



337

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos copoliésteres lineales a base de ácido tereftálico y/o isoftálico y así mismo alcandioles que contienen como cocomponentes determinadas diamidas de ácido dicarboxílico; a un procedimiento para la preparación de los nuevos copoliésteres; y a l empleo de estos copoliésteres, que constituyen valiosos materiales termoplásticos.

Conocidos son los poliésteres termoplásticos a base de ácido tereftálico y dioles alifáticos, como, por ejemplo, los tereftalatos de poli-(etileno) y poli-(buti-



leno), y su empleo en la técnica como materiales "engineering thermoplastic". Estos poliésteres, de los que pueden fabricarse piezas moldeadas de buenas propiedades mecánicas, presentan sin embargo también inconvenientes. Así,

5. el punto de transición a vidrio o intervalo de transmisión a vidrio de estos poliésteres, y sobre todo de los tereftalatos de poli-(butileno), es por lo general muy bajo, lo cual se considera desventaja para muchas aplicaciones técnicas, ya que los cuerpos moldeados pierden la rigidez ya

10. a temperaturas relativamente bajas. Otra desventaja, especialmente de los tereftalatos de poli-(etileno) conocidos, consiste en que para elaborarlos se necesitan temperaturas bastante altas.

Se sabe además que las propiedades de los tereftalatos de poliálquileno convencionales se pueden modificar en la forma deseada por inclusión de diaminas alifáticas. Así, en la patente norteamericana nº 2.925.405 se propuso ya preparar poliésteres lineales de tal índole poli-

15. condensando con alcandioles determinadas diésterdiamidas de ácido tereftálico obtenidas por reacción de 2 moles de tereftalato de dimetilo con 1 mol de una alquilendiamina. Pero los poliésteres provistos de grupos amídicos que se obtienen por este procedimiento presentan todavía puntos de fusión relativamente altos, con sólo un insignificante aumento de los puntos o los intervalos de transición a vid-

20. drio.

25.

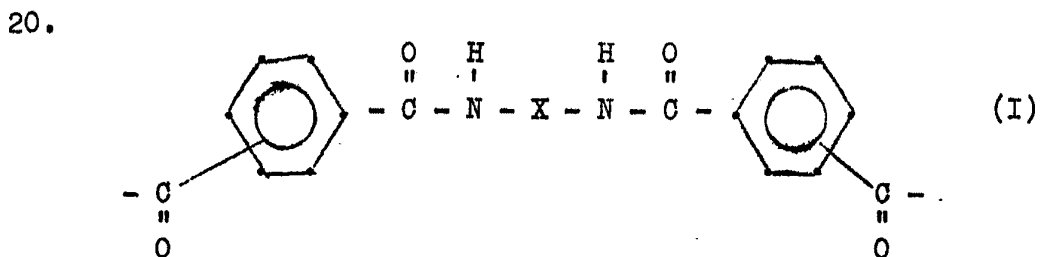
Ahora se ha descubierto que se obtienen nuevos copoliésteres de propiedades más ventajosas si se copolimeriza ácido tereftálico, ácido isoftálico o derivados de és-



- tos que formen poliésteres, en la mezcla de una determinada cantidad de ciertos compuestos diamídicos de ácido dicarboxílico, con alcandioles. Los copoliésteres conformes a este invento se distinguen, tanto respecto a los tereftalatos de polialquileno convencionales como respecto a los tereftalatos de polialquileno modificados con diaminas alifáticas, por temperaturas más altas de transición a vidrio y temperaturas más bajas de fusión o reblandecimiento y presentan además mejores propiedades termoplásticas junto con mejores posibilidades de elaboración.
- 5.
- 10.

Objeto de este invento son pues nuevos copoliésteres lineales termoplásticos provistos de grupos amídicos, a base de ácido tereftálico y/o isoftálico y alcandioles que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, caracterizados por contener, como cocomponente, de 5 a 90 % molar (respecto a la cantidad molar total de los componentes de ácido dicarboxílico) de un radical dicarboxidiamídico de la fórmula I

15.



25. en la que los dos grupos carbonílicos radicados junto al anillo aromático se hallan recíprocamente en posición para o meta y X significa un radical aromático; cicloalifático o cicloalifático-alifático.

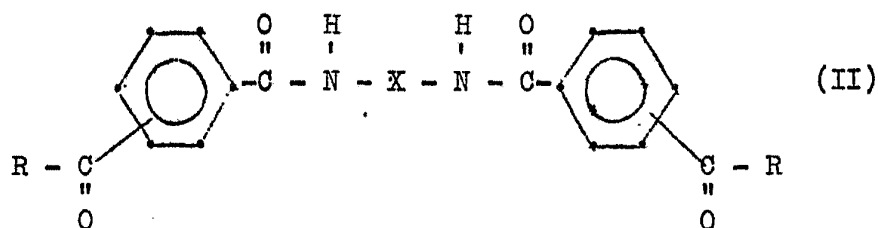
26 MAR. 1974



5. El invento atañe preferentemente a los copoliésteres a base de tereftalatos y/o isoftalatos de polialquilenos con 2 a 6 átomos de carbono en el radical alquilénico y en los que la proporción del cocomponente importa de 5 a 75 % molar de un radical dicarboxidiamídico de la fórmula I y X en la fórmula I significa un radical cicloalifático o cicloalifático-alifático.

10. Los nuevos copoliésteres provistos de grupos amídicos se obtienen policondensando de manera conocida ácido tereftálico, ácido isoftálico o derivados de éstos que formen poliésteres, en mezcla de 5 a 90 % molar (respecto a la cantidad molar total de los componentes de ácido dicarboxílico) de un compuesto dicarboxidiamídico de la fórmula II

15.



20.

25. en la que los dos grupos carbonílicos, radicados junto al anillo aromático se hallan recíprocamente en posición para o meta, R significa el grupo hidroxílico, el grupo metoxílico o un átomo de cloro y X significa un radical aromático, cicloalifático o cicloalifático-alifático, en cantidades aproximadamente equimolares, con alcandioles provistos de 2 a 10 átomos de carbono, en presencia de un



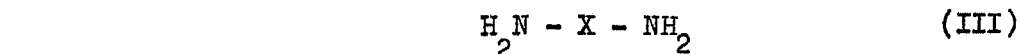
catalizador, hasta una viscosidad relativa mayor de 1,2 (viscosidad específica mayor de 0,2) medida a 30° C en una solución al 1 % constituida por 50 partes de fenol y 50 partes de tetracloroetano.

5. De preferencia se policondensa ácido tereftálico, ácido isoftálico o derivados de éstos que formen poliésteres, en mezcla con 5 a 75 % molar (respecto a la cantidad molar total de los componentes de ácido dicarboxílico) de un compuesto dicarboxidiamídico de la fórmula II en el que X significa un radical cicloalifático o cicloalifático-alifático, con alcandioles que contengan de 2 a 6 átomos de carbono.

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

15. Los compuestos dicarboxidiamídicos de la fórmula II son compuestos conocidos y pueden obtenerse, por ejemplo, por los procedimientos descritos en la solicitud de patente alemana 2.150.808 y en la patente norteamericana 2.925.405, mediante reacción de 1 mol de una diamina de la fórmula III

20.



en la que



X tiene el mismo significado que en la fórmula I, con 2 moles de ácido tereftálico, de ácido isoftálico o de derivados de éstos que formen el grupo carboxiamídico.

5. En concepto de derivados formadores de grupos carboxiamídicos son utilizables los mismos derivados que se emplean para la preparación de los copoliésteres. Si en la preparación del compuesto dicarboxidiamídico de la fórmula II se parte de los ésteres dialquílicos de ácido tereftálico o isoftálico, es ventajoso emplear estos ésteres en exceso molar de 1 a 5 veces. Cuando se emplea como substancia de partida monocloruro de éster monometílico de ácido tereftálico o isoftálico, éste se hace reaccionar con la diamina de la fórmula III preferentemente en la relación molar de 2:1.
- 10.

15. Como diaminas de la fórmula III apropiadas cabe citar a título de ejemplos las diaminas aromáticas, como p- y m-fenilendiamina, p- y m-toluilendiamina y p- y m-xilidendiamina.

20. En calidad de diaminas cicloalifáticas o cicloalifático-alifáticas sumamente apropiadas cabe citar, por ejemplo:

- la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina ("isoforondiamina"),
25. el bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, el 2,2-bis-(4-aminociclohexil)-propano, el bis-(4-aminociclohexil)-metano, el 1,8-diamino-p-mentano, la 2-aminometil-ciclopentilamina,



- la 1,3-ciclohexilendiamina,
- la 1,4-ciclohexilendiamina,
- la 2-metil-1,3-ciclohexilendiamina,
- la 2-metil-1,4-ciclohexilendiamina,
- 5. la 1,3-ciclopentilendiamina,
- la 1,3-cicloheptilendiamina y
- la 1,4-cicloheptilendiamina.

10. Los nuevos copoliésteres pueden prepararse por diversos procedimientos conocidos; por ejemplo, mediante condensación con disolventes o azeotrópica, mediante condensación interfacial, de fusión o de fase sólida o mediante una combinación de estos métodos según los compuestos de partida y los catalizadores que se empleen para la reacción.

15. De preferencia los nuevos copoliésteres se preparan esterificando o transesterificando a 150-220° C ácido terftálico, ácido isoftálico o ésteres dialquílicos (de preferencia, los dimetílicos) de peso molecular bajo de dichos ácidos, en mezcla con las diamidas de ácido dicarboxílico de la fórmula II y con los alcandioles, en una atmósfera inerte (por ejemplo, atmósfera de nitrógeno), en presencia de catalizadores y con exclusión simultánea del agua que se va originando o del alcohol y efectuando a continuación la policondensación, a 220-270°C, bajo presión reducida y en presencia de ciertos catalizadores, hasta que los policondensados presenten la viscosidad deseada.

25. En la preparación de copoliésteres por este procedimiento es más ventajoso emplear los alcandioles en exceso, para que después de la reacción de esterificación o



transesterificación se obtengan fundamentalmente ésteres alcandiólicos monómeros de ambos componentes dicarboxílicos, ésteres que luego se policondensan en vacío, en presencia de un catalizador para la policondensación y separando por destilación el alcandiol sobrante.

5.

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

10.

Puesto que algunos catalizadores aceleran preferentemente la transesterificación y otros la policondensación, se emplea con ventaja una combinación de varios catalizadores. Como catalizadores para la transesterificación son aptos, por ejemplo, los óxidos, las sales o los compuestos orgánicos de los metales calcio, magnesio, zinc, cadmio, manganeso y cobalto. También los metales en sí pueden emplearse como catalizadores. 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 juntos o por separado, es decir, antes o después de la esterificación o respectivamente transesterificación, a la mezcla reaccional. Se introducen en cantidades de 0,001 a 1,0 % en peso, aproximadamente, respecto a los componentes de ácido dicarboxílico.

15.

20.

25.

Los nuevos copoliésteres pueden prepararse también condensando en la fusión los compuestos de partida



hasta cierta viscosidad, granulando luego el policondensado (por ejemplo, valiéndose de un granulador bajo agua), secando el granulado y sometiénolo a una condensación de fase sólida, para lo cual se emplean vacío y temperaturas inferiores al punto de fusión del granulado. Así se logran igualmente niveles más altos de viscosidad de los poliésteres.

Otro procedimiento para la preparación de los nuevos copoliésteres consiste en policondensar los dihaluros de ácido tereftálico o isoftálico (preferentemente, los dicloruros de ácido) en mezcla con el dicloruro de ácido dicarboxílico o el monocloruro de éster monometildicarboxílico de la dicarboxidiamida de la fórmula II y los alcandioles en un disolvente y en presencia de un catalizador básico, en el intervalo de temperatura de 0 a 100° C, con desdoblamiento de haluro de hidrógeno y separando por destilación el metanol eventualmente originado. 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 las haluros de ácido. Tales condensaciones pueden efectuarse también en la fusión, sin empleo de disolvente.

La reacción de policondensación se prosigue hasta que el copoliéster presenta viscosidad relativa mayor de 1,2 (viscosidad específica mayor de 0,2). 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 que se obtiene se granula o trocea de la manera ordinaria después de extraerla del recipiente de reacción.

26 MAR.



La reacción de policondensación puede efectuarse también de manera discontinua, y entonces durante los últimos pasos de la condensación (por ejemplo, durante la condensación de fase sólida o al final de la condensación de fusión)

5. puede procederse ya a todos los demás trámites conocidos, como adición de materias de relleno inertes, suplementos ignífugos, pigmentos, etc.

Durante la elaboración final de la fusión de poliéster o ya antes de la reacción de policondensación pueden agregarse a la masa reaccional aditivos inertes de toda clase,

10. como, por ejemplo, materias de relleno, materias reforzantes (en particular, fibras de vidrio), pigmentos inorgánicos u orgánicos, aclaradores ópticos, agentes mateadores y suplementos incombustibilizantes o ignífugos.

15. Los copoliésteres de este invento tienen, según las materias de partida empleadas, gamas predominantemente cristalinas o predominantemente amorfas. En caso de no contener ningún aditivo de color, son incoloros hasta débilmente amarillos y constituyen materiales termoplásticos duros
20. de los que por los procedimientos de conformación usuales (como colada, fundición por inyección y extrusión) se preparan materias moldeadas de valiosas propiedades termomecánicas.

Los nuevos copoliésteres sirven en particular como materiales "engineering plastic", aptos para preparar

25. cuerpos moldeados (como engranajes, receptáculos para productos químicos o alimenticios, piezas de maquinaria y de aparatos, hojas, placas, películas, adhesivos fundentes) y también para preparar semifabricados que pueden trabajarse por arranque de viruta.



Los copoliésteres preparados en los ejemplos que siguen se caracterizan más detalladamente por los datos siguientes:

- Estos copoliésteres están caracterizados por las
- 5. alteraciones morfológicas que se miden por medio del termoanálisis diferencial en una muestra templada durante 3 minutos a 30° C por encima del punto de fusión o de reblandecimiento y luego enfriada rápidamente. La muestra enfriada bruscamente se calienta con una rapidez de calentamiento de
 - 10. 16° C por minuto mediante el calorímetro diferencial "DSC-2" de la firma Perkin-Elmer. Del termograma de la muestra se calcula el intervalo de transición a vidrio (Tg) como intervalo del incremento a saltos del calor específico en el termograma. La viscosidad específica (viscosidad relativa - 1)
 - 15. de los policondensados se determina en soluciones de 1 g de copoliéster en 100 cc de una mezcla constituida por partes iguales de fenol y tetracloroetano, a 30° C. La temperatura de reblandecimiento se determina en un microscopio de mesa calefactora, con una rapidez de calentamiento de 15° C por
 - 20. minuto, formando con dos hilos una cruz y designando como temperatura de reblandecimiento la temperatura a la cual se desvanecen los ángulos agudos de la cruz. Los puntos de reblandecimiento pueden determinarse también en el banco de Kofler.

25. PREPARACION DE LOS COMPUESTOS DE DIAMIDA DE ACIDO

DICARBOXILICO

=====

Ejemplo A

N,N'-bis-(4-carbometoxibenzoil)-isoforondiamina



- En una instalación agitadora de laboratorio, de vidrio y provista de refrigerador de reflujo, termómetro y embudo de goteo, se agita intensamente una solución, enfriada hasta 5° C, de 180 g (0,9 moles) de monocloruro de éster monometílico de ácido tereftálico en 2,5 litros de benceno.
5. A esta solución se añade a gotas, en el curso de 1½ horas y refrigerando externamente por medio de agua con hielo, una solución de 76,5 g (0,45 moles) de isoforondiamina (3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina) y 126 cc (0,9 moles) de trietilamina en 270 cc de benceno. La temperatura de la mezcla reaccional sube así hasta 18-19° C y se origina una suspensión incolora. Después de la instilación, se agita por una hora a la temperatura del ambiente y a continuación 1½ horas todavía a 60-80° C. A continuación se enfría hasta la temperatura del ambiente y se aísla, filtrando por succión, el precipitado. La masa pulverulenta e incolora se suspende luego en 2,4 litros de agua y se agita intensamente por 30 minutos para eliminar el clorhidrato de trietilamina.
- 10.
- 15.

A continuación se filtra y se seca mediante succión.

20. El producto bruto así obtenido se recrystaliza a partir de 1 litro de metanol (se desochan pequeñas porciones insolubles) y se seca en vacío (50 Torr), a 70° C, durante 12 horas. Se obtienen así 144,7 g (65,2 % de la teoría) de un polvo blanco y fino, que funde a 204-207° C.

25. Para mayor purificación, se hierve el producto en 1,1 litros de metanol y después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente se le separa por filtración y se le seca a 120° C y 50 Torr durante 12 horas.

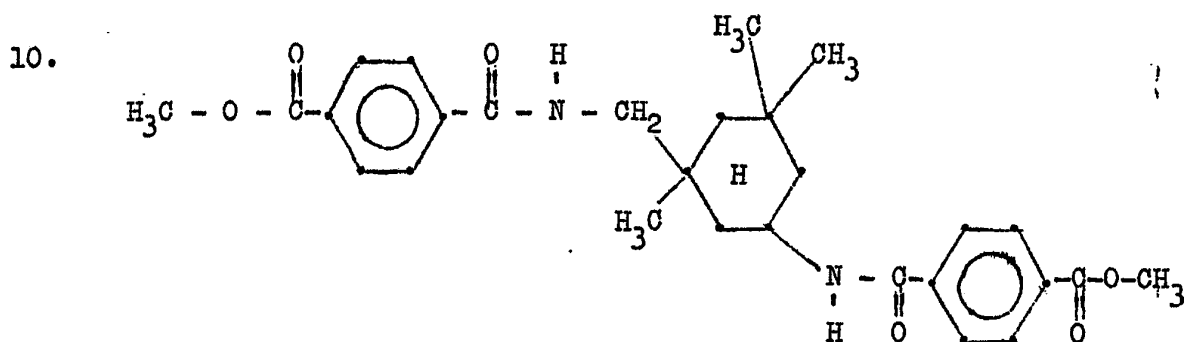
Se obtienen así 127,8 g de sustancias pura (57,6 %



de la teoría), en forma de un polvo cristalino e incoloro, que funde a 208-210° C. El microanálisis da:

	<u>hallado</u>	<u>calculado</u>
	67,9 % de C	67,99 % de C
5.	6,8 % de H	6,93 % de H
	5,6 % de N	5,66 % de N.

La diésterdiamida así obtenida tiene la estructura siguiente:



Ejemplo B

N,N'-bis-(4-carbomethoxybenzoyl)-4,4'-diamino-3,3'-
-dimetildiclohexilmetano

20. Procediendo como está indicado en el Ejemplo A, se hacen reaccionar:

238,2 g (1,2 moles) de monocloruro de éster monometílico de ácido tereftálico, disueltos en 2,6 litros de benceno,

25. con

143 g (0,6 moles) de 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiclohexilmetano ("Lamomin C 260")

y

151,2 cc de trietilamina, disueltos en una mez-



cla de 600 cc de benceno y 600 cc de acetona.

Después de la elaboración final como en el Ejemplo A, se recristaliza a partir de 500 cc de dimetilformamida el producto obtenido.

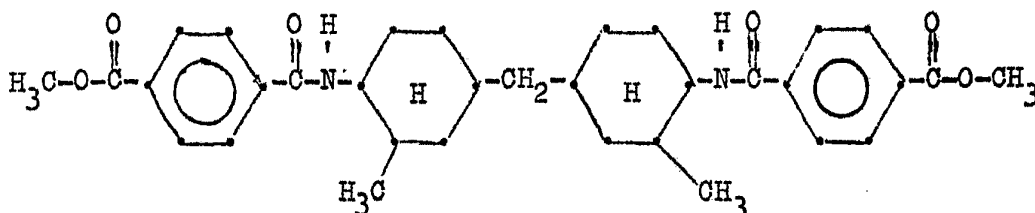
5.

Se obtienen 122,5 g (36,3 % de la teoría) de un polvo incoloro, que funde a 293-295^o C. El análisis elemental da los índices siguientes:

	<u>hallado</u>	<u>calculado</u>
10.	70,3 % de C	70,44 % de C
	7,6 % de H	7,52 % de H
	5,0 % de N	4,98 % de N,

por lo que compete a la molécula la estructura siguiente:

15.



20.

Ejemplo C

N,N'-bis-(4-carbomethoxybenzoyl)-m-fenilendiamina

Procediendo tal como se ha indicado en el Ejemplo A, se hacen reaccionar:

- 25.
- con
- 180 g de monocloruro de éster monometílico de ácido tereftálico (0,9 moles), disueltos en 1,8 litros de benceno,
 - 48,6 g de m-fenilendiamina (0,45 moles) y
 - 126 cc de trietilamina en una mezcla de
 - 450 cc de benceno y

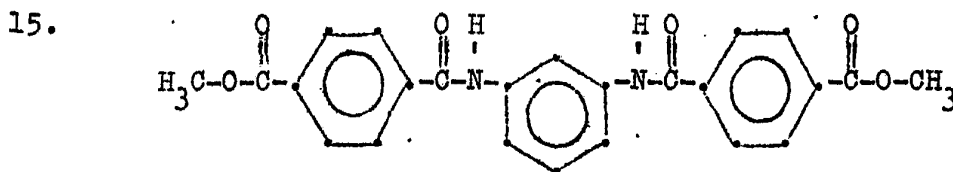
26 MAR.



450 cc de acetona.

Se efectúa la elaboración final como en el Ejemplo A y a continuación se recrystaliza a partir de 6 litros de dimetilformamida/n-butanol (1:1) el producto obtenido. Se cando éste a 90° C / 50 Torr. durante 12 horas, se obtienen 170,6 g (87,7 % de la teoría) de cristales prácticamente incoloros, con punto de fusión de 307-309° C. Los resultados del análisis de combustión deponen por la estructura siguiente:

10.	<table border="0"> <tr> <td style="text-align: center;"><u>hallado</u></td> <td style="text-align: center;"><u>calculado</u></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">66,7 % de C</td> <td style="text-align: center;">66,66 % de C</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">4,7 % de H</td> <td style="text-align: center;">4,66 % de H</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">6,8 % de N</td> <td style="text-align: center;">6,48 % de N</td> </tr> </table>	<u>hallado</u>	<u>calculado</u>	66,7 % de C	66,66 % de C	4,7 % de H	4,66 % de H	6,8 % de N	6,48 % de N
<u>hallado</u>	<u>calculado</u>								
66,7 % de C	66,66 % de C								
4,7 % de H	4,66 % de H								
6,8 % de N	6,48 % de N								



Ejemplo D

20. N,N'-bis-(4-carbomethoxybenzoyl)-2-aminometil-
-ciclopentilamina

Actuando tal como se ha indicado en el Ejemplo A, se hacen reaccionar las dos soluciones siguientes:

25. 205 g (1,03 moles) de monocloruro de éster monometílico de ácido tereftálico en 2750 cc de benceno
y
57 g (0,5 moles) de 2-aminometil-1-ciclopentilamina y



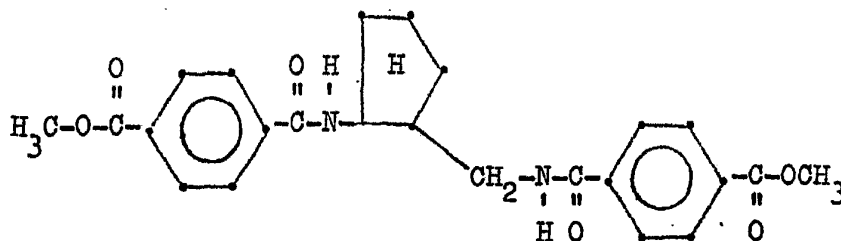
140 cc de trietilemina (1,0 mol) en 300 cc de benceno.

La elaboración final se realiza de la manera siguiente:

5. Se trata la mezcla reaccional con 50 cc de éter, se separa por filtración el precipitado, se disuelve éste en 1,5 litros de cloroformo, se sacude la solución por tres veces con 200 cc de agua, se la concentra hasta 700 cc y se la enfría.
10. Se obtienen así 145,8 g (66,5 % de la teoría) de la bis-esteramida bruta en forma de cristales amarillentos (punto de fusión: 179-185° C). Mediante secado final durante 48 horas a 100° C, puede obtenerse un producto suficientemente puro; éste funde a 186-188° C y el análisis elemental da para $C_{24}H_{26}N_2O_6$ los índices siguientes:
- 15.

<u>hallado</u>	<u>calculado</u>
65,1 % de C	65,7 % de C
5,9 % de H	5,98 % de H
6,3 % de N	6,4 % de N.

20. El producto se ajusta pues a la fórmula siguiente:



25.

Ejemplo E

N,N'-bis-(4-carbomethoxybenzoyl)-4,4-diamino-
-dicyclohexilmetano



De manera análoga a la del Ejemplo A, se hacen reaccionar las dos soluciones siguientes:

5. 205 g (1,03 moles) de monocloruro de éster monometílico de ácido tereftálico en 2,75 litros de benceno

con

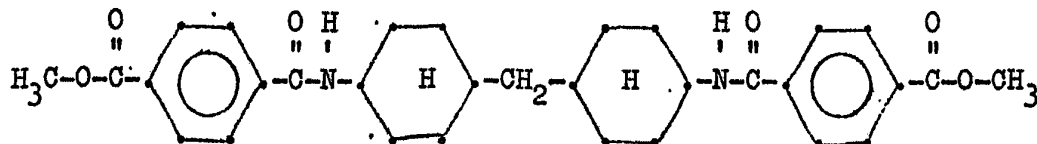
10. 105 g (0,5 moles) de 4,4'-diamino-diciclohexilmetano y 140 cc de trietilamina (1,0 mol) en 300 cc de benceno.

15. Después de la elaboración final como en el Ejemplo A, se obtienen 211,2 g (79,1 % de la teoría) de un cristalizado amarillo (punto de fusión: 215-250° C). Para la purificación, se disuelve el producto en 2 litros de dimetilformamida, se hierve con carbón, se filtra, se trata con 2 litros de butanol, se enfría, se separa por succión y se seca. Se obtienen cristales incoloros cuyo punto de fusión se halla por encima de 300° C.

El análisis elemental da para $C_{31}H_{38}N_2O_6$:

	<u>Hallado</u>	<u>calculado</u>
20.	69,70% de C	69,64 % de C
	7,15% de H	7,16 % de H
	5,20% de N	5,23 % de N.

25. Le corresponde al producto, por lo tanto, la fórmula:





PREPARACION DE LOS COPOLIESTERES PROVISTOS DE
GRUPOS AMIDICOS

=====

Ejemplo 1

Copoliéster que contiene 10% molar de diamida de ácido

5. dicarboxílico según el Ejemplo A

Se calienta a temperatura de 160 a 186° C durante dos horas, en agitación y con barrido de nitrógeno, una mezcla de 150,1 g (0,774 moles) de tereftalato de dimetilo (DMT), 42,5 g (0,086 moles) de la N,N'-bis-(4-carbometoxi-
10. -benzoil)-isoforondiamina preparada según el Ejemplo A, 0,053 g de acetato de zinc, 0,06 g de trióxido de antimonio y 132,2 g (2,15 moles) de etilenglicol, mientras se separa por destilación metanol; de éste pueden captarse alrededor de 50 g. A continuación se aumenta la temperatura en el curso de
15. dos horas más hasta 218° C, durante lo cual se captan 6 g más de metanol. Se calienta luego a 260° C en vacío parcial, mejorando éste en el curso de 1½ horas de 200 Torr a 0,75 Torr. Al final se agita por 30 minutos todavía a 260-265° C en vacío de 0,75 Torr.

20. Se vierte la fusión caliente sobre una chapa, para que se enfríe, y la porción que queda en el recipiente de reacción se aparta después de la obtención.

Con rendimiento aproximadamente cuantitativo se obtiene un copoliéster débilmente amarillento, transparente y amorfo, con viscosidad específica $\eta_{\text{spec}} = 1,51$, medida a 30° C
25. en una solución al 1 % de partes iguales de fenol y tetracloroetano. El copoliéster presenta un intervalo de transición a vidrio (Tg) de 87-95° C ("DSC 2"; Perkin-Elmer), mientras que un homopoliéster corriente de tereftalato de polie-

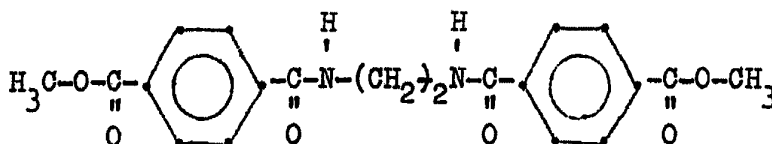


tileno presenta un Tg de 74° aproximadamente.

Ejemplo de comparación

Se prepara de manera análoga a la del Ejemplo A N,N'-bis-(4-carboximetoxibenzoil)-etilendiamina. La diestera-

5. mida así obtenida, de la estructura siguiente



10. se policondensa exactamente igual que en el Ejemplo 1, empleando una mezcla de la composición siguiente:

150,1 g de DMT (0,774 moles)

33,06 g de N,N'-bis-(4-carboximetoxibenzoil)-
-etilendiamina (0,086 moles)

15. 0,053 g de acetato de zinc
0,06 g de trióxido de antimonio y
132,2 g de etilenglicol.

20. Se obtiene un copoliéster que, comparado con el tereftalato de polietileno convencional y el copoliéster según el invento (Ejemplo 1), presenta los datos siguientes:

	Copoliéster según el ejemplo de comparación	Copoliéster según el Ejemplo 1	Tereftalato de polietileno
25. η spec.	0,65	1,51	1,80
Tg	74°C	87-95°C	74°C



Al contrario que el copoliéster según el invento, el copoliéster preparado comparativamente con empleo de 10% molar de N,N'-bis-(4-carbometoxibenzoil)-etilendiamina no muestra ningún aumento de la temperatura de transición a vidrio (Tg) respecto al tereftalato de polietileno corriente.

Ejemplo 2

Copoliéster que contiene 10 % molar de diamida de ácido dicarboxílico según el Ejemplo C

Procediendo de manera análoga a la del Ejemplo, se hace reaccionar bajo nitrógeno y según el programa de temperatura siguiente:

1 hora aumentando desde 160° C hasta 230° C

+ 1 hora a 240° C y 200 Torr a 70 Torr y

+ 1 hora a 250-255° C y 55 Torr → 0,4 Torr,

15. una mezcla de

150,1 g de DMT (0,774 moles)

37,2 g de la N,N'-bis-(4-carbometoxibenzoil)-
-m-fenilendiamina (0,086 moles) pre-
parada según el Ejemplo C

20. 180 g de 1,4-butandiol (2,0 moles) y

0,09 g de ortotitanato de tetraisopropilo.

Tratando como en el Ejemplo 1 el producto final, se obtiene un copoliéster duro, parcialmente cristalino y de color amarillo claro. Sus características, determinadas como en el Ejemplo 1, son:

η spec : 0,64
Tg: 37° C

Punto de reblandecimiento (Ep): 200° C

(según Kofler)



Contenido de nitrógeno: hallado, 1,1 % de N;
calculado: 1,15 % de N.

Comparativamente, un homopoliéster de tereftalato de polibutileno convencional presenta un Tg de 22° C aproximadamente.

Ejemplo 3

Copoliéster que contiene 10 % molar de la diamida de ácido dicarboxílico según el Ejemplo B

De manera análoga a la del Ejemplo 2, se condensa una mezcla de

10. 150,1 g de DMT (0,774 moles)
48,4 g del N,N'-bis-(4-carbometoxibenzoil)-4,4'-
-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano
preparado según el Ejemplo B
15. 180 g de 1,4-butandiol y
0,09 g de ortotitanato de tetraisopropilo
según el programa de temperatura siguiente:
2 horas a 140°C → 215°C,
1 hora a 215°C → 230°C; 200 Torr → 40 Torr y
1 hora a 230°C → 235°C; 40 Torr → 0,5 Torr.
20. El copoliéster así obtenido se caracteriza así:
Aspecto: superficie incolora, parcialmente cristalina, muy brillante
25. η_{spec} : 0,53
Tg: 143-155° C
Ep: 198° C.

Ejemplos 4 a 6

Copoliéster que contiene 10,25 y 50 % molar de la diamida de ácido dicarboxílico según el Ejemplo A



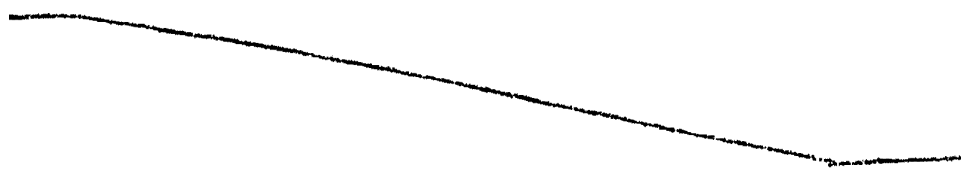
Por el procedimiento y con el programa de temperatura que se han expuesto en el Ejemplo 2, se hacen reaccionar dimetilformamida y la N,N'-bis-(4-carbometoxifenil)-isoforondiamina preparada según el Ejemplo A con butandiol-1,4, y ortotitanato de tetraisopropilo. Se obtienen, según la proporción de dimetilformamida respecto a diesterdiamida, copoliésteres de las propiedades siguientes:

Ejemplo	% molar de diesterdiamida, respecto al 100 % molar del componente total de ácido dicarboxílico	Color	Aspecto	Tg	Ep
10.	4	10	incoloro	parcialmente cristalino	44°C 195°C
15.	5	25	débilmemente amarillo	transparente, amorfo	68°C ca.198
	6	50	débilmemente amarillo	transparente, amorfo	92-106°C 184°C

Ejemplo de comparación

20. Un copoliéster preparado de manera análoga a la del Ejemplo 5 que contiene 25 % molar de la N,N'-bis-(4-carbometoxibenzoil)-etilendiamina, da, en comparación con los copoliésteres según el Ejemplo 5, conformes al invento, los resultados siguientes:

25.





	Copoliéster según el Ejemplo de comparación	Copoliéster según el Ejemplo 5	Tereftalato de polibutileno
5. $M_{spec.}$	0,6	0,6	2,0
Tg	44°C	68°C	24°C
Ep	205	170	224

10. La comparación demuestra que empleando como cocomponente una diamida de ácido dicarboxílico preparada a partir de tereftalato de dimetilo y etilendiamina se obtiene un copoliéster con punto de transición a vidrio comparativamente más bajo.

15. Ejemplo 7
Copoliéster que contiene 50 % molar de la diamida de ácido dicarboxílico según el Ejemplo D

20. Por el procedimiento y con el programa de temperatura que se han indicado en el Ejemplo 1, se somete a la transesterificación y la policondensación la mezcla siguiente:

- 9,7 g (0,05 moles) de dimetilformamida
- 21,9 g (0,05 moles) de N,N'-bis-(4-carbometoxibenzoil)-2-aminometil-1-ciclopentilamina
- 108 g de butandiol-1,4 y
- 0,1 cc de ortotitanato de tetraisopropilo.

25. Se obtiene un copoliéster en forma de material frágil, ligeramente coloreado.

Para la purificación, se disuelven 10 g del copoliéster en 100 cc de tetracloroetano hirviente, se filtra y se



precipita por medio de 800 cc de éter de petróleo. Se obtiene un precipitado claro, que es secado, Se reblandece a 225° C y tiene una viscosidad relativa de 1,15. El punto de transición a vidrio es de 43°C.

5.

Ejemplo 8

Copoliéster que contiene 75 % molar de diamida de ácido dicarboxílico según el Ejemplo E y 50 % molar de decandiol-1,10

Se condensa según el programa de temperatura siguiente:

10.

- 2½ horas a 150 → 200° C / N₂ / presión normal
- 4 horas a 200 → 240° C / N₂ / presión normal →
50 Torr
- 1 hora a 240 → 300° C / 50 Torr → 0,5 Torr

una mezcla de:

15.

- 4,85 g (0,025 moles) de dimetilformamida
- 40,1 g (0,075 moles) de N,N'-bis-(4-carbometoxibenzoil)-4,4-diaminodieciclohexilmetano
- 8,7 g (0,05 moles) de decandiol-1,10

20.

- 11,7 g de butandiol-1,4 y
- 0,2 cc de ortotitanato de tetraisopropilo.

El copoliéster así obtenido se reprecipita de tetracloroetano/éter de petróleo y aparece en forma de un producto de color amarillo claro, de las propiedades siguientes:

25.

- Viscosidad relativa: 1,24
- Punto de reblandecimiento (Kofler): 180° C
- Temperatura de transición a vidrio: 55-83°C.



Ejemplo de comparación

Poliésteramida según DT-OS 2.150.808, Ejemplo 13, a base de N,N'-p-carbobutoxibenzoildodecametilendiamina y dodecandiol-1,12

5. Para comparar, se preparó un poliéster fibroso a base de poliesteramidas regulares, de la manera siguiente:

Se desgasificaron 87,33 g (0,143 moles) de N,N'-p-carbobutoxibenzoil-dodecametilendiamina (preparada según el Ejemplo 1 de la DOS 2.150.808) y se trataron, bajo N₂, con 72,33 g de 1,12-dodecandiol + 0,143 cc de una solución 0,2 de tetrabutiltitanio en butanol. Agitando, se trató la mezcla de la manera siguiente:

- 5 horas a 195° C → 205° C; N₂: presión normal
- 15. 1 hora a 205° C → 235° C; N₂: 750 Torr → 0,5 Torr
- 1 hora a 235° C → 272° C; N₂: 0,3 Torr.

El poliéster obtenido, claro y parcialmente cristalino, presenta una viscosidad relativa de 2,44 (medida en fenol/tetracloroetano a 30° C). El producto obtenido es

20. pues idéntico al producto descrito en la DT-OS 2.150.808. Se determinaron las propiedades siguientes:

- Intervalo de transición a vidrio T_g (° C)
tal cual = 40-49
- " " " después de temple = 37-56
- 25. Temperatura de fusión = 193° C
- Punto de reblandecimiento (Kofler) = 192° C.

Esta poliesteramida pura, regular, tiene ciertamente buenas propiedades como poliéster fibroso, pero a causa de su índice bajo de T_g no es utilizable como material



"engineering plastic" de alta calidad.

Ejemplo 9

Copoliéster que contiene 75 % molar de diamida de ácido dicarboxílico según el Ejemplo D

5. Se transesterifica y policondensa según el programa de temperatura:
- 10 horas a 150° C → 220° C / N₂ / presión normal
 - .4 horas a 220° C → 235° C / 760 Torr → 100 Torr
 - 1 hora a 235° C / 100 Torr → 20 Torr
 - 4 horas a 235° C → 250° C / 20 Torr → 0,4 Torr,
10. la mezcla siguiente:
- 78,9 g (0,18 moles) de N,N'-bis-(4-carbometoxibenzoil)-2-aminometilciclopentilamina
 - 11,6 g (0,06 moles) de dimetilformamida
15. 130 g (1,44 moles) de butandiol y
0,03 g de ortotitanato de tetraisopropilo.
- Se obtienen de este modo 90 g de un copoliéster duro, de color amarillo claro y con las propiedades siguientes:
- 20.
- | | |
|-------------------------------------|------------|
| Viscosidad relativa: | 1,23 |
| Punto de reblandecimiento (Kofler): | 150° C |
| Temperatura de transición a vidrio: | 95-110° C. |

Ejemplo 10

25. Copoliéster que contiene 90 % molar de diamida de ácido dicarboxílico según el Ejemplo E

Se transesterifica y policondensa como en el Ejemplo 9 una mezcla de:

- 1,94 g (0,01 mol) de dimetilformamida
- 48,1 g (0,09 moles) de N,N'-bis-(4-carbometoxi-



benzoil)-4,4-diaminodieciclohexilmetano

326 g de butandiol-1,4 (3,8 moles) y

0,45 g de ortotitanato de tetraisopropilo.

El policondensado resultante tiene color obscuro;

- 5. se le reprecipita de dimetilformamida/metanol, para purificarlo, y se le seca. El producto que se obtiene es un copoliéster amarillo de las propiedades siguientes:

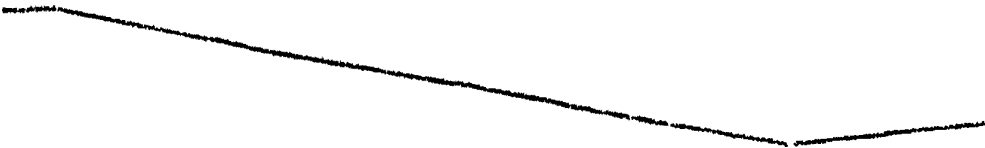
Viscosidad relativa:	1,27
Punto de reblandecimiento (Kofler):	212° C
10. Temperatura de transición a vidrio:	130-162° C.

= . =

REIVINDICACIONES

- 15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suizas nº 4399/73 del 27 de Marzo de 1973 y nº 863/74 del 22 de Enero de 1974.

- 20. 1.- Procedimiento para la preparación de nuevos copoliésteres lineales termoplásticos provistos de grupos amídicos, a base de ácido tereftálico y/o isoftálico y alcandioles que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, caracterizado por policondensarse de manera conocida ácido tereftálico, ácido isoftálico o derivados de éstos que formen poliésteres, en composición de 5 a 90 % molar (respecto a la
- 25. cantidad molar total de los componentes de ácido dicarboxílico) de un compuesto dicarboxidiamídico de la fórmula II

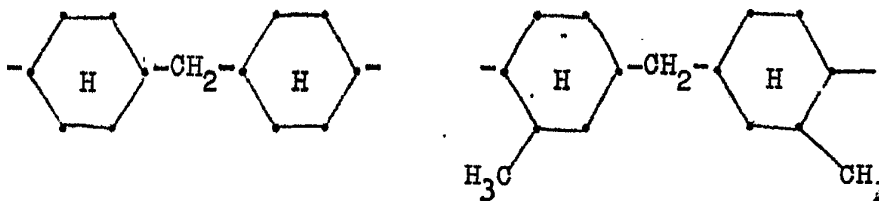




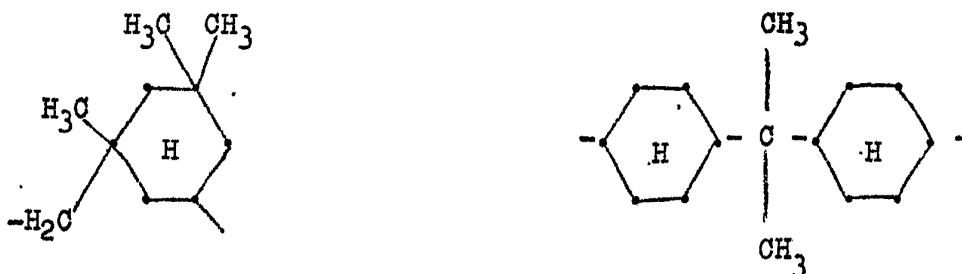
3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque en calidad de diamidas de ácido dicarboxílico
se prefieren aquéllas en que X, en la fórmula II, significa
un radical fenilénico.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque en calidad de diamidas de ácido dicarboxí-
lico también se prefieren aquéllas en las que X, en la fór-
mula II, significa un radical de las fórmulas siguientes:

10.



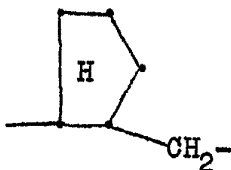
15.



20.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque también en calidad de diamidas de ácido dicar-
boxílico son preferidas aquellas en las que X, en la fórmula
II, significa el radical de la fórmula

25.



26 MAR



5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque en una forma de realización preferida se es-
terifica o transesterifica ácido tereftálico, ácido isoftá-
lico o derivados de ellos formadores de ésteres dialquílicos
de peso molecular bajo y alcandioles provistos de 2 a 10
átomos de carbono, en composición con diamidas de ácido di-
carboxílico de la fórmula II en que R significa el grupo
hidroxílico y/o el grupo metoxílico, en presencia de cata-
lizadores para la esterificación y/o la transesterificación,
10. a temperatura de 150 a 220° C y con exclusión del agua que se
va orifinando o del alcohol, y a continuación policondensar-
se a temperatura de 200 a 270° C, con presión reducida y en
presencia de catalizadores de la policondensación.
15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, carac-
terizado por efectuarse la reacción de esterificación o tran-
sesterificación en presencia de un exceso de alcandioles,
con formación de ésteres alcandiólicos fundamentalmente mo-
nómeros, y a continuación procederse a la policondensación
mientras se separan por destilación los alcandioles sobran-
tes.
20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, carac-
terizado por emplearse, en concepto de éster dialquílico
de peso molecular bajo, el tereftalato de dimetilo.
25. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por emplearse, en concepto de compuesto dicarboxidia-
mídico de la fórmula II, la N,N'-bis-(4-carbometoxibenzoil)-
-isoforondiamina, el N,N'-bis-(4-carbometoxibenzoil)-4,4'-
-diamino-3,3-dimetildiciclohexilmetano o la N,N'-bis-(4-car-
bometoxibenzoil)-m-fenilendiamina.



- 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por emplearse, en concepto de compuesto dicarboxi-
diamídico de la fórmula II, la N,N'-bis-(4-carbometoxiben-
zoil)-2-amihometilciclopentilamina o el N,N'-bis-(4-carbome-
tozibenzoil)-4,4-diaminodieciclohexilmetano.
- 5.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque en otra forma de realización se policon-
densa a temperaturas de 0 a 100° C dihaluros de ácido tereft-
tálico y/o isoftálico y diamidas de cloruro dicarboxílico o
10. diamidas de monocloruro de éster monometildicarboxílico de
la fórmula II con los alcandioles, en presencia de cataliza-
dores, con desdoblamiento de haluro de hidrógeno y separan-
do por destilación el metanol eventualmente originado.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, ca-
racterizado por emplearse preferentemente dicloruro de áci-
do tereftálico y/o isoftálico.
- 15.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado en que la citada policondensación se efectúa
en gran parte en la fusión, se granula bajo agua el policon-
densado y a continuación se somete éste a una condensación
20. de fase sólida.
- 14.- Procedimiento para la preparación de nuevos
copoliésteres lineales termoplásticos.
- Según se describe y reivindica en la presente me-
moria descriptiva que consta de 31 páginas foliadas y es-
critas a máquina por una sola de sus caras.
- 25.

Madrid, a 26 de Marzo de 1974

p.a.

JAIME ISERN

Firma: JOSE L. MORA