



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713175-5 A2**

(22) Data de Depósito: 18/07/2007
(43) Data da Publicação: 20/03/2012
(RPI 2150)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 63/85
C08G 69/28

(54) **Título:** COMPOSTOS POSS-METAL PARA A FABRICAÇÃO DE POLÍMEROS DE POLICONDENSAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 18/07/2006 US 60/807,625

(73) **Titular(es):** COBARR S.P.A.

(72) **Inventor(es):** HENDRIKUS CORNELIS LOUIS ABBENHIS, HUSSAIN AL GHATTA

(74) **Procurador(es):** Advocacia Pietro Ariboni S/C

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007057440 de 18/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/009708 de 24/01/2008

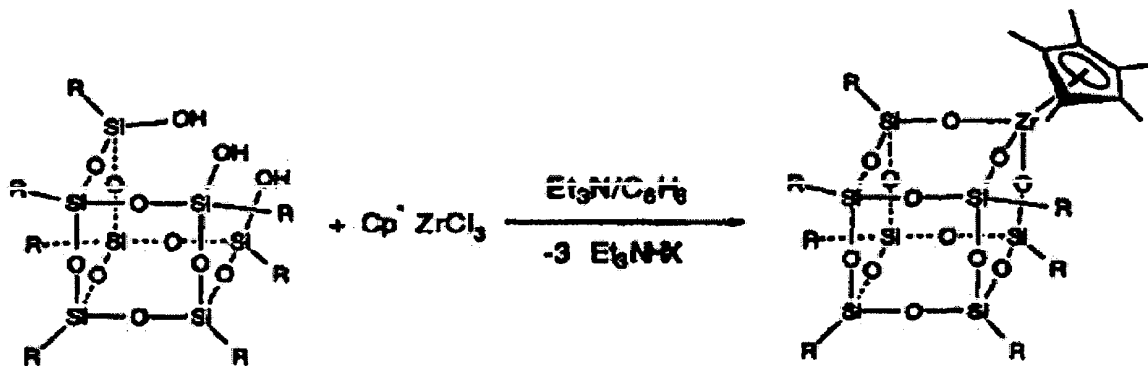
(57) **Resumo:** COMPOSTOS POSS-METAL PARA A FABRICAÇÃO DE POLÍMEROS DE POLICONDENSAÇÃO. O presente invento descreve o uso de silsesquioxanos de metal derivados do produto de reação de silsesquioxano trisilanóis de fórmula $R_7Si_7O_9(OH)_3$, em que R pode ser isobutila ou fenila, com um alcóxido de metal para a catálise de polímeros de policondensação, tais como poli(tereftalato de etileno).

Compostos POSS-metal para a fabricação de polímeros de policondensação.

Refere-se o presente invento ao campo dos compostos organometálicos e à catálise polimérica de policondensação.

Os compostos OligoSilseSquioxanos Poliédricos (POSS) metálicos previamente relatados são principalmente derivados de silsesquioxano trisilanois com fórmula $R_7Si_7O_9(OH)_3$ com o ligante R = ciclopentila ou ciclohexila. Estes ligantes são geralmente menos solúveis que os compostos metálicos deles derivados.

As rotas para os vários compostos POSS-metal são bem descritas por Feher (Polyhedron 1995, pp. 3239-3253). A metátese assistida por amina de SiO-H por ligações metal-haleto é reivindicada como sendo um método efetivo para a síntese de compostos POSS. Utilizando a metátese assistida por amina de SiO-H por ligações metal-haleto, silsesquioxano trisilanois com fórmula $R_7Si_7O_9(OH)_3$ [R = ciclopentil, ciclohexil] foram "encapados" com uma variedade de reagentes tais como, por exemplo: $O=VCl_3$, Ciclopentadienila (Cp) ou pentametilciclopentadienila (Cp*) (Cp^*) $ZrCl_3$, $CpTiCl_3$, $CrCl_3(NMe_3)_2$, $MeGeCl_3$, R_3SnCl_3 (R = Me, Ph), PCl_3 , $AsCl_3$, $SbCl_3$ e $GaCl_3$. Este procedimento é exemplificado na equação abaixo:

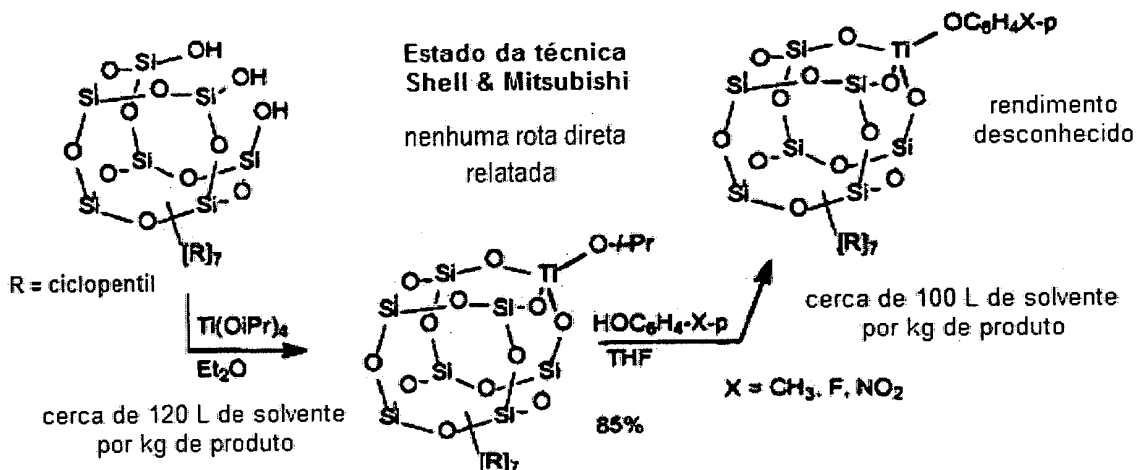


Uma desvantagem da maioria das rotas é que são necessárias quantidades relativamente grandes de solventes apróticos cuidadosamente secados. Na prática, os solventes adequados são: pentano, tolueno, THF, dietiléter e diclorometano. Uma outra desvantagem é que a reação procede com a formação concomitante de sais de amônio que devem ser removidos por uma etapa de filtração/extração que consome tempo.

Uma outra desvantagem das rotas previamente relatadas para compostos POSS-metal se refere ao fato de que eles são preparados a partir de uma solução altamente diluída. Como tal, Crocker (Patente US 5 750 741) e outros ensinam que concentrações convenientes estão na região de 0,01 a 0,1 M para $R_7Si_7O_9(OH)_3$ com R = ciclohexila e na região de 0,001 a 0,005 M com R = ciclopentila.

As rotas do estado da técnica para compostos POSS-titânio podem ser descritas no seguinte esquema que também mostra o uso de solventes

apróticos e alta diluição dos reagentes empregados



Há, portanto, a necessidade por um processo para produzir compostos POSS-metal que tenha menos etapas e seja mais quantitativo em seu rendimento.

5 O uso de compostos POSS-metal do estado da técnica para catalisar a reação de policondensação é deficiente. Como descrito na especificação, os tipos de compostos POSS do estado da técnica podem exibir atividade catalítica, mas eles produzem outras deficiências no polímero. Existe, portanto, a necessidade por catalisadores de policondensação que não amarelam indevidamente o polímero ou que se degradem em condições de polimerização.

10 O presente invento descreve um processo para a fabricação de um composto de POSS-metal compreendendo as etapas de reagir uma solução de $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ com pelo menos um alcóxido metálico e separar o produto de reação sólido da solução. O presente invento também descreve que R pode ser escolhido dentre o grupo de substituintes que torna $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ solúvel na solução. É adicionalmente descrito que R pode ser escolhido dentre o grupo que consiste de isobutila ($i\text{-C}_4\text{H}_9$) e fenila.

20 Também é descrito que a solução do processo compreende um solvente escolhido dentre o grupo de solventes polares próticos e polares apróticos. É adicionalmente descrito que o solvente pode ser escolhido dentre o grupo que consiste de etanol, isopropanol, acetona e acetonitrila.

Também é descrito que os alcóxidos de metal podem ser escolhidos dentre o grupo que consiste de $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ e $\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$, em que $i\text{-Pr}$ é isopropila.

25 O presente invento também descreve compostos químicos de fórmula $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiOH}$, $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Al}$, $(\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_{12})_2\text{Zn}_4\text{Me}_2$ e R é escolhido dentre o grupo que consiste de $i\text{-C}_4\text{H}_9$ e fenila.

O presente invento adicionalmente descreve uma composição polimérica de policondensação compreendendo um polímero de policondensação e pelo menos um composto metálico escolhido dentre o grupo que consiste de $R_7Si_7O_{12}Al$, $R_7Si_7O_{12}TiOH$, $(R_7Si_7O_{12})_2Zn_4Me_2$, $R_7Si_7O_{12}Zr(O-i-C_3H_7)$, e $R_7Si_7O_{12}Ge(O-i-C_3H_7)$, em que R é escolhido dentre o grupo que consiste de *i*-C₄H₉ e fenila.

É adicionalmente descrito que o polímero de policondensação seja um poliéster naftalato, um poliéster ftalato ou uma poliamida.

É adicionalmente descrito que a composição polimérica compreende adicionalmente um composto de zinco.

É descrito um processo para a polimerização por policondensação de um polímero de policondensação compreendendo as etapas de introduzir pelo menos um composto metálico escolhido dentre o grupo que consiste de $R_7Si_7O_{12}Al$, $R_7Si_7O_{12}TiOH$, $(R_7Si_7O_{12})_2Zn_4Me_2$, $R_7Si_7O_{12}Zr(O-i-C_3H_7)$, e $R_7Si_7O_{12}Ge(O-i-C_3H_7)$, em que R é escolhido dentre o grupo que consiste de *i*-C₄H₉ e fenila no polímero de policondensação e expor o polímero de policondensação a uma temperatura suficiente e pressão suficiente por um tempo suficiente para subir a viscosidade intrínseca 0,05 dL/g.

É adicionalmente descrito que o composto metálico do processo de policondensação pode ser escolhido dentre o grupo que consiste de $R_7Si_7O_{12}Al$, $R_7Si_7O_{12}TiOH$, $(R_7Si_7O_{12})_2Zn_4Me_2$, $R_7Si_7O_{12}Zr(O-i-C_3H_7)$, e $R_7Si_7O_{12}Ge(O-i-C_3H_7)$.

É adicionalmente descrito que o polímero de policondensação usado no processo de policondensação é escolhido dentre o grupo que consiste de poliésteres naftalato e ftalato, e uma poliamida.

É adicionalmente descrito que o processo de policondensação tem uma etapa em que um composto de zinco é introduzido no polímero de policondensação.

Foi descoberto que quando o substituinte R de vários reagentes silsesquioxano trisilanol (reagentes POSS) tendo a fórmula de $R_7Si_7O_9(OH)_3$ é apropriadamente variado, a solubilidade do reagente é bastante afetada. Por exemplo, quando R = isobutila ou fenila, os reagentes POSS exibem uma alta solubilidade (até 50% em peso em acetona e isopropanol) enquanto que o derivado POSS-metal não. Isto permite que o reagente POSS seja reagido com alcóxidos metálicos e o derivado POSS-metal resultante seja precipitado da solução. Foi adicionalmente descoberto que esta classe de derivados POSS-metal tem desempenho melhorado como catalisador de policondensação sobre outros derivados POSS-metal.

O processo de fabricação melhorado é baseado no uso de

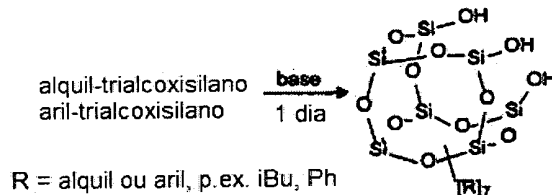
5 trisilanol da forma $R_7Si_7O_9(OH)_3$. Estes materiais de partida POSS-trisilanol estão disponíveis com um número limitado de grupos R. Historicamente, só eram conhecidas as cicloalquilas, i.e., ciclohexila, ciclopentila, cicloheptila. Estes compostos foram relatados como sendo solúveis em solventes apolares, p.ex. clorofórmio, hexano, tolueno e THF e foram relatados como sendo insolúveis em acetona, acetonitrila, isopropanol e álcool (solventes polares). Os POSS-trisilanóis comerciais são agora disponíveis tendo também isobutila, isooctila ou fenila como seu grupo R. O que foi descoberto é que as formas isobutila e fenila são altamente solúveis em solventes polares próticos e solventes polares apróticos tais como etanol, isopropanol, acetona e acetonitrila. Acredita-se que DMSO e NMP devem funcionar também.

10 Para um composto ser altamente solúvel no solvente ou na mistura solvente, que poderia ser uma mistura de solventes, o solvente deve ser capaz de conter pelo menos 50 g de composto dissolvido por 1000 g de solvente a 50°C. É mais preferível que o solvente seja capaz de conter pelo menos 100 g de composto dissolvido por 1000 g de solvente a 50°C. É ainda mais preferível que o solvente seja capaz de conter pelo menos 150 g de composto dissolvido por 1000 g de solvente a 50°C. Um outro solvente preferido é aquele que é capaz de conter pelo menos 200 g de composto dissolvido por 1000 g de solvente a 50°C. Como mostrado na seção experimental, os solventes capazes de conter pelo menos 300 g de composto dissolvido por 1000 g de solvente a 50°C são funcionais e também adequados.

15 O substituinte R do composto final também pode ser caracterizado como um R escolhido dentre o grupo consistindo de substituintes que permite pelo menos um solvente escolhido dentre o grupo que consiste de etanol, isopropanol, acetona, THF e acetonitrila a conter pelo menos 50 g de $R_7Si_7O_9(OH)_3$ por 1000 g do solvente a 50°C. Também é preferível que o substituinte R seja escolhido dentre o grupo consistindo de substituintes que permite pelo menos um solvente escolhido dentre o grupo que consiste de etanol, isopropanol, acetona, THF e acetonitrila a conter pelo menos 100 g de $R_7Si_7O_9(OH)_3$ por 1000 g do solvente a 50°C. É ainda mais preferível que o substituinte R seja escolhido dentre o grupo consistindo de substituintes que permite pelo menos um solvente escolhido dentre o grupo que consiste de etanol, isopropanol, acetona, THF e acetonitrila a conter pelo menos 150 g de $R_7Si_7O_9(OH)_3$ por 1000 g do solvente a 50°C. Também é preferível que o substituinte R seja escolhido dentre o grupo consistindo de substituintes que permite pelo menos um solvente escolhido dentre o grupo que consiste de etanol, isopropanol, acetona, THF e acetonitrila a conter pelo menos 200 g de $R_7Si_7O_9(OH)_3$ por 1000 g do solvente a 50°C. Também é preferível que o substituinte R seja escolhido dentre o grupo consistindo de substituintes que permite pelo menos um solvente escolhido dentre o grupo que consiste de etanol, isopropanol, acetona, THF e acetonitrila a conter pelo menos 250 g de $R_7Si_7O_9(OH)_3$ por

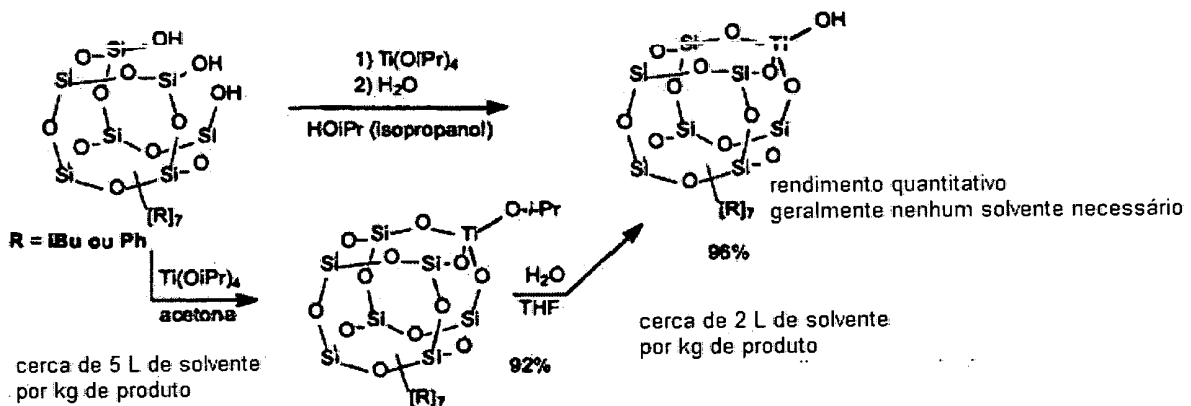
1000 g do solvente a 50°C. Também é adequado que o substituinte R seja escolhido dentre o grupo consistindo de substituintes que permite pelo menos um solvente escolhido dentre o grupo que consiste de etanol, isopropanol, acetona, THF e acetonitrila a conter pelo menos 300 g de $R_7Si_7O_9(OH)_3$ por 1000 g do solvente a 50°C.

5 A síntese de $(i-C_4H_9)_7Si_7O_9(OH)_3$ usado nas preparações seguintes é bem conhecida e é realizada por uma condensação hidrolítica de trialcoxissilanos catalisada por base. Os detalhes podem ser encontrados na patente US 6 972 312.



10 As rotas de fabricação usadas no presente invento para fazer os compostos metálicos são descritas abaixo e rotas de uma etapa e de duas etapas são ilustradas no seguinte esquema.

Uma vez que estas rotas são formas de realização, será óbvio para um técnico da área que são possíveis variações que ainda estão dentro do escopo do processo reivindicado.



15 Como pode ser prontamente visto, este rendimento é quantitativo e relativamente simples no processo.

Preparação de $(i-C_4H_9)_7Si_7O_{12}TiOH$ em um processo de duas etapas

20 Primeiro, foi preparado $(i-C_4H_9)_7Si_7O_{12}TiO-i-Pr$ pela adição de 372 g (1,31 mol) de $Ti(O-i-Pr)_4$ a uma solução aquecida (51°C) de 1,00 kg (1,26 mol) de $(i-C_4H_9)_7Si_7O_9(OH)_3$ dissolvida em 5,0 L de acetona por um período de aproximadamente 2 minutos. A reação observada foi levemente exotérmica e a precipitação do sólido ocorreu após de 3 a 15 minutos. A suspensão foi agitada por outras 2 horas e resfriada até aproximadamente 16°C. O sólido foi isolado por filtração e então

secado em vácuo a 50°C por 2 dias para produzir 1036 g (rendimento de 92%) de um produto com um ponto de fusão de 200°C que se acreditava ser $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiO-}i\text{-Pr}$ baseado em RMN ^1H , ^{13}C e solução ^{29}Si .

O $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiO-}i\text{-Pr}$ foi então hidrolisado para $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiOH}$ (rotulado como Ti POSS1) pela dissolução de 418 g (0,47 mol) do $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiO-}i\text{-Pr}$ em 1,1 L de THF contendo 16,8 mL (0,93 mol) de água e deixando ficar de um dia para o outro. Após a remoção do solvente em vácuo, o produto obtido foi um óleo incolor. A secagem adicional sob vácuo a 50°C por 24 h produziu o produto inodoro como um óleo viscoso que solidifica no curso de vários dias a 20°C (385 g, 0,45 mol, 96% de rendimento).

Preparação de $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiOH}$ em um processo de uma etapa

358 g (1,26 mol) de $\text{Ti(O-}i\text{-Pr)}_4$ foram adicionados a uma solução aquecida (51°C) de 1,00 kg (1,26 mol) de $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ dissolvido em 5,0 L de isopropanol por um período de aproximadamente 2 minutos. A reação observada foi levemente exotérmica e ocorreu turbidez após cerca de 10 minutos. A mistura de reação foi agitada por uma outra hora a aproximadamente 40°C seguida pela adição de 22,7 mL (1,26 mol) de água. A agitação a 40°C por 18 h produziu uma solução de produto levemente emulsificado. Após a remoção do solvente em vácuo, foi obtido um óleo incolor. A secagem adicional sob vácuo a 50°C por 24 h produziu um óleo viscoso inodoro que solidificou no curso de vários dias a 20°C (rendimento de 1075 g, rendimento de 100%).

Preparação de $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Al}$

O silsesquioxano-alumínio, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Al}$ (rotulado Al POSS1) foi preparado pela purificação e conversão de isopropóxido de alumínio em sua forma trimérica por destilação a 140°C, 1,0 mbar. A forma trimérica líquida é altamente solúvel em solventes orgânicos, diferentemente das formas tetramérica sólida ou poliméricas. O líquido foi armazenado sob argônio e solidificado lentamente.

129 g (0,63 mol) do isopropóxido de alumínio trimérico líquido foram adicionados a aproximadamente 53°C a uma solução de 500 g (0,63 mol) de $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ dissolvidos em 1,70 L de acetona. O silsesquioxano de alumínio, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Al}$, precipitou da solução amarela. O produto de reação foi separado do solvente por filtração após resfriamento da solução e precipitou a 15°C. Após lavagem com acetona (cerca de 300 mL), o sólido foi secado a 50°C em vácuo. O processo produziu 410 g (80%) de um produto tendo um ponto de fusão de 271 a 273°C.

Preparação de $((i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12})_2\text{Zn}_4\text{Me}_2$

O $((i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12})_2\text{Zn}_4\text{Me}_2$ (rotulado como Zn POSS1) foi preparado pela adição de Me_2Zn (2,0 M em tolueno, 50 mL, 100 mmol) a uma solução fria (-20°C) de $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ (40,0 g, 50 mmol) em tolueno (200 mL). A adição foi feita

lentamente de modo que o metano que evoluiu foi liberado suavemente. Para esta preparação, o tempo de adição foi de aproximadamente 10 minutos. A mistura de reação foi agitada a 50°C por 1 h, e concentrada até um terço de seu volume original. A mistura foi deixada a cristalizar a 7°C para produzir um composto silsesquioxano-metilzinco puro (34 g, 19 mmol, 73%). Um segundo lote foi obtido após a concentração do líquido mãe (6,0 g, 3,4 mmol, 13%); rendimento total: 86%. Ponto de fusão 200°C (decomposição, formação de gás, sem fusão real) e ainda sólido em grande parte a 300°C.

Preparação alternativa de $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiOH}$

Uma rota alternativa é a de reagir RSi(OR')_3 na presença de LiOH e TiCl_4 por um dia para um rendimento de aproximadamente 80% em peso. Uma suspensão de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (9,8 g, 0,23 mol) e $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si(OMe}_3)$ (54 g, 300 mmol) em EtOH (100 mL) e H_2O (3,0 mL, 0,16 mol) foi agitada de um dia para o outro a 65°C para produzir trisilanol $((i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3)$. Uma mistura de TiCl_4 (11 g, 57 mmol) em EtOH seco pre-resfriado (-20°C) (50 mL) foi preparada e a mistura POSS-lítio foi adicionada gota a gota para produzir uma reação exotérmica.

Após agitar por 5 minutos, foram adicionados hexano (100 mL) e então H_2O (100 mL). A camada orgânica foi separada da fase aquosa, que estava acídica.

A fase orgânica foi lavada duas vezes com H_2O (100 mL) e a camada aquosa foi descartada. A camada orgânica foi evaporada até secagem produzindo o catalisador de titânio como uma espuma amorfa (22 g, 60%), $\text{Mp} = 90\text{-}120^\circ\text{C}$. A síntese funciona igualmente bem com $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si(OEt}_3)$ provendo meios de recuperar todos os solventes na forma pura.

Os compostos POSS-metal feitos acima foram avaliados pela sua capacidade de serem catalisadores de policondensação nas reações de policondensação em fase fundida e sólida.

Uma classe de polímeros de policondensação adequada para uso destes materiais é a dos poliésteres ftalato. Um poliéster ftalato é um polímero de policondensação feito pela reação de pelo menos um ftalato com pelo menos um diol. Tipicamente, o ftalato de partida está na sua forma ácida, usualmente um ácido dicarboxílico. Entretanto, é bem conhecido o uso do derivado éster dimetila do ácido como material de partida. O termo derivado de um ácido significa que a porção poderia ser também derivada de um éster dimetila. Por exemplo, um polímero ftalato tendo 80% molar de suas unidades ácidas derivadas de ácido tereftálico significa que ele pode ter sido feito usando ácido tereftálico ou o éster dimetila do ácido tereftálico ou qualquer outro equivalente que colocaria a porção tereftalato na cadeia polimérica.

Os ftalatos bem conhecidos são o ácido tereftálico e seus derivados éster dimetila, ácido isoftálico e seus derivados éster dimetila, e ácido

ortoftálico e seus derivados éster dimetila. O poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) (feito de 1,3-propanodiol; também conhecido como PTT), poli(isoftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) e um polímero de tereftalato com aproximadamente 35% molar de seus dióis derivados de ciclohexanodimetanol e 65% molar de etilenoglicol (também conhecido como PETG, Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee) são exemplos de tais polímeros ftalato. Tipicamente, os polímeros ftalato serão copolímeros tendo múltiplos ftalatos e/ou dióis presentes. O poli(tereftalato de etileno) modificado com 3% molar de ácido isoftálico é um exemplo, como é o poli(tereftalato de etileno) modificado com dietilenoglicol, como é o poli(tereftalato de etileno) modificado com 3% molar de ácido isoftálico e dietileno glicol. O polímero ftalato também poderia conter porções naftalato. Um tereftalato 95% molar com 5% molar de 2,6-naftalato é um exemplo deste tipo de polímero naftalato.

Um polímero naftalato é um outro polímero de policondensação adequado feito pela reação de pelo menos um naftalato com pelo menos um diol. O naftalato de partida pode estar na sua forma ácida, usualmente um ácido dicarboxílico, ou na sua forma éster. O termo derivado de um ácido significa que a porção poderia ser também derivada de um éster dimetila. Por exemplo, um polímero naftalato tendo 80% molar de suas unidades ácidas derivadas de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico significa que ele pode ter sido feito usando ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico ou o éster dimetila do ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico ou qualquer outro equivalente que colocaria a porção naftalato na cadeia polimérica.

Os naftalatos bem conhecidos são o ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico e seu derivado éster dimetila e o ácido naftaleno-2,5-dicarboxílico e seu derivado éster dimetila. Poli(naftalato de trimetileno), poli(naftalato de butileno), poli(naftalato de etileno) são exemplos de tais polímeros naftalato. Os polímeros naftalato incluem copolímeros tendo presentes múltiplos naftalatos, ftalatos e/ou dióis. O poli(naftalato de etileno) modificado com 3% molar de tereftalato é um exemplo, como é o poli(naftalato de etileno) modificado com dietilenoglicol, como é o poli(naftalato de etileno) modificado com 3% molar de tereftalato e dietilenoglicol.

O termo polímero cristalizável significa que o polímero, tal como o poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) e poli(naftalato de etileno), pode se tornar semicristalino, por exemplo, através de orientação, também conhecida como cristalinidade induzida por tensão ou cristalinidade induzida por calor. É bem sabido que nenhum plástico é completamente cristalino e que as formas cristalinas são mais precisamente descritas como semicristalinas. O termo semicristalino é bem conhecido e serve para descrever um polímero que exhibe padrões de raios-X que têm características agudas de regiões cristalinas e características difusas de regiões amorfas. Também é bem sabido do estado da técnica que o estado semicristalino deve ser distinto dos

estados cristalino puro e amorfo. É geralmente aceito que para manter o polímero cristalizável, o teor de comonômero é usualmente mantido abaixo de cerca de 15 a 20% molar. Entretanto, nem todos os polímeros se comportam desta maneira. Por exemplo, PEI, ou poli(isoftalato de etileno) 100% é um polímero não cristalizável.

5 Os polímeros e copolímeros de poliéster podem ser preparados, por exemplo, por polimerização em fase fundida envolvendo a reação de um diol com um ácido dicarboxílico, ou seu diéster correspondente. Os vários copolímeros resultantes do uso de múltiplos dióis e diácidos também podem ser usados. Os polímeros contendo unidades de repetição de uma única composição química são homopolímeros. 10 Os polímeros com duas ou mais unidades de repetição quimicamente diferentes na mesma macromolécula são denominados copolímeros. A diversidade das unidades de repetição depende do número de tipos diferentes de monômeros presentes na reação de polimerização inicial. No caso de poliésteres, os copolímeros incluem reagir um ou mais dióis com um diácido ou múltiplos diácidos, e são algumas vezes chamados de 15 terpolímeros.

A viscosidade intrínseca do polímero de policondensação poliéster é contemplada estando na faixa de aproximadamente 0,2 e aproximadamente 1,2 dL/g. Por exemplo, pode-se fazer um poliéster formador de filme de pelo menos 0,45 dL/g, uma I.V. de alimentação intermediária de 0,49 a 0,59 dL/g, mais preferencialmente 20 de 0,52 a 0,56 dL/g. Pode-se também fazer uma resina de garrafa de poliéster de I.V. de alimentação variando de 0,59 a 0,69 dL/g, mais preferencialmente de 0,61 a 0,64 dL/g, com uma I.V. típica de garrafas variando de 0,72 a 0,84 dL/g, mais preferencialmente de 0,74 a 0,82 dL/g. Para bandejas de embalagem, a I.V. típica varia de 0,85 a 1,02 dL/g, mais preferencialmente de 0,89 a 0,95 dL/g. Nota-se que enquanto a I.V. medida de um 25 polímero é um único valor, aquele valor representa o composto de vários comprimentos de cadeia molecular. O aumento típico de I.V. durante o processamento térmico é de pelo menos 0,1 dL/g, mas pode ser tão alto como 0,2 dL/g ou ainda tão alto como 0,4 dL/g. Deve ser notado que não há uma regra fácil e rápida sobre quando parar a policondensação em fundido e iniciar a policondensação em fase sólida. Tipicamente, a 30 policondensação em fundido parará em algum ponto na faixa de 0,45 dL/g a 0,65 dL/g. A policondensação em fase sólida ocorre na presença de uma força de acionamento tal como um gás inerte ou vácuo numa faixa de temperatura por um tempo suficiente para elevar a viscosidade intrínseca em pelo menos 0,03 dL/g, com a maioria dos processos elevando a viscosidade intrínseca em pelo menos 0,05 dL/g.

35 Outros polímeros de policondensação podem ser o produto de reação de ácidos dicarboxílicos ou ésteres com di-álcoois, dióis ou anidridos. Os ácidos dicarboxílicos incluem aqueles compreendendo de cerca de 4 a cerca de 40 átomos de carbono. Os ácidos dicarboxílicos específicos incluem, mas não se limitam a,

ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilenodioxidiacético, ácido 1,2-fenilenodioxidiacético, ácido 1,4-fenilenodioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, e similares. Os ésteres específicos incluem, mas não se limitam a, ésteres ftálicos e diésteres naftálicos.

Estes ácidos ou ésteres podem ser reagidos com um diol alifático tendo preferencialmente de cerca de 2 a cerca de 24 átomos de carbono, um diol cicloalifático tendo de cerca de 7 a cerca de 24 átomos de carbono, um diol aromático tendo de cerca de 6 a cerca de 24 átomos de carbono, ou um éter glicol tendo de 4 a 24 átomos de carbono. Os dióis adequados incluem, mas não se limitam a, etilenoglicol, 1,4-butanodiol, trimetilenoglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenoglicol, resorcinol, 1,3-propanodiol e hidroquinona.

Um poliéster útil é um poliéster cristalizável com mais de 85% de suas unidades ácidas sendo derivadas de ácido tereftálico. É geralmente aceito que poliésteres com mais de 15% de modificação por comonômero são difíceis de cristalizar. Entretanto, este invento inclui poliésteres que cristalizariam e têm mais de 15% de teor de comonômero.

Os comonômeros polifuncionais, tais como os anidridos (também conhecidos como agentes de ramificação), também podem ser usados, tipicamente em quantidades de cerca de 0,01 a 3% molar. Os comonômeros adequados incluem, mas não se limitam a, anidrido trimelítico, trimetilolpropano, dianidrido piromelítico (PMDA) e pentaeritritol. Os poliácidos formadores de poliésteres ou polióis também podem ser usados. Misturas de poliésteres e copoliésteres também podem ser úteis no presente invento.

Um poliéster cristalizável adequado é o poli(tereftalato de etileno) (PET) ou um copolímero modificado com um sulfoisofalato de metal formado a partir do diéster ou ácido dicarboxílico do sulfoisofalato de metal na reação aproximadamente estequiométrica 1:1 de ácidos, ou seus diésteres, com etilenoglicol. Exemplos de metal são lítio, sódio e zinco.

Os copolímeros também são adequados. Os copolímeros e terpolímeros específicos de interesse são poliésteres cristalizáveis modificados com sulfoisofalato de lítio em combinações de ácido isoftálico ou seu diéster, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico ou seu diéster, e/ou ciclohexano-dimetanol. Os níveis ótimos de sulfoisofalato de lítio estão dentro da faixa de 0,1 a 2,0% molar com base na porção ácido.

A reação de esterificação ou policondensação dos ácidos carboxílicos ou ésteres com glicol tipicamente freqüentemente ocorre na presença de um

catalisador. Para fazer a composição copolimérica reivindicada, adiciona-se os compostos metálicos descritos acima em qualquer um dos lugares em que hoje os catalisadores são adicionados. O técnico da área não está limitado a estes pontos de adição uma vez que outros novos pontos poderiam ser estabelecidos através da
5 experimentação de rotina. Poderia ser no início da transesterificação ou esterificação, antes da policondensação, durante a policondensação ou só antes da peletização quando o composto metálico deve ser usado para catalisar só a reação de policondensação em fase sólida.

Um outro polímero de policondensação preferido é o
10 poli(tereftalato de trimetileno) (PTT). Ele pode ser preparado, por exemplo, pela reação de 1,3-propanodiol com pelo menos um diácido aromático ou seu éster alquila. Os diácidos e ésteres alquila preferidos incluem ácido tereftálico (TPA) ou tereftalato de dimetila (DMT). Conseqüentemente, o PTT compreende preferencialmente pelo menos cerca de 80% molar de TPA ou DMT. Outros dióis que podem ser copolimerizados em tal
15 poliéster incluem, por exemplo, etilenoglicol, dietilenoglicol, 1,4-ciclohexano-dimetanol e 1,4-butanodiol. Em adição ao agente redutor de tensão interfacial tal como o ácido sulfoisoftálico, outros ácidos aromáticos e alifáticos que podem ser usados simultaneamente para fazer um copolímero incluem, por exemplo, ácido isoftálico e ácido sebácico.

Os polímeros de policondensação do presente invento
20 também podem conter pequenas quantidades de compostos de fósforo, tais como fosfatos, e outros compostos tais como um composto de cobalto, que tende a conferir uma tonalidade azul. Pequenas quantidades de outros polímeros tais como poliolefinas podem ser toleradas na matriz contínua.

Após ser completada a polimerização em fase fundida, o
25 polímero é formado em um artigo tal como um filme, um artigo injetado ou fiado e cortado em pedaços menores, tais como péletes. O polímero é usualmente então cristalizado e submetido a uma etapa de polimerização em fase sólida (estado sólido) (SSP) para alcançar a viscosidade intrínseca necessária para fabricar certos artigos tais como
30 garrafas. A cristalização e polimerização podem ser realizadas num reator tambor secador em um sistema do tipo lote. A polimerização em fase sólida pode continuar no mesmo tambor secador em que o polímero é submetido a alto-vácuo para extrair os subprodutos de reação.

Alternativamente, a cristalização e polimerização podem ser
35 realizadas em um processo contínuo de polimerização no estado sólido pelo quê o polímero flui de um recipiente para outro após seu tratamento predeterminado em cada recipiente. As condições de cristalização são relativas às tendências de cristalização e adesão do polímero. Entretanto, temperaturas preferíveis são de cerca de 100 a cerca de

235°C. No caso de poliésteres cristalizáveis, as condições de polimerização em fase sólida são geralmente 10°C abaixo do ponto de fusão do polímero. No caso de poliésteres não cristalizáveis, a temperatura de polimerização em fase sólida é geralmente de cerca de 10°C abaixo da temperatura em que o polímero começa a aderir a ele mesmo. Enquanto as temperaturas tradicionais de polimerização em fase sólida para polímeros cristalizáveis variam de cerca de 200 a cerca de 232°C, muitas operações são de cerca de 215 a cerca de 232°C. Os técnicos da área perceberão que a temperatura ótima de polimerização em fase sólida é específica do polímero e depende do tipo e quantidade de copolímeros no produto. Entretanto, a determinação das condições ótimas de polimerização em fase sólida é freqüentemente feita na indústria e pode ser facilmente feita sem experimentação exagerada.

A polimerização em fase sólida pode ser executada por um tempo suficiente para elevar a viscosidade intrínseca até o nível desejado, que dependerá da aplicação. Para uma aplicação típica de garrafa, a viscosidade intrínseca (I.V.) preferida é de cerca de 0,65 a cerca de 1,0 dL/g, como determinado pelo método descrito na seção de métodos. O tempo necessário para atingir esta I.V. varia de cerca de 8 a cerca de 21 horas.

As poliamidas são um outro tipo de polímero de policondensação que poderia se beneficiar dos compostos metálicos do presente invento. Estas poliamidas podem ser descritas como compreendendo a unidade de repetição ácido aminocapróico e/ou A-D, em que A é o resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol dicarboxílico ou ácido naftalenodicarboxílico, ou uma mistura deles, e em que D é um resíduo de uma diamina compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura deles.

Estas poliamidas podem variar em peso molecular ponderal médio de 2000 a 60000 medido por titulação de grupo terminal. Estas poliamidas também podem ser descritas como produto de reação de ácido amino capróico com ele mesmo e/ou o produto de reação de um resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol dicarboxílico ou ácido naftalenodicarboxílico, ou uma mistura deles, com um resíduo de uma diamina compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura deles.

Os técnicos da área reconhecerão que muitas das combinações são poliamidas bem conhecidas disponíveis no mercado. O produto de reação dos resíduos de ácido sebáico com hexametileno diamina é nylon 610 e o

produto de reação dos resíduos de ácido adípico e hexametileno diamina é nylon 66. O nylon 612 é um outro nylon que se beneficia do presente invento. O nylon 6 é um tipo especial de poliamida que é feito pela abertura de caprolactama e então polimerização do ácido amino-capróico resultante que tem uma fórmula $H_2N-(CH_2)_5-COOH$. Uma poliamida útil é o produto da reação dos resíduos de ácido adípico e de m-xilileno diamina, conhecido como poli(m-xilileno adipamida).

Enquanto as reações de policondensação usadas para avaliar o efeito catalítico destes novos compostos metálicos são feitas em lote, acredita-se que estes compostos metálicos sejam adequados para catalisar a reação feita de forma contínua. A reação de policondensação de poliéster fundido usada para avaliar o efeito catalítico foi conduzida como segue.

1000 g de ácido tereftálico (PTA ou TPA) e 485,68 g de etilenoglicol (EG) (razão molar de 1:1,13) foram carregados num reator de aço inoxidável de 2 L e a temperatura foi elevada até cerca de 200°C dentro de 15 minutos. A válvula do reator foi então fechada e a temperatura foi aumentada para cerca de 240°C dentro de 60 minutos e a pressão desenvolvida foi de cerca de 8 bars. O reator foi ligado a uma coluna de separação que permitiria a remoção da água. A coluna operou a aproximadamente 120°C. A esterificação foi completada após aproximadamente 2 horas. Após a esterificação, a pressão foi reduzida para a pressão atmosférica em curtos intervalos. A água foi coletada no receptor a partir da coluna com o grau desejado de conversão atingido 20 minutos sob pressão atmosférica e aproximadamente 260°C. O catalisador experimental foi dissolvido ou suspenso em 30 g de etilenoglicol e adicionado ao reator. A quantidade e o tipo de cada catalisador são listados na Tabela 1. A pre-policondensação foi executada por 20 minutos sob vácuo de 5 mbar e temperatura de 270°C. Após isso, a temperatura foi elevada até 275 (temperatura da coluna de 220°C) e a policondensação foi executada sob vácuo de 10^{-2} mbar. A reação continuou até que o torque atingiu uma constante de 15 Nm. A I.V. medida mostrou uma I.V. muito consistente com o tempo sendo a principal variável dependente.

O polímero resultante foi medido para viscosidade intrínseca (I.V., dL/g) pela dissolução de 1 g de polímero em 100 mL de uma mistura 1:1 de fenol:1,1,2,2-tetracloroetano. A I.V. foi então medida usando um viscosímetro Schott Ubbelohde la a 20°C. A viscosidade relativa pôde então ser convertida diretamente usando a equação de Huggins.

$$| IV = [-1 + (1 + 4k'\eta_{spec})]0,5/2k'c |$$

em que $\eta_{spec} = \eta_{rel} - 1$, usando a constante $k' = 0,5$ como encontrado em Frind, H.; *Faserforsch. Textiltechn.*, 5, 296 (1954), e em que c é a concentração do polímero no solvente em gramas de polímero por 100 mL de solvente.

A cor foi medida no espaço de cor CIELAB.

A polimerização em fase sólida foi realizada em um tubo de polimerização no estado sólido com dimensões de 30 mm de diâmetro interno x 220 mm de altura. O tubo foi imerso em óleo de aquecimento com nitrogênio fluindo primeiro através do óleo de aquecimento e então para dentro do fundo do tubo. O tubo foi montado com uma frita que suporta o polímero e dispersa igualmente o nitrogênio aquecido. O reator e o nitrogênio foram pré-aquecidos ajustando o óleo de aquecimento a 177°C. 100 g (aproximadamente 130 mL) de polímero foram adicionados ao reator e deixados a secar e cristalizar a 177°C por uma hora com um fluxo de N₂ a 7,6 L/min.

Após uma hora de exposição, o polímero foi removido do reator o mais rápido possível. O polímero voltou ao reator o mais rápido possível e a temperatura foi elevada até 210°C. O polímero foi reaquecido até a temperatura de reação desejada por um período de aproximadamente dez minutos. Neste ponto, uma amostra de 10 mL foi retirada e designada com o tempo = 0 h. Amostras adicionais foram tomadas durante o ciclo.

Os resultados são apresentados na Tabela 1. Eles demonstram comportamento catalítico extraordinário e sinergia de catalisadores, em particular a sinergia do (*i*-C₄H₉)₇Si₇O₁₂TiOH com o íon de zinco, esteja o íon de zinco na forma POSS ou como um óxido.

TABELA 1

Conc. [mol-ppm]	Catalisador		Nrel [η_{rel}]	I.V. [η] [dL/g]	Cor			Tempo de reação [H:min]	SSP [Δ i.V./h]
	ppm de metal	Tipo			L	A (-)	b		
100	136	Zn Poss1	1,88	0,71	68	5,15	5,77	2:09	0,021
50	12,46	Ti Poss1	1,86	0,69	62	6,21	11,48	1:41	0,034
30	7,47	Ti Poss1	1,87	0,70	68	6,46	9,87	2:23	0,030
50	68	Zn Poss1	1,90	0,72	68	5,78	6,86	4:37	0,010
50	12,46	Ti Poss1	1,87	0,70	69	6,93	12,7	1:53	0,041
300	190	Sb(Ac) ₃	1,88	0,71	67	4,7	4,44	2:08	0,027
30 / 50	7,47 / 68	Ti Poss1 / Zn Poss1	1,86	0,69	63	6,06	8,84	1:12	0,032
30 / 30	7,47 / 41	Ti Poss1 / Zn Poss1	1,87	0,70	69	6,43	9,56	1:28	0,043
30 / 100	7,47 / 136	Ti Poss1 / Zn Poss1	1,85	0,69	69	6,06	8,39	1:02	0,036
15 / 100	7,47 / 136	Ti Poss1 / Zn Poss1	1,84	0,68	70	5,68	6,42	1:14	0,030
15 / 100	3,7 / 136	Ti(gly) ₂ /	1,87	0,70	70	5,69	7,40	1:52	0,017

		Zn Poss1							
30	7,5	Ti(gly) ₂	1,90	0,72	66	5,37	7,99	3:12	0,016
400	136	ZnO	1,90	0,72	69	6,35	9,87	3:27	0,014
15 / 400	3,7 / 136	Ti(gly) ₂ / ZnO	1,89	0,71	68	5,77	8,00	2:26	0,021
15 / 400	3,7 / 136	Ti Poss1 / ZnO	1,89	0,71	64	5,44	7,41	1:21	0,030

Os compostos POSS-metal do estado da técnica foram da mesma forma avaliados por sua capacidade de atuar como catalisadores de policondensação. O grupo OH em $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiOH}$ foi substituído com um grupo alcóxido (No. 7 e 8 da Tabela 2) ou um grupo fenolato como ensinado no estado da técnica (No. 10, 11 e 9 da Tabela 2). A inadequação para um catalisador de polimerização do estado da técnica foi demonstrada pelo aquecimento das amostras (No. 1, 9, 10, 11 da Tabela 2) sob vácuo a 220°C. O $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{TiOH}$ permaneceu um líquido incolor estável enquanto os outros todos degradaram para amarelo ou decomuseram.

TABELA 2 - Visão geral de catalisadores POSS-Ti, -Zr e -Ge

No.	Nome	R	R'	M	M (%p)	Mw	Mp (°C)
1	isobutil titânio hidroxi POSS (Ti POSS1)	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	OH	Ti	5,61	853,29	~40
2	ciclopentil titânio hidroxi POSS	$c\text{-C}_5\text{H}_9$	OH	Ti	5,11	937,36	275
3	ciclohexil titânio hidroxi POSS	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	OH	Ti	4,62	1035,55	304
4	isobutil zircônio hidroxi POSS ^a	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	OH	Zr	9,40	970,75	vidro
5	isobutil germânio hidroxi POSS	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	OH	Ge	8,27	878,00	152
6	isobutil titânio isopropoxi POSS	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	O- $i\text{-C}_3\text{H}_7$	Ti	5,35	895,37	200
7	ciclopentil titânio isopropoxi POSS	$c\text{-C}_5\text{H}_9$	O- $i\text{-C}_3\text{H}_7$	Ti	4,89	979,44	>310
8	ciclohexil titânio isopropoxi POSS	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	O- $i\text{-C}_3\text{H}_7$	Ti	4,44	1077,63	>310
9	ciclopentil titânio 4-metilfenolato POSS	$c\text{-C}_5\text{H}_9$	OC ₆ H ₄ CH ₃ -4	Ti	4,66	1027,49	230-233 decompõe
10	ciclopentil titânio 4-fluorofenolato POSS	$c\text{-C}_5\text{H}_9$	OC ₆ H ₄ F-4	Ti	4,64	1031,45	240-241 decompõe

11	ciclopentil titânio 4-nitrofenolato POSS	c-C ₅ H ₉	OC ₆ H ₄ NO ₂ -4	Ti	4,52	1058,46	218-225 decompõe
12	isobutil zircônio n-butoxi POSS ^a	i-C ₄ H ₉	O-n-C ₄ H ₉	Zr	8,88	1026,86	200 ^b
13	isobutil germânio isopropoxi POSS	i-C ₄ H ₉	O-i-C ₃ H ₇	Ge	7,89	920,08	262

As amostras de POSS do estado da técnica também foram avaliadas por seu comportamento catalítico. Nos. 7 e 8 produziram um PET com cor inaceitável. Nos. 9, 10 e 11 proveram um PET fundido com uma cor aceitável, mas sofrem das questões de decomposição mencionadas anteriormente.

5 Os compostos de Nos. 2 e 5 podem ser feitos de forma similar ao Ti-POSS1. Entretanto, a síntese do composto 2, que é derivado de um ciclopentil trisilanol POSS, requer grandes quantidades de solvente. As atividades para a reação de policondensação são Ge ~ Ti > Zr. Ambos Ge e Zr produzem um PET incolor. Para o Zr, pode haver uma sinergia em combinação com Zn ou Al. Não houve sinergia observada para o Ge.

10

Reivindicações

1. "Composição polimérica de policondensação", **caracterizada** pelo fato de compreender um polímero de policondensação e pelo menos um composto metálico escolhido dentre o grupo que consiste de $R_7Si_7O_{12}Al$, $R_7Si_7O_{12}TiOH$, $(R_7Si_7O_{12})_2Zn_4Me_2$, $R_7Si_7O_{12}Zr(O-i-C_3H_7)$, e $R_7Si_7O_{12}Ge(O-i-C_3H_7)$, em que R é escolhido dentre o grupo que consiste de $(i-C_4H_9)$ e fenil que permitem que pelo menos um solvente escolhido dentre o grupo que consiste de etanol, isopropanol, acetona, THF e acetonitrila contenham pelo menos 50 g de $R_7Si_7O_9(OH)_3$ por 1000 g do solvente a 50°C.
2. "Composição", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato do composto metálico ser $R_7Si_7O_{12}Al$.
3. "Composição", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato do composto metálico ser $R_7Si_7O_{12}TiOH$.
4. "Composição", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato do composto metálico ser $(R_7Si_7O_{12})_2Zn_4Me_2$.
5. "Composição", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato do composto metálico ser $R_7Si_7O_{12}Zr(O-i-C_3H_7)$.
6. "Composição", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato do composto metálico ser $R_7Si_7O_{12}Ge(O-i-C_3H_7)$.
7. "Composição", de acordo com as reivindicações de 1 a 6, **caracterizada** pelo fato que o polímero de policondensação é um poliéster naftalato ou poliéster ftalato.
8. "Composição", de acordo com as reivindicações de 1 a 6, **caracterizada** pelo fato que o polímero de policondensação é uma poliamida.
9. "Composição", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que dita composição compreende adicionalmente um composto de zinco.
10. "Composição", de acordo com a reivindicação 9, **caracterizada** pelo fato que o polímero de policondensação é um poliéster naftalato ou poliéster ftalato.
11. "Processo para a polimerização de policondensação de um polímero de policondensação", **caracterizado** pelo fato de compreender as etapas de
 - introduzir no polímero de policondensação pelo menos um composto metálico escolhido dentre o grupo que consiste de $R_7Si_7O_{12}Al$, $R_7Si_7O_{12}TiOH$, $(R_7Si_7O_{12})_2Zn_4Me_2$, $R_7Si_7O_{12}Zr(O-i-C_3H_7)$, e $R_7Si_7O_{12}Ge(O-i-C_3H_7)$, em que R é escolhido dentre o grupo que consiste de $(i-C_4H_9)$ e fenil que permitem que pelo menos um solvente escolhido dentre o grupo que consiste de etanol, isopropanol, acetona, THF e acetonitrila contenham pelo menos 50 g de $R_7Si_7O_9(OH)_3$ por 1000 g

Resumo

Compostos POSS-metal para a fabricação de polímeros de policondensação.

5 O presente invento descreve o uso de silsesquioxanos de metal derivados do produto de reação de silsesquioxano trisilanóis de fórmula $R_7Si_7O_9(OH)_3$, em que R pode ser isobutila ou fenila, com um alcóxido de metal para a catálise de polímeros de policondensação, tais como poli(tereftalato de etileno).