filtra, se lava con metanol puro y se seca en vacio a 120°C. El poliéster originado tiene las características siguientes:

	Viscosidad relativa:	1,34
	Temperatura de transición a vidrio:	130°C
	Temperatura de reblandecimiento:	178°C.

#### 30. Ejemplo 11

Procediendo análogamente al ejemplo 7 se prepara un poliéster a partir de tereftalato dimetilico, etilenglicol y

418165

= 16 =

24



- 50% molar de 1,3-bis-(2'-hidroxi-etil)-tetrahydrobencimidazolona (respecto al DMT) para lo cual se utiliza 0,015% de tetraisopropilato de titanio, como catalizador. Después de un tiempo de reacción de 2,75 horas a 270°C y 0,7 torr se obtiene un poliéster transparente con los datos característicos siguientes:

Viscosidad relativa:	1,36
Temperatura de transición a vidrio:	96°C
Punto de reblandecimiento	170°C.

Ejemplo 12

10. Procediendo análogamente al ejemplo 7 se prepara un poliéster a partir de tereftalato dimetilico, etilenglicol y 10% molar de 1,3-bis-(2'-hidroxi-etil)-tetrahydrobencimidazolona (respecto al DMT), para lo cual se utiliza 0,15% de tetraisopropilato de titanio como catalizador. Después de un tiempo de reacción de 1,5 horas a 260°C y 0,5 torr se obtiene un poliéster parcialmente cristalino con los datos característicos siguientes:

Viscosidad relativa:	1,43
Temperatura de transición a vidrio:	84°C
Punto de fusión:	231°C

20.

Ejemplo 13

- Procediendo análogamente al ejemplo 10 se prepara un poliéster a partir de cloruro de tereftaloilo y 1,3-bis-(2'-hidroxipropil)-bencimidazolona. El tiempo de reacción asciende a 26 horas. El poliéster tiene las propiedades siguientes:

25.

Viscosidad relativa:	1,17
Temperatura de transición a vidrio:	95°C
Temperatura de reblandecimiento:	170°C

Ejemplo 14

30. Procediendo análogamente al ejemplo 7 se prepara un poliéster a partir de tereftalato dimetilico, etilenglicol y

418165

24



- 10% molar de 1,3-bis-(2'-hidroxi-n-butyl)-bencimidazolona (respecto al DMT), para lo cual se utiliza 0,015% de tetraisopropilato de titanio como catalizador. Después de un tiempo de reacción de 4,5 horas a 275°C y 0,6 torr se obtiene un poliéster parcialmente cristalino con los datos característicos siguientes:

Viscosidad relativa:	1,23
Temperatura de transición a vidrio:	71°C
Punto de fusión:	255°C

10. Ejemplo 15

Procediendo análogamente al ejemplo 10 se prepara un poliéster a partir de cloruro de isoftaloilo y 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-bencimidazolona. El tiempo de reacción asciende a 20 horas. El poliéster tiene las propiedades siguientes:

15. Viscosidad relativa:	1,45
Temperatura de transición a vidrio:	102°C
Temperatura de reblandecimiento:	167°C

Ejemplo 16

20. Procediendo análogamente al ejemplo 10 se prepara un poliéster a partir de 0,1 moles de cloruro de tereftaloilo, 0,01 moles de 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-bencimidazolona y 0,09 moles de butandiol-1,4. La temperatura de reacción asciende a 25 horas. El poliéster así obtenido tiene las propiedades siguientes:

25. Viscosidad relativa:	1,33
Temperatura de transición a vidrio:	42°C
Temperatura de cristalización:	80°C
Punto de fusión:	207°C.

Ejemplo 17

30. 15,9 g de tereftalato difenílico (0,05 moles), 11,1 g de 1,3-bis-(2'-hidroxietil)bencimidazolona (0,05 moles) y

418163

= 18 =

24



0,008 g de tetraisopropilato de titanio se llevan a 250°C en el curso de 1 hora en un reactor de 100 cc, provisto de agitador, admisión de nitrógeno y refrigerador, con lo cual se inicia la destilación de fenol que finaliza después de otra hora. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva luego a 270°C y simultáneamente se aplica un vacío de 0,7 torr. Después de un tiempo de reacción de 2,5 horas bajo estas condiciones se ventila el reactor con nitrógeno y se obtiene un poliéster con las propiedades siguientes:

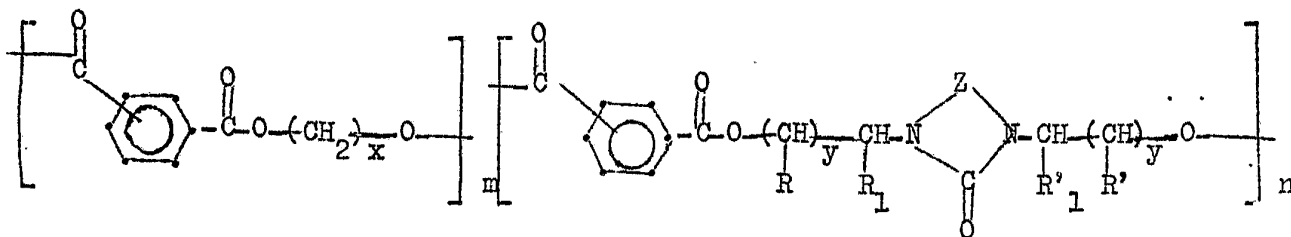
Viscosidad relativa:	1,35
Temperatura de transición a vidrio:	131°C
Temperatura de reblandecimiento:	170°C.

= . . =

#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 12655/72 del 25 de Agosto de 1972 y nº 8723/73 del 15 de Junio de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos homopolíesteres o copolíesteres lineales, a base de ácidos tereftálico y/o isoftálico, con el elemento estructural de la fórmula I



(I)



418165

24



donde

Los dos grupos de carbonilo radicados junto al anillo aromático se halla en posición para o meta uno respecto a otro;

5. Z significa un radical bivalente de las fórmulas



10. R y R' representan, independientemente entre sí y cada uno, un átomo de hidrógeno, el grupo de metilo o de fenilo;

R<sub>1</sub> y R'<sub>1</sub> significan, cada uno, un átomo de hidrógeno o

15. R y R<sub>1</sub> o bien R'<sub>1</sub> y R' significan juntos el radical de tetrametileno e

y significa el número 0 ó 1;

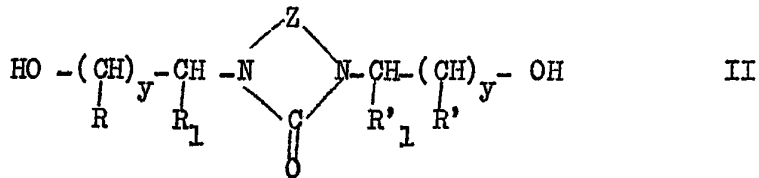
x representa un número de 2 a 10;

m representa 0 ó números enteros y

20. n representa números enteros,

caracterizado por policondensarse de manera conocida, hasta una viscosidad relativa de 0,5 a 3,0 dl/g; n moles, eventualmente n + m moles, de ácido tereftálico, ácido isoftálico o de derivados de éstos que formen sus poliésteres, con n moles de un diol de la fórmula II

25.



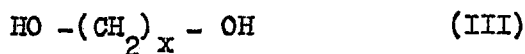
30.

eventualmente mezclados con m moles de un diol de la fórmula III



418165

24



en dosis que corresponden al cociente  $\frac{n}{n + m} = 0,005$  a 1,0 y en presencia de un catalizador.

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por policondensarse hasta una viscosidad relativa de 1,0 a 2,5, ácido tereftálico, ácido isoftálico o derivados de éstos que formen sus poliésteres, en dosis correspondientes al cociente de  $\frac{n}{n + m} = 0,05$  a 1,0.

10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por esterificarse o transesterificarse a temperatura de 150 a 220°C, en presencia de catalizadores de la esterificación y/o de la transesterificación y excluyendo el agua o respectivamente el alcohol que se originen, ácido tereftálico, ácido isoftálico o ésteres dialquílicos de éstos de peso molecular bajo con los dioles de la fórmula II, eventualmente mezclados con los dioles de la fórmula III y a continuación policondensarse a temperatura de 200 a 270°C, con presión reducida y en presencia de catalizadores de la policondensación.

20. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por efectuarse la reacción de esterificación o de transesterificación en presencia de un exceso de dioles de la fórmula III, con formación de ésteres diglicólicos esencialmente monómeros y a continuación efectuarse la policondensación con separación destilativa de los dioles de la fórmula III.

25. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse, en calidad de éster dialquílico de peso molecular bajo, el tereftalato de dimetilo.

30. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse, en calidad de diol de la fórmula II:

- la 1,3-bis-(2'-hidroxi-etil)-bencimidazolona,
- la 1,3-bis-(2'-hidroxi-n-propil)-bencimidazolona,



418165

= 21 =

24



la 1,3-bis-(2'-hidroxi-2'-feniletíl)-bencimidazolona,  
la 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-tetrahidrobencimidazolona,  
la 1,3-bis-(2'-hidroxi-n-propil)-tetrahidrobencimida-  
zolona,

5. la 1,3-bis-(2'-hidroxi-2'-feniletíl)-tetrahidrobencimi-  
dazolona,

la 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-hexahidrobencimidazolidona,

la 1,3-bis-(hidroximetil)-tetrahidrobencimidazolona o

la 1,3-bis-(hidroximetil)-bencimidazolona.

10. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracte-  
terizado por policondensarse, a temperaturas de 0 a 100°C y  
con desdoblamiento de haluro de hidrógeno, dihaluros de ácido  
tereftálico y/o ácido isoftálico, en presencia de catalizado-  
res, con dioles de la fórmula II, eventualmente mezclados con  
15. los dioles de la fórmula III.

8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracte-  
terizado por emplearse dicloruro de ácido tereftálico y/o de  
ácido isoftálico.

20. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracte-  
terizado en que la policondensación se realiza ampliamente en  
la fusión, el policondensado se granula bajo agua y a conti-  
nuación se le somete a una condensación de fases sólidas.

25. 10.- Procedimiento para la preparación de nuevos homo-  
poliésteres ó copoliésteres lineales a base de ácidos tereftá-  
lico y/o isoftálico.

Según se describe y reivindica en la presente memo-  
ria descriptiva que consta de 21 páginas foliadas y escri-  
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de Agosto de 1973

30.

p.a.

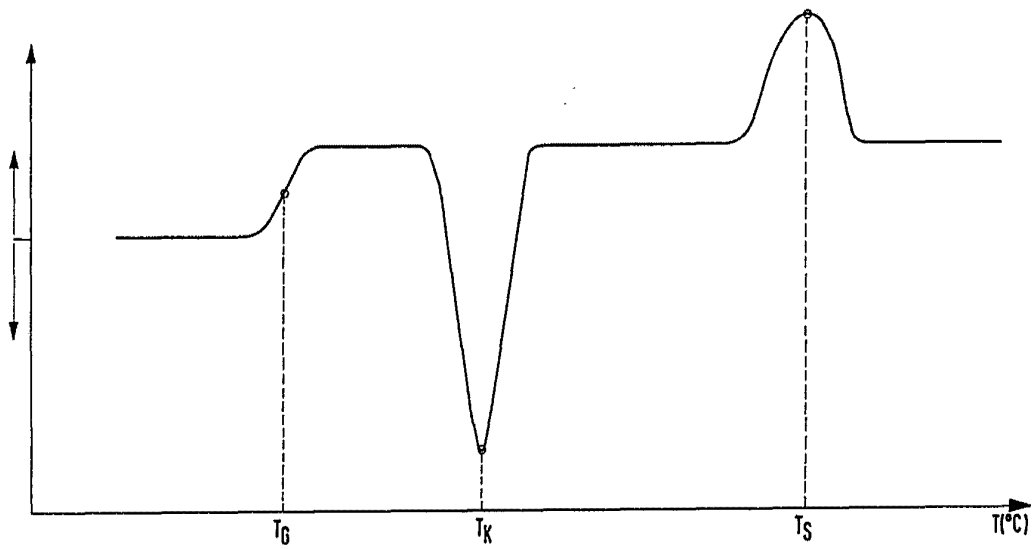
p. p. JAIME ISERN

mpc.

Firmado: JOSE F. NIETO



24 AGO 1973



MADRID, e 24 AGO. 1973

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

*[Handwritten signature]*

Firmado: JOSE F. NIETO