



Int. Cl.: C 08 G

418166

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 TERMOPLASTICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

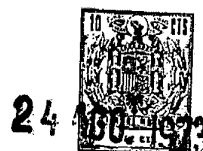
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos homopoliésteres y copoliésteres lineales a base de ácido tereftálico y/o isoftálico, los cuales contienen como componente diólico, en parte o por completo, determinadas 1,1-metilen-bis-[3-(2'-hidroxialquil)-5,5-dimetil-hidantoínas]; al procedimiento para la preparación de los nuevos poliésteres; y al uso de estos poliésteres, que constituyen valiosos materiales termoplásticos.

Se conocen ya poliésteres termoplásticos a base de ácido tereftálico y dioles alifáticos, como, por ejemplo, tereftalatos de poli(etileno) y tereftalatos de poli-(butileno)

418166



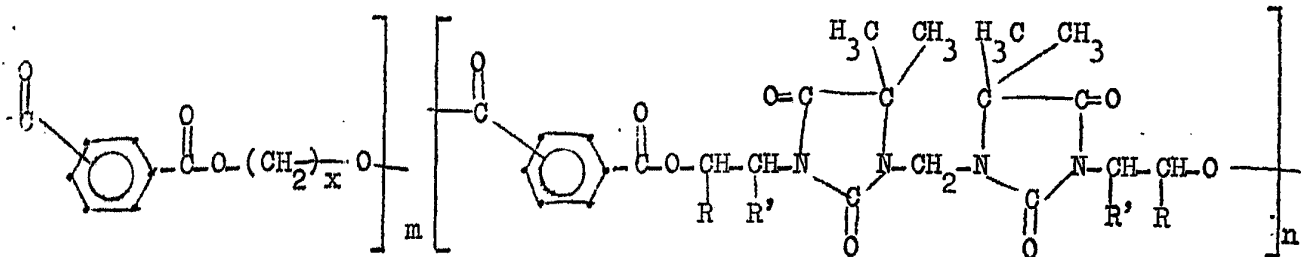
- y su empleo en la técnica como materiales "Engineering Thermoplastic". Estos poliésteres, de los que pueden hacerse piezas moldeadas de buenas propiedades mecánicas, presentan sin embargo, también desventajas. Así, el punto de transición a vidrio
5. de estos poliésteres, sobre todo en el caso de los tereftalatos de poli-(butileno), es por lo general muy bajo, lo que se juzga para muchos usos técnicos como inconveniente, pues los cuerpos de moldeo pierden su rigidez ya a temperaturas relativamente bajas. Otro inconveniente de los tereftalatos de poli-(etileno) y
10. poli-(butileno) conocidos consiste en que para su elaboración se necesitan temperaturas bastante altas.

- Por la patente alemana DOS 2 008 984 se sabe además que las propiedades de los ftalatos de poli-(etileno) y poli-(propileno) pueden mejorarse intracondensando en el poliéster
15. dispiro-(5. 1. 5. 1)-tetradecan-7,14-diol, con lo cual se reemplaza de 15 a 50 % del etilenglicol o respectivamente del propilenglicol por este diol tricíclico, especial y caro.

- Ahora se ha descubierto que pueden obtenerse también tereftalatos de poli-(alquileno) e isoftalatos de poli-(alqu-
20. leno) con mejores propiedades, intracondensando las 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi)alquil]-5,5-dimetil-hidantoinas], de preparación barata. Al mismo tiempo es sorprendente que la mejora intrínseca de estos poliésteres se logre también con deriva-
25. dos de hidantoína provistos de grupos hidroxietílicos, pues, como es sabido, los grupos hidroxietílicos, a causa de su libre rotabilidad, no aportan ninguna rigidez a la molécula. Por otra parte, las mejoras intrínsecas se obtienen asimismo en otros tereftalatos de poli-(alquileno), como, por ejemplo, el tereftalato de poli-(butileno). Además, también los homopoliésteres, o
30. sea los poliésteres que están estructurados únicamente a base de ácido tereftálico y/o isoftálico y el diol heterocíclico, muestran igualmente excelentes propiedades.

- Los homopolíesteres y copolíesteres conformes a este invento se distinguen, respecto a los tereftalatos de poli-(alquileno), por temperaturas de transición a vidrio más altas y por temperaturas de fusión o reblandecimiento más bajas, o sea
5. que presentan mejores propiedades termomecánicas al par de mejores posibilidades de elaboración.

- Objeto del invento que aquí se expone son por tanto nuevos homopolíesteres o copolíesteres termoplásticos, lineales, con viscosidad relativa de 0,5 a 3,0 dl/g. (decilitros/gramo), medida a 30° C en una solución al 1 % de 50 partes de fenol y 50 partes de tetracloroetano, los cuales se caracterizan por el elemento estructural de la fórmula I
- 10.



(I)

15. donde

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

- R significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico o etílico;
20. R' significa un átomo de hidrógeno o, junto con R, el radical tetrametílico;
- x representa un número por valor de 2 a 10;
- m representa 0 o números enteros ;

418166 = 4 =

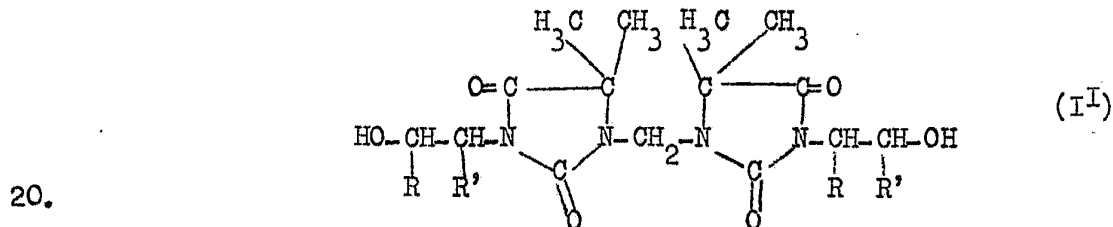


24

$\underline{n}$  representa números enteros ;  
 y la relación de  
 $\underline{n}$  a  $\underline{m}$  corresponde al cociente de  $\frac{n}{n + m} = 0,005$   
 1,0.

5. De preferencia, los poliésteres con el elemento estructural de la fórmula I tienen una viscosidad relativa de 1,0 a 2,5 dl/g en la fórmula I indicada R significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico, R' significa un átomo de hidrógeno,  $\underline{x}$  significa un número por valor de 2 a 4 y la relación de  $\underline{n}$  a  $\underline{m}$  corresponde al cociente de  $\frac{n}{n + m} = 0,05$  a 1,0.

10. Los nuevos poliésteres con el elemento estructural de la fórmula I se obtienen por procedimiento conocido, condensando de manera sabida  $\underline{n}$  moles (eventualmente  $\underline{n} + \underline{m}$  moles) de ácido tereftálico, de ácido isoftálico o de los derivados de éstos que formen sus poliésteres con  $\underline{n}$  moles de un diol de la fórmula II



y eventualmente en mezcla con  $\underline{m}$  moles de un diol alifático de la fórmula III



25. en la relación molar correspondiente al cociente de  $\frac{n}{n + m} = 0,005$  a 1,0 y en presencia de catalizadores, hasta una viscosidad relativa de 0,5 a 3,0 de 1/g.

30. De preferencia se policondensan el ácido tereftálico, el ácido isoftálico o los derivados de éstos que forman sus poliésteres en la relación molar correspondiente al cociente de



$\frac{n}{n+m} = 0,05$  a 1,0 hasta una viscosidad relativa de 1,0 a 2,5 de l/g.

- En concepto de derivados del ácido tereftálico y del ácido isoftálico formadores de poliésteres se emplean principalmente los ésteres dialquílicos de peso molecular bajo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquílico, pero de preferencia los ésteres dimetílicos, lo mismo que los ésteres difenílicos. Por otra parte, también son aptos como derivados formadores de poliésteres los dihaluros (en particular los dicloruros) de ácido y los anhídridos del ácido tereftálico y del ácido isoftálico.

- Los dioles de la fórmula II son compuestos conocidos y se obtienen de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente alemana DOS 2 003 016, por adición de óxido de etileno, de propileno, de butileno o de diclohexeno a 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil-hidantoína).

A título de dioles de la fórmula II entran en cuenta, por ejemplo:

- la 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoína],
- la 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína],
- la 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-n-butil)-5,5-dimetil-hidantoína] y
- la 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxiciclohexil)-5,5-dimetil-hidantoína].

Con la fórmula III se representan los dioles alifáticos de la serie homóloga del etilenglicol hasta el decandiol-1.10.

- Los nuevos poliésteres pueden prepararse por diversos procedimientos conocidos; por ejemplo, mediante condensación en solución, condensación azeotrópica, condensación interfacial,

418166

24



condensación en fusión o condensación en fases sólidas, lo mismo que por una combinación de estos métodos, según los compuestos de partida y los catalizadores de la reacción que se empleen.

De preferencia los nuevos poliésteres se preparan es-

5. terificando o transesterificando a 150-220° C ácido tereftálico, ácido isoftálico o ésteres dialquílicos de peso molecular bajo de éstos con los dioles de la fórmula II, preferentemente mezclados con los dioles de la fórmula III, en atmósfera inerte (por ejemplo, atmósfera de nitrógeno), en presencia de catalizadores y con exclusión simultánea del agua o del alcohol que se originen, y efectuando a continuación la policondensación a 200-270° C, bajo presión reducida y en presencia de determinados catalizadores, hasta que los policondensados presenten la viscosidad deseada.

10. 15. En la preparación de copoliésteres por este procedimiento, el componente diólico alifático de la fórmula III se emplea con mayor ventaja en exceso, para que después de la reacción esterificadora o transesterificadora se obtengan ésteres diglicólicos esencialmente monómeros de ambos dioles de las fórmulas II y III, los cuales se policondensan luego en presencia de un catalizador de la policondensación y excluyendo, por destilación en vacío, el diol alifático sobrante de la fórmula III.

25. En concepto de catalizadores de la esterificación pueden emplearse, de manera conocida, ácidos inorgánicos u orgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido p-toluensulfónico) o también compuestos metálicos que asimismo son aptos como catalizadores de la transesterificación.

30. Dado que algunos catalizadores aceleran preferentemente la transesterificación mientras otros aceleran preferentemente la policondensación, se emplea con ventaja una combinación de varios catalizadores. En concepto de catalizadores

418166



de la transesterificación son aptos, por ejemplo los óxidos, las sales o los compuestos orgánicos de los metales calcio, magnesio, cinc, cadmio, manganeso y cobalto. También pueden emplearse como catalizadores los metales en sí o aleaciones de ellos. En cambio, la policondensación se cataliza preferentemente por medio de plomo, titanio, germanio y en particular antimonio o respectivamente sus compuestos. Estos catalizadores pueden añadirse a la mezcla reaccional juntos o por separado; es decir, antes y después de la esterificación o respectivamente transesterificación. Estos catalizadores se utilizan en cantidades de 0,001 a 1,0 % en peso, aproximadamente, respecto al componente ácido.

Los nuevos homopoliésteres 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 la cual se emplea vacío y temperaturas por debajo del punto de fusión del granulado. Se consiguen así igualmente mayores viscosidades en los poliésteres.

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

418166



efectuarse también sin empleo de disolvente, en la fusión.

- Se prosigue la reacción de policondensación hasta que los poliésteres presentan una viscosidad relativa de 0,5 a 3,0 dl/g (decilitros/gramo) 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.
- 5.
10. 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
15. adición de materias de carga inertes, aditivos ignífugos, pigmentos, etc.
- 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
20. por ejemplo, cargas de relleno, materias de refuerzo (en particular fibras de vidrio), pigmentos inorgánicos u orgánicos, aclaradores ópticos, agentes de mateado y aditivos incombustibilizantes o ignífugos.
- Los homopolíesteres y copolíesteres conformes 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
25. los cuales pueden prepararse por los procedimientos usuales de modelación, como colada, fundición inyectada y extrusión, materias moldeadas de valiosas propiedades termomecánicas.
- 30.

418166

24



En particular, los nuevos homopolíesteres y copolíesteres son aptos como materiales "Engineering Plastic", que se prestan para la fabricación de cuerpos moldeados, como engranajes, frascos para productos químicos o alimenticios, piezas de maquinaria y de instalaciones, láminas, placas, películas, adhesivos fundibles y asimismo semiproductos que puedan deformarse por arranque de viruta.

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 tres 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 del 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 (Tg), la temperatura de cristalización (Tk) y la temperatura de fusión (Ts). 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 (Intrinsic-Viscosity) 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, formando de dos hilos una

418166



cruz y designando como temperatura de reblandecimiento la temperatura a la cual desaparecen los ángulos agudos de la cruz.

Ejemplo 1

5. En un reactor de dos litros, provisto de agitador, admisión de nitrógeno, refrigerador y medidor de temperatura, se depositan 300 g de tereftalato de dimetilo (DMT), 210 g de etilenglicol, 55 g de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoína] (M-DMH) (10 % molar respecto al DMT) 0,095 g de acetato de cinc y 0,108 g de trióxido de antimonio.

10. Se calienta la mezcla a 186° C y, agitando y haciendo pasar nitrógeno, se destila en el curso de 1 1/2 horas el 98 % de la cantidad de metanol que cabía esperar teóricamente, mientras la temperatura de la mezcla reaccional sube hasta 200° C.

15. Luego se calienta la mezcla reaccional hasta 240° C y en el curso de 1/2 hora se establece un vacío de 50 Torr por medio de una bomba de chorro de agua, al mismo tiempo que se aumenta la temperatura de la reacción hasta 260° C. Con una bomba de vacío se aumenta el vacío hasta 0,7 Torr en el curso de 1/2 horas mientras se mantiene igual la temperatura de la

20. reacción y se le sostiene por 2 1/2 horas más.

Antes de abrir el reactor, se le ventila con nitrógeno. Se obtiene un copoliéster transparente, con los datos característicos siguientes:

	Viscosidad relativa:	1,80
25.	Temperatura de transición a vidrio (Tg):	89° C
	Temperatura de reblandecimiento:	158° C

Ejemplos 2 a 5

30. Procediendo como en el Ejemplo 1, se preparan homopolíesteres y respectivamente copoliésteres de diferente concentración en M-DMH. La composición y las propiedades se exponen en la tabla que sigue.

418166



Ejemplo	M-DMH (% molar respecto al DMT)	Viscosidad relativa	Tg (° C)	Tk (° C)	Ts (° C)
2	0	1,80	74	132	259
3	5	1,22	80	150	242
4	50	1,62	115	no cristalino	168 †
5	90	1,20	118	no cristalino	170 †

5.

Tg = Temperatura de transición a vidrio

Tk = Temperatura de cristalización

10.

Ts = Temperatura de fusión

† = Temperatura de reblandecimiento

Ejemplo 6

15. En un reactor de dos litros provisto de agitador, admisión de nitrógeno, refrigerador y medidor de temperatura, se depositan 300 g de tereftalato de dimetilo (DMT), 280 g de butandiol-1,4, 55 g de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-til)-5,5-dimetil-hidantoína] (M-DMH) (10 % molar respecto al DMT) y 0,178 g de titanato de isopropilo. Agitando y haciendo pasar nitrógeno, se destila en el curso de 1 hora y 35 minutos el 97 % de la cantidad de metanol que había esperar en teoría, mientras la temperatura de la mezcla reaccional sube hasta 230° C. Después de calentar la mezcla reaccional hasta 240° C, se aplica vacío de 50 Torr en el curso de media hora, por medio de una bomba de chorro de agua, y al mismo tiempo
20. se aumenta la temperatura de la reacción hasta 253° C. Con una bomba de vacío se aumenta el vacío en el curso de 40 minutos hasta 0,45 Torr, mientras se mantiene igual la temperatura de la reacción. A los 5 minutos de haber alcanzado este vacío, se interrumpe la reacción. Se obtiene un copoliéster
25. con los datos característicos siguientes:
- 30.

Viscosidad relativa:

1,98

418166

= 12 =

26



- Temperatura de transición a vidrio  
(Td) : 45° C
- Temperatura de cristalización  
(Tk) : 86° C
5. Punto de fusión (Ts): 203° C

#### Ejemplos 7 a 12

- Procediendo como en el Ejemplo 6, se preparan homopolíesteres y respectivamente copolíesteres de diferente concentración en M-DMH. La composición y las propiedades están expuestas en la tabla que sigue.
- 10.

Ejemplo	M-DMH (% molar respecto al DME)	Viscosidad relativa	Tg (°C)	Tk (°C)	Ts (°C)
7	0	2,26	22	33	225
15. 8	2,5	2,00	27	39	220
9	5	2,12	29	54	214
10	20	1,92	59	143	185
11	30	1,36	62	no cristalino	115 <sup>+</sup>
12	50	1,64	93		125 <sup>+</sup>

20. <sup>+</sup> Temperatura de reblandecimiento

#### Ejemplo 13

- En un matraz redondo provisto de agitador, refrigerador de reflujo y admisión de nitrógeno se depositan 0,1 mol de cloruro de tereftaloilo y 0,1 mol de 1,1'-metilen-bis[3-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína], junto con 200 cc de o-diclorobenceno. Después de hacer pasar nitrógeno, se añaden como catalizador 0,09 g de trietilamina y 0,02 g de doladuras de magnesio y, agitando y en atmósfera de nitrógeno, se calienta la mezcla reaccional despacio hasta ebullición. Al cabo de 16 horas queda terminado el desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Después de enfriar la mezcla reaccional, se añaden a
- 25.
- 30.



ésta, despacio y con agitación intensa, 1,5 litros de metanol. Se separa por filtración el polímero que entonces se precipita, se le lava con metanol puro y se le seca en vacío a 120° C. El poliéster resultante tiene las propiedades siguientes:

5.	Viscosidad relativa:	1,34
	Temperatura de transición a vidrio:	132° C
	Temperatura de reblandecimiento:	175° C

#### Ejemplo 14

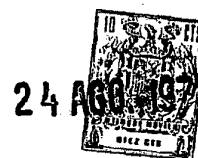
10. En un reactor de 10 litros provisto de agitador, admisión de nitrógeno, columna separadora y medición de temperatura se depositan 3380 g de tereftalato de dimetilo (DMT), 2720 g de butandiol-1,4, 712 g de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína] (10 % molar respecto al DMT) y 2,3 g de titanato de tetraisopropilo. Se calienta la mezcla hasta 140° C y, con agitación y paso de nitrógeno, se destila en el curso de 2 1/2 horas el 97 % de la cantidad de metanol que cabía esperar en teoría, mientras la temperatura de la mezcla reaccional sube hasta 210° C.

15. El producto de transesterificación así obtenido se pasa a un segundo reactor, y después de calentar la mezcla reaccional hasta 230° C, se aplica en el curso de media hora, con una bomba de chorro de agua, un vacío de 40 Torr. En este momento se introducen en el reactor 588 g de decabromodifenilo y 294 g de trióxido de antimonio, suspendidos en butandiol-1,4. Mientras se eleva la temperatura de la reacción hasta 250° C, se aumenta con una bomba de vacío, en el curso de 45 minutos, el vacío hasta 0,50 Torr. Luego se mantienen durante 2 horas la temperatura de reacción y el vacío en estas condiciones de reacción. Seguidamente se vacía el reactor y se granula el copoliéster resultante, de una viscosidad relativa de 2,22.

#### Elaboración del poliéster

418166

= 14 =



- 3 kg del granulado obtenido se mezclan con 1,5 kg de fibras de vidrio de 3 mm de longitud y se regranula la mezcla con una extrusora. El granulado de poliéster que contiene las fibras de vidrio se extruye formando probetas. Se obtienen probetas de color gris claro y superficie lisa, con las propiedades siguientes:
- |     |   |                             |
|-----|---|-----------------------------|
|     | Intervalo de temperatura de transición a vidrio:                | 45-73° C                    |
|     | Punto de fusión:  | 206° C                      |
| 10. | Entalpia de fusión:   | 3,5 cal/g                   |
|     | Resistencia a la flexión (DIN <sup>†</sup> 53 452):             | 1320,6 kg/cm <sup>2</sup>   |
|     | Resistencia a la flexión por impacto (DIN 53 453):              | 35,77 cm.kg/cm <sup>2</sup> |
| 15. | Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 53 458): | 106° C                      |
|     | Resistencia al impacto en entalla (DIN 53 453):                 | 8,81 cm.kg/cm <sup>2</sup>  |
|     | Combustibilidad según UL <sup>++</sup> 492:                     | SE - 0                      |
20. <sup>†</sup> DIN = Deutsche Industrie-Norm  
<sup>++</sup> UL = Underwriters Laboratories

#### Ejemplo 15

- Se proceden de manera análoga a la del Ejemplo 14, pero con la diferencia de que únicamente se utilizan 356 g de
25. 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína] (5 % molar respecto al DMT).

#### Elaboración del poliéster

- De manera análoga a la del Ejemplo 14 se regranula con fibras de vidrio el poliéster granulado.
30. El granulado de poliéster provisto de fibras de vidrio se extruye igualmente formando probetas. Las probetas

418166

= 15 =



tienen el mismo aspecto que las preparadas según el Ejemplo 14. Las propiedades térmicas y mecánicas de las probetas obtenidas se exponen en la tabla que sigue.

Ejemplo de comparación (análogos al DOS 2 042 450)

5. Procediendo como en los Ejemplos 14 y 15, se trata con trióxido de antimonio y decabromodifenilo un tereftalato de poli(butileno) hecho de manera análoga a la de los Ejemplos 14 y 15, se le granula de igual manera, se le provee de fibras de vidrio y se le regranula. El granulado resultante se extruye formando probetas. Los resultados están expuestos en la tabla de comparación que sigue.

	Probetas	según el Ejemplo 15	según el ejemplo de comparación (análogo a DOS 2 042 450)
	Propiedades		
15.	Resistencia a la flexión (DIN 53 452) (kg/cm <sup>2</sup> )	1526,1	1589,8
20.	Resistencia a la flexión por impacto (DIN 53 453) (cm.kg/cm <sup>2</sup> )	44,05	25,60
	Resistencia al impacto en entalla (DIN 53 453) (cm.kg/cm <sup>2</sup> )	10,72	-
25.	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 53 458) (°C)	136	156
	Combustibilidad según UL 492	SE - 0	SE - 0
	Intervalo de transición a vidrio (°C)	41-70	41-60
30.	Punto de fusión (°C)	216	225

418166

24



5. Como se desprende de la comparación, el copoliéster conforme a este invento presenta casi doble resistencia a la flexión por impacto respecto al tereftalato de poli-(butileno) ya conocido por la DOS 2 042 450, con la misma resistencia a la flexión prácticamente y con estabilidad de la forma en caliente según Martens tan sólo 20° C más baja. Además, el copoliéster conforme a este invento presenta, con temperatura de fusión más baja, un intervalo de transición a vidrio 10° C más alto.

10.

Ejemplo 16

15. A un reactor de 3800 litros se bombean 640 litros de etilenglicol, 1000 kg de tereftalato de dimetilo (DMT) fundido y 91,7 kg (5 % molar respecto al DMT) de 1,1'-metileno-bis-[3-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína]. Se eleva la temperatura de la mezcla reaccional hasta 120° C y luego se añaden cautamente, en dos porciones, 500 g de calcio disueltos en 60 litros de etilenglicol. Al cabo de 5 minutos se inicia la reacción de esterificación. Transcurridos 300 minutos a partir del inicio de la adición del etilenglicol, está destilado el 98 % de la cantidad teórica de metanol y la transesterificación queda terminada.

20.

25. La policondensación se realiza de la manera ordinaria. Después de añadir 230 g de trióxido de antimonio como catalizador, tras un tiempo de policondensación de 5 horas a 270° C y con vacío de 0,1 Torr, se obtiene el poliéster con una viscosidad intrínseca de 0,73 dl/g. La fusión se modela por medio de un granulador subacuático de la firma "Automatik" de Aschaffenburg, formando un granulado cilíndrico de unos 3 mm de longitud y base elíptica (3 x 2 mm). 400 kg de un granulado así obtenido se secan previamente en un secador de tambaleo de 1 m<sup>3</sup> de capacidad, durante 3 horas, a 50° C y con vacío de 0,3 Torr. A continuación se calienta el granulado a 165° C y

30.



- con el mismo vacío durante 5 horas y se le mantiene por tres horas a dicha temperatura. Luego, continuando con el mismo vacío, se aumenta la temperatura del granulado en el curso de 6 horas hasta 215° C. Después de mantener el granulado a unos 215° C por 12 horas todavía, se le enfría. La viscosidad intrínseca del granulado así condensado en fase sólida es de 1,17 dl/g.

#### Ejemplo 17

10. Procediendo de manera análoga a la del Ejemplo 13, se prepara un poliéster a partir de dicloruro de tereftaloilo y 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxil-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoina]. El tiempo de reacción es de 24 horas. El poliéster tiene las propiedades siguientes:

15.	Viscosidad relativa:	1,19
	Temperatura de transición a vidrio:	140° C
	Temperatura de reblandecimiento :	200° C

#### Ejemplo 18

20. Procediendo de manera análoga a la del Ejemplo 13, se prepara un poliéster a partir de dicloruro de tereftaloilo y 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxiciclohexil)-5,5-dimetil-hidantoina]. El tiempo de reacción es de 28 horas. El poliéster tiene las propiedades siguientes:

25.	Viscosidad relativa:	1,10
	Temperatura de transición a vidrio :	208° C
	Temperatura de reblandecimiento :	235° C

#### Ejemplo 19

30. De manera análoga a la del Ejemplo 13, se prepara un poliéster a partir de dicloruro de isoftaloilo y 1,1'-metilen-bis[3-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoina]. El tiempo de reacción es de 25 horas. El poliéster tiene las propiedades siguientes:

	Viscosidad relativa:	1,39
--	----------------------	------



418166

Temperatura de transición a vidrio:	108° C
Punto de reblandecimiento:	178° C

Ejemplo 20

De manera análoga a la del Ejemplo 1, se prepara un copoliéster a partir de tereftalato de dimetilo (DMT), etilenglicol y 10 % molar de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxin-butil)-5,5-dimetil-hidantoína] (respecto al DMT). El tiempo de policondensación, a 0,8 Torr y 275° C, es de 4 horas. Se obtiene un poliéster parcialmente cristalino, con las propiedades siguientes:

Viscosidad relativa:	1,24
Temperatura de transición a vidrio:	74° C
Punto de fusión :	238° C

Ejemplo 21

De manera análoga a la del Ejemplo 6, se prepara un copoliéster a partir de tereftalato de dimetilo (DMT), hexandiol-1,6 y 50 % molar de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína] (respecto al DMT). El tiempo de policondensación a 0,7 Torr y 250° C es de 5 horas. Se obtiene un poliéster transparente, con las propiedades siguientes:

Viscosidad relativa:	1,33
Temperatura de transición a vidrio:	70° C
Punto de reblandecimiento:	126° C

Ejemplo 22

Procediendo de manera análoga a la del Ejemplo 13, se prepara un copoliéster a partir de 0,1 mol de cloruro de tereftaloilo, 0,02 moles de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína] y 0,08 moles de butandiol-1,4. El tiempo de reacción es de 26 horas. El copoliéster tiene las propiedades siguientes:



Viscosidad relativa:	1,31
Temperatura de transición a vidrio:	60° C
Temperatura de cristalización:	145° C
Punto de fusión:	185° C

#### Ejemplo 23

5. En un reactor de 100 cc provisto de agitador, admisión de nitrógeno y refrigerador, se llevan a 250° C en el curso de una hora 15,9 g de tereftalato de difenilo (0,05 moles), 17,8 g de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoína] (0,05 moles) y 0,008 g de tetraisopropilato de titanio, con lo cual empieza a destilarse fenol. Pasada otra hora, no se destila ya más fenol. Se aumenta la temperatura de la mezcla reaccional hasta 270° C y al mismo tiempo se establece un vacío de 0,8 Torr. Después de 2 horas de reacción en estas condiciones, se ventila el reactor con nitrógeno. Se obtiene un poliéster de las propiedades siguientes:

Viscosidad relativa:	1,46
Temperatura de transición a vidrio:	133° C
Temperatura de reblandecimiento:	177° C

#### Ejemplo de comparación

20. Procediendo como en el Ejemplo 1, se preparan copoliésteres a base de tereftalato de dimetilo y etilenglicol con cantidades crecientes de 1,1'-metilen-bis[3-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoína], lo mismo que el homopolíéster de tereftalato de dimetilo y 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoína], y se comparan las temperaturas de transición a vidrio de los poliésteres resultantes con las de los poliésteres preparados comparativamente en las mismas proporciones porcentuales de 1,3-di-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoína en lugar de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoína].

4-18-166



5.

Proporción del diol N,N-heterocíclico-alifático contenido en el poliéster en lugar del etilenglicol	Punto de transición a vidrio $T_g$ ( $^{\circ}C$ ) Poliéster con adición de 1,3-di-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoina	Punto de transición a vidrio $T_g$ ( $^{\circ}C$ ) Poliéster con adición de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoina]
0 %	74	74
10 %	74	86
50 %	79	115
100 %	82	130

10.

Como puede deducirse de los índices de medición indicados en la tabla, los poliésteres conformes a este invento comparados con los poliésteres que se preparan con empleo de 1,3-di-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoina, manifiestan un ascenso evidente de las temperaturas de transición a vidrio.

15.

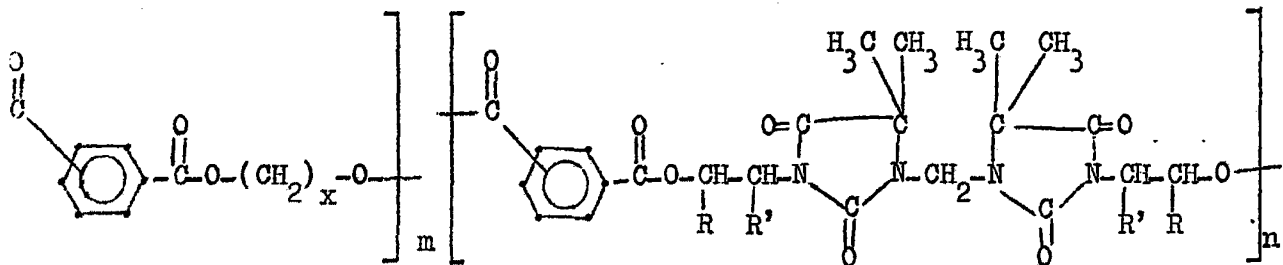
= . =

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 12654/72 del 25 de Agosto 1972 y nº 7383/73 del 23 Mayo de 1973.

20.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos homopolíesteres o copolíesteres lineales termoplásticos con el elemento estructural de la fórmula I



(I)



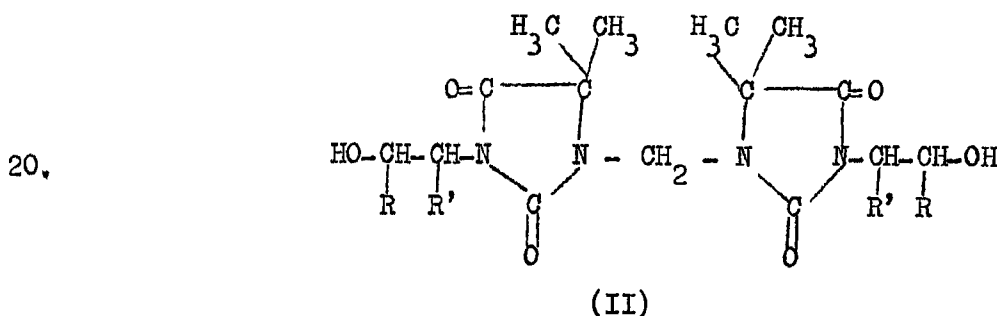


donde

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

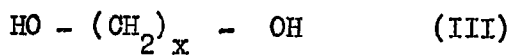
5. R significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico o etílico;
- R' significa un átomo de hidrógeno o, junto con R, el radical tetrametilénico;
- x representa un número por valor de 2 a 10;
10. m representa 0 ó números enteros; y
- n representa números enteros,

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, de ácido isoftálico o de derivados de éstos que formen sus poliésteres, con n moles de un diol de la fórmula II



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

25.



en proporción molar correspondiente al cociente de  $\frac{n}{n + m} = 0,005$  a 1,0 y en presencia de un catalizador.

30. 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 la proporción molar



418166



correspondiente al cociente de  $\frac{n}{n+m} = 0,05$  a  $1,0$ .

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.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 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 sobrantes.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de éster dialquílico de peso molecular bajo, el tereftalato de dimetilo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de diol de la fórmula II:

la 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoína],

la 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína],

la 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-n-butyl)-5,5-dimetil-hidantoína] o

la 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxicicloexil)-5,5-dimetil-hidantoína].

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-



24 AGO 1973  
ESTADO ESPAÑOL  
DIRECCION GENERAL DE REGISTRO

418166

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 catalizadores, con dioles de la fórmula II, eventualmente mezclados con los dioles de la fórmula III.

5.

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

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

10.

10.- Procedimiento para la preparación de nuevos homopolíesteres o copolíesteres lineales termoplásticos.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de Agosto de 1973

p.a.

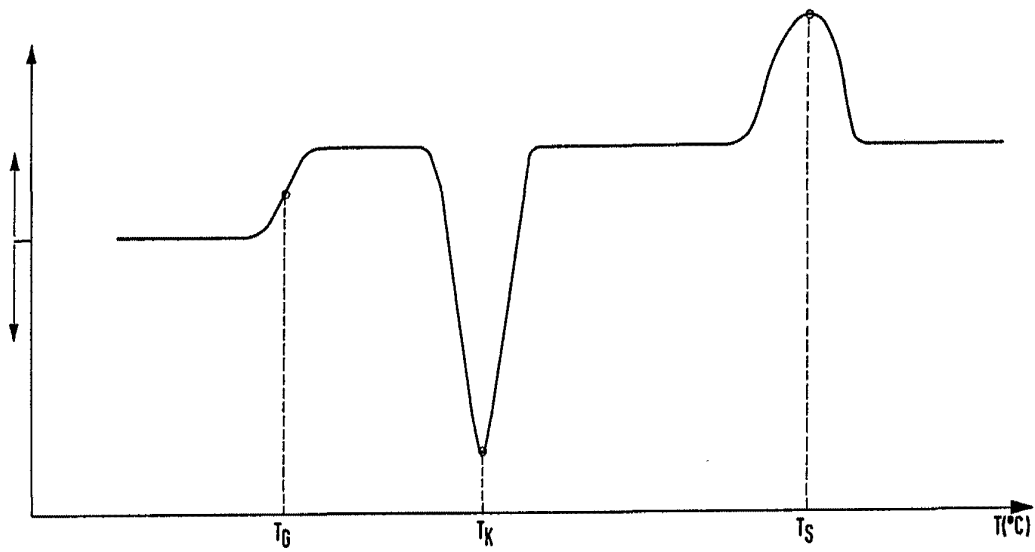
D. p. JAIME ISERN

~~Handwritten signature~~

Handwritten: JOSE F. NIETO

mpc.





MADRID, a 24 AGO. 1973

*J. F.*

JAIME ISERN

P.P.

*[Handwritten signature]*

Firmado: JOSE F. NIETO