



P - 31.169

Pos. VGF 1234 Span

322305 322305

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 27 de Enero de 1.966, con el núm. 322.305

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AG., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLI(TEREFALATO DE ETILENO)"

=====

El invento se refiere a la fabricación de politereftalato de etileno en presencia de catalizadores metálicos ó ácidos.

5                    Según es conocido, en la fabricación de politereftalato de etileno se procede transesterificando en una primera etapa de reacción el éster dimetílico del ácido tereftálico a alta temperatura con etilenglicol y policondensando subsiguientemente el éster diglicólico del ácido tereftálico resultante en una segunda etapa de reacción a temperatura

10                    nuevamente aumentada y bajo presión disminuída. Ambas reac-



ciones pueden ser influenciadas catalíticamente, y ya se han propuesto las más diversas sustancias como agentes para la aceleración de las reacciones de transesterificación o de policondensación.

5                   La búsqueda de un acelerador de transesterificación apropiado condujo ya a encontrar catalizadores muy satisfactorios, entre los cuales los compuestos de zinc, tales como por ejemplo el acetato de zinc, son especialmente activos. Sin embargo los catalizadores de policondensación ya conocidos desde hace tiempo no son suficientes todavía para todas  
10 las exigencias. La más usual es hoy día la utilización de trióxido de antimonio. Esta sustancia tiene sin embargo la desventaja de que en la mezcla de reacción no se muestra como estable sino que se transforma en antimonio metálico con coloración de gris de la masa de polímeros. Pero la coloración del polímero es indeseable. Por otra parte la tendencia a la descomposición de trióxido de antimonio conduce a una disminución de la actividad catalítica, por cuya causa se está obligado a emplear cantidades de catalizador relativamente  
15 grandes. Ya que sin embargo una separación de las sustancias catalizadoras o de sus productos de descomposición desde el politereftalato de etileno, según es conocido, es difícil y costosa y en los procedimientos usuales de producción no tiene lugar una separación por lavado, los restos del  
20 catalizador están presentes todavía en el material polímero de los productos de configuración e influyen grandemente sobre su calidad. Cuando menos sustancia catalizadora sea precisa por esta razón para la fabricación de politereftalato de etileno, tanto menor cantidad de restos de catalizador,  
25 que influyen sobre la calidad del polímero, permanecen en él.  
30

322305

11 MAR



Al invento corresponde con ello el objeto de encontrar un catalizador de policondensación que sea especialmente activo, de manera que sean posibles muy bajas cantidades de adición.

5 Se ha encontrado ahora que evitando las desventajas indicadas se puede lograr un politereftalato de etileno de excelente calidad si para la fabricación del politereftalato de etileno por transesterificación del tereftalato de dimetilo con etilenglicol y subsiguiente policondensación, se utiliza como catalizador de policondensación volframato de  
10 cobalto en cantidades de 0,0005 a 0,1% en peso, referidas al tereftalato de dimetilo empleado.

De una manera sorprendente se mostró que la reacción de policondensación transcurre esencialmente más rápida en presencia del catalizador según el invento que con  
15 trióxido de antimonio y que la cantidad de catalizador necesario para lograr este resultado constituye menos de la mitad de la cantidad precisa con el trióxido de antimonio. Una nueva ventaja del procedimiento según el invento consiste en que el tono azul de la sustancia catalizadora contrarresta  
20 el amarilleado del polímero que aparece en determinada extensión en la policondensación del politereftalato de etileno, lo cual actúa especialmente, en la utilización de la sustancia de poliéster para la fabricación de hilos textiles, de manera muy favorable. Fenómenos de descomposición tales como los que se pueden observar con el trióxido de antimonio,  
25 durante la policondensación, no aparecen con el wolframato de cobalto. Además es posible, en la fabricación del poliéster, contentarse sin un catalizador para la transesterificación, ya que el wolframato de cobalto hace posible acelerar  
30 también ésta catalíticamente.



Especialmente apropiado es el catalizador según el invento para la fabricación de politereftalato de etileno con una viscosidad relativa por encima de 1,7, que encuentra con preferencia utilización en la fabricación de hilos técnicos y de cordoncillos de neumáticos. En presencia del catalizador según el invento la policondensación puede ser hecha proseguir sin dificultades hasta que el material polímero tenga una viscosidad en función de por encima de 20.000 poises, lo que con los catalizadores hasta ahora conocidos es posible solo con grandes dificultades. También es sobresaliente la alta estabilidad al calor de politereftalato de etileno fabricado según el procedimiento de acuerdo con el invento, que en contraposición con el politereftalato de etileno policondensado con trióxido de antimonio experimenta un considerable aumento.

Tal como se hizo resaltar ya, el acetato de zinc es especialmente activo como catalizador de transesterificación. Una desventaja digna de mención de este compuesto consiste sin embargo en que influye muy desfavorablemente sobre la estabilidad térmica del poliéster, con lo que se restringen la calidad y las posibilidades de utilización del politereftalato de etileno. En la utilización de wolframato de cobalto como catalizador de policondensación el zinc es inactivado sin embargo claramente de forma especialmente activa, ya que con acetato de zinc como catalizador de transesterificación y con wolframato de cobalto como catalizador de policondensación, el politereftalato de etileno preparado muestra a diferencia de un poliéster preparado con utilización de acetato de zinc y trióxido de antimonio como catalizador de policondensación, una termoestabilidad esencialmente



11 MAR

322305

aumentada.

5 Todos los valores indicados dentro del marco del invento para la viscosidad en solución, designada frecuentemente también como viscosidad relativa, del politereftalato de etileno, fueron medidos a 25°C con soluciones al 1% en m-cresol del polímero. Los valores de viscosidad en fundido indicados para el politereftalato de etileno fueron averiguados por medición del tiempo de paso del policondensado fundido a 280°C a través de un tubo de vidrio de 2 mm de diámetro.

10 El catalizador utilizado según el invento puede ser empleado con sustancia exenta de agua o que contiene agua. Resulta por ejemplo como precipitado azul cuando se reúnen una solución acuosa de acetato de cobalto y una solución de wolframato de sodio. Según el invento se añade el catalizador  
15 en cantidades de 0,0005 a 0,1% en peso, referidas al tereftalato de dimetilo empleado en la transesterificación antes o al comienzo de la reacción de policondensación. Para evitar acciones recíprocas entre el catalizador según el invento y los catalizadores de transesterificación, el catalizador no  
20 se debe añadir a la mezcla de reacción juntamente con los catalizadores de transesterificación. Se ha establecido como considerablemente más favorable añadir separadamente uno después de otro los catalizadores de transesterificación y de policondensación.

25 Los siguientes ejemplos deben explicar aún más el procedimiento según el invento;



100 g de tereftalato de dimetilo fueron transesterificados en un matraz de vidrio con adición de 100 g de etilenglicol y de 0,01% en peso de acetato de zinc. El matraz estaba provisto con agitador y columna de cuerpos de relleno. La transesterificación tuvo lugar con separación por destilación del alcohol metílico a temperaturas interiores entre 165° y 210°C, dentro de un espacio de tiempo de aproximadamente 90 minutos. Antes del comienzo de la policondensación tuvo lugar, por mezclado íntimo de la masa de reacción, la adición de 0,01% en peso de wolframato de cobalto. La masa de reacción fue llevada a un autoclave de vidrio de laboratorio que estaba provisto con agitador y con caldeo de horno asociado. A una temperatura de caldeo de 280-285°C se separó por destilación durante los siguientes 30 minutos el glicol liberado. Seguidamente el autoclave fué puesto en vacío y después de 20 minutos alcanzó un vacío de aproximadamente 1 torr. Después de los siguientes 10 minutos había un vacío de aproximadamente 0,15 torr. 76 minutos después del comienzo del programa de vacío la policondensación concluyó. El polímero resultante poseía una viscosidad en solución de 1,53 y era totalmente incoloro al observar por transparencia una capa fundida de 5 cm de espesor. Pudo ser configurado en hilos que también eran totalmente incoloros y que por lo demás mostraban las buenas propiedades textiles conocidas de los hilos de politereftalato de etileno.

3.22305

EJEMPLO 2:



5 100 g de tereftalato de dimetilo fueron transesterificados con 100 g de etilenglicol en un matraz de vidrio con adición de 0,015% en peso de acetato de zinc tal como se describe en el ejemplo 1.

10 Al ester diglicólico del ácido tereftálico resultante se añadieron 0,0125% en peso de wolframato de cobalto. Después del transporte a un autoclave de vidrio se llevó la temperatura a 280°C y después de retirar el glicol se estableció el vacío. Después de 30 minutos había un vacío de 0,2 torr. 110 minutos después del comienzo del programa de vacío se finalizó la policondensación. El politereftalato de etileno resultante poseía una viscosidad en fundido de 26.000 poises.

15

EJEMPLO 3

20 500 kg. de tereftalato de dimetilo fueron transesterificados con 500 kg de etilenglicol con adición de 150 ppm de acetato de zinc en un recipiente de VA, que estaba equipado con agitador y columna de cuerpos de relleno, en un espacio de 150 minutos a una temperatura de 150 a 215°C. Al producto de transesterificación se añadieron 75 ppm de wolframato de cobalto y se aumentó la temperatura a 240°C, para separar el glicol en exceso. Después de transportar a un autoclave con agitador de VA se estableció el vacío hasta que se alcanzó un vacío de 0,2 torr. Después de 173 minutos de tiempo de policondensación durante los cuales se elevó

25



la temperatura hasta 290°C, se retiró un politereftalato de etileno de una viscosidad relativa de 1,75 en forma de banda continua, se llevó a forma de granulado y se configuró en hilos según el proceso de hilatura en fusión, cuyos hilos estirados hasta un alargamiento a la rotura de 13-14% mostraron un título de aproximadamente 1.000 deniers. Estos hilos fueron sometidos durante 16 horas a una temperatura de 205°C y después de 3, 6, 9 y 16 horas se compararon la resistencia y el alargamiento a la rotura, todavía existentes, porcentualmente con los valores originalmente existentes. De igual manera hilos de politereftalato de etileno del mismo título fueron sometidos simultáneamente al ensayo de calentamiento cuyo material de hilos había sido fabricado en presencia de 0,020% en peso de acetato de manganeso y 0,025% en peso de trióxido de antimonio con un tiempo de policondensación necesario esencialmente más largo, y mostró aproximadamente la misma viscosidad en solución. La tabla siguiente muestra los resultados del ensayo de calentamiento.

Ensayo de calentamiento a 205°C

	<u>3</u> <u>horas</u>	<u>6</u> <u>horas</u>	<u>9</u> <u>horas</u>	<u>16</u> <u>horas</u>
20				
	Catalizador $\text{CoWO}_4$			
	resistencia residual	83%	75%	69%
	alargamiento residual	91%	92%	90%
	Catalizador $\text{Sb}_2\text{O}_3$			
25	resistencia residual	74%	65%	61%
	Alargamiento residual	83%	80%	76%

322305

11



5 La tabla muestra claramente la superioridad del procedimiento según el invento (la resistencia residual y el alargamiento residual expresan el porcentaje de resistencia o de alargamiento que han quedado de los datos originalmente presentes, después del tratamiento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 11 de Febrero de 1.965, bajo el número V 27.755 IVd/39c, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento para la fabricación de poli(tereftalato de etileno) por transesterificación de tereftalato de dimetilo con etilenglicol y subsiguiente policondensación, en presencia de catalizadores, caracterizado porque como catalizador de policondensación se utiliza wolframato de cobalto en cantidades de 0,0005 a 0,1% en peso con relación al tereftalato de dimetilo empleado.

20

2.- Un procedimiento para la obtención de un poli(tereftalato de etileno).

322305



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 11 MAR 1906  
P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder  
*Arta*

ACV  
*311 21*