



P-31.170

Pos. VGF 1235 Span

322306

322306

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 1966, con el número 322.306

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 FABRICACION DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)".

---

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

5                   Según es conocido, en la fabricación de politereftalato de etileno se procede transesterificando en una primera e tapa de reacción el éster dimetílico del ácido tereftálico a alta temperatura con etilenglicol y policondensado subsiguientemente el éster diglicólico del ácido tereftálico resultante en una segunda etapa de reacción a temperatura nuevamente aumentada y bajo presión disminuida. Ambas reacciones pueden

10

322306

12 MAR



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 busca 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 acetado 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 mas 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 sinó que se transforma en antimonio metálico con coloración de gris de la masa de polímero. Pero la colaboración 15 del polímero es indeseable. Por otra parte la tendencia a la descomposición del trióxido de antimonio conduce a una disminución de la actividad catalítica., por cuya causa se - está obligado a emplear cantidades de catalizador relativamente grandes. Ya que sin embargo una separación de las sustancias de catalizador o de sus productos de descomposición des 20 de el politereftalato de etileno, según es conocido, es difi cil y costosa y en los procedimientos usuales de producción no tiene lugar una separación por lavado, los restos del catalizador están presentes todavía en el material polímero de 25 los productos de configuración e influyen grandemente sobre sus propiedades cualitativas. Cuando menos sustancia de cata lizador sea precisa por esta razón para la fabricación de po litereftalato de etileno, tanto menos cantidad de restos de catalizador, que influyen sobre la calidad del polímero, per 30 manecen en él. Al invento corresponde con ello el objeto de

322306

12M



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 llegar a 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 ácido wolframato fosfórico en cantidades de 0,0005 a 0,1% en peso, referidas al tereftalato de dimetilo empleado.

10 De forma sorprendente se mostró que la reacción de policondensación en presencia del catalizador según el invento transcurre esencialmente más rápida que con trióxido de antimonio y que la cantidad de catalizador necesaria para alcanzar este resultado constituye menos de la mitad de la cantidad necesaria con el trióxido de antimonio. Los fenómenos de descomposición que se pueden observar durante la policondensación con el trióxido de antimonio, no aparecen.

15 El catalizador según el invento es especialmente apropiado para la fabricación de politereftalato de etileno con una viscosidad relativa por encima de 1,7, que encuentra utilización preferentemente en la fabricación de hilos técnicos y de cordoncillos de neumático. En presencia del catalizador según el invento la policondensación puede avanzar sin dificultades hasta que el material polímero muestre una viscosidad en fusión por encima de 20.000 poises, lo que con los catalizadores hasta ahora conocidos es posible solamente con grandes dificultades. Además, es sobresaliente la elevada estabilidad al calor del politereftalato de etileno fabricado

322306

121



según el procedimiento de acuerdo con el invento, que en con-  
traposición con el politereftalato de etileno policondensado  
con trióxido de antimonio experimenta un considerable aumen-  
to.

5           Tal como ya se hizo resaltar, el acetato de zinc es es-  
pecialmente activo como catalizador de transesterificación.  
Sin embargo una desventaja digna de mención de este compues-  
to consiste en que influye muy desfavorablemente sobre la --  
termoestabilidad del poliester, con lo que se restringen la  
10           calidad y las posibilidades de utilización del politereftala-  
to de etileno. En la utilización de ácido wolframatofosfóri-  
co como catalizador de policondensación, el zinc es inactiva-  
do sin embargo evidentemente de manera especialmente activa,  
ya que el politereftalato de etileno fabricado con acetato -  
15           de zinc como catalizador de transesterificación y con el ca-  
talizador de policondensación de acuerdo con el invento, ---  
muestra a diferencia de un poliester fabricado con utiliza--  
ción de acetato de zinc y trióxido de antimonio como catali-  
zador de policondensación, una termoestabilidad esencialmen-  
20           te aumentada.

          Todos los valores indicados dentro del marco del inven-  
to para la viscosidad en solución, designada frecuentemente  
también como viscosidad relativa, del politereftalato de eti-  
leno fueron calculados o medidos en soluciones al 1% del po-  
25           límico en m-cresol a 25°C. Los valores de viscosidad en fun-  
sión indicados para el politereftalato de etileno fueron de-  
terminados midiendo el tiempo de paso del policondensado fun-  
dido a 280°C a través de un tubo de vidrio de 2 mm de diáme-  
tro.

30           El ácido wolframatofosfórico utilizado según el inven-

322306

12 MA



to como catalizador de policondensación está caracterizado -  
en la bibliografía técnica con la fórmula  $H_3 P(W_3O_{10})_4$  . --  
Puede contener diversas cantidades de agua de cristalización.  
Entre otros se conocen un 5-hidrato y un 29-hidrato. Según -  
5 el invento se añade el catalizador 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 tran-  
10 sesterificación, el catalizador no se debe añadir a la mez--  
cla de reacción juntamente con los catalizadores de transe-  
terificación. Se ha establecido como considerablemente más -  
favorable añadir los catalizadores de transesterificación y  
de policondensación separados uno detrás de otro.

15 El siguiente ejemplo debe explicar más aún el procedi-  
miento según el invento.

Ejemplo:

1.000 gramos de tereftalato de dimetilo y 1.000 gramos  
de etilenglicol fueron fundidos en un recipiente de acero --  
20 inoxidable de 3 litros de capacidad que estaba provisto de -  
una columna de cuerpos de relleno bajo atmósfera de nitróge-  
no y se añadió como catalizador 0,015% en peso de acetato de  
zinc, referido al tereftalato de dimetilo. La temperatura --  
fue aumentada en un espacio de 120 minutos desde 165°C hasta  
25 210°C. Durante ese tiempo se desarrolló la reacción de transe-  
sterificación y el metanol liberado se separó por destilación  
del espacio de reacción a través de la columna de cuerpos de  
relleno.

El producto de reacción después de completarse la reac-  
30 ción de transesterificación fue dejado en un autoclave de ace

322306

12



ro inoxidable calentado con Diphyl con 5 litros de capacidad,  
que como equipo de agitación poseía un agitador de rastrillo  
y que estaba provisto de un puente de destilación. Se añadie  
ron a la mezcla 0,01% en peso de ácido wolframatofosfórico,  
5 a una temperatura del Diphyl de 280°C dentro de los siguien-  
tes 30 minutos, se retiró el glicol en exceso y seguidamente  
se puso el autoclave en vacío. Después de 20 minutos se al--  
canzó un vacío de 1 torr. Durante el subsiguiente tiempo de  
condensación restante se disminuyó la presión hasta 0,10 ---  
10 torr. Después de 2 horas y 15 minutos de tiempo total de con-  
densación, la masa fundida de polímero resultante fue condu-  
cida bajo presión de nitrógeno en forma de una banda contí--  
nua a una tina llena con agua, allí fue solidificada, recogi-  
da en la devanadora o bobina y subsiguientemente granulada.  
15 El politereftalato de etileno obtenido poseía una viscosidad  
en solución de 1,88 y se pudo configurar en hilos técnicos -  
de alta calidad.

La presente solicitud que corresponde a la presentada -  
en la República Federal Alemana con fecha 11 de Febrero de -  
20 1965 bajo el número 27.754 IVd/39c, se acoge a los benefi---  
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-  
dustrial.

N O T A

25 Los puntos de invención propio y nueva que se presen--  
tan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente  
de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la fabricación de poli(teref-  
talato de etileno) por transesterificación de tereftalato de  
dimetilo con etilenglicol y subsiguiente policondensación, -  
30 en presencia de catalizadores, caracterizado porque como ca-

322306



talizador de policondensación se utiliza ácido wolframatofos  
fórico en cantidades de 0,0005 a 0,1% en peso, referidas al  
tereftalato de dimetilo empleado.

5

2.- Un procedimiento para la fabricación de poli(teref-  
talato de etileno).

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

La presente Memoria consta de siete hojas escritas a -  
máquina por una sola cara.

10

Madrid,

P.A.

12 MAR 1900

Alberto de Ezabur.  
Por Poder.

MLG.

1. 24