



330670

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ALGEMENE KUNSTZIJDE UNIE N.V., entidad holandesa,
establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda. por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIOXIDO DE GERMANIO
AMORFO"

El invento se refiere a un procedimiento para la pre-
paracion de dióxido de germanio amorfo.

5 Es conocido (por ejemplo a partir de la memoria de pa-
tente española N° 309.322) que el dióxido de germanio amorfo es
un catalizador de policondensación particularmente apropiado
en la preparación de poli (tereftalato de etileno).

10 El dióxido de germanio amorfo ha sido preparado hasta
ahora a partir de dióxido de germanio cristalino. Fundiendo el
dióxido de germanio cristalino y enfriando rápidamente la masa
fundida obtenida se obtiene una masa vitrea, que consiste en



dióxido de germanio amorfo. Este método de preparar dióxido de germanio amorfo presenta muy grandes problemas técnicos, ya que la fusión debe tener lugar a temperaturas por encima de 1150°C. A dichas temperaturas el dióxido de germanio fundido es extremadamente agresivo, y por ello la fusión puede tener lugar solo en crisoles de platino; pero incluso estos crisoles son fuertemente atacados y frecuentemente no pueden ser utilizados para esta finalidad más de dos veces. Otro inconveniente de este método conocido es que el producto amorfo vítreo debe ser molido hasta el tamaño de partículas requerido.

Se ha encontrado ahora que es posible obtener dióxido de germanio en una forma amorfa sin que se utilice el procedimiento de fusión antes mencionado.

Esto es posible de acuerdo con el invento haciendo que el dióxido de germanio precipite en un medio acuoso en condiciones tales que el pH de este medio no descienda por debajo de 5 y que el pH final sea menor que 9, después de lo cual el precipitado formado es separado del líquido.

Además, por medio de este procedimiento el dióxido de germanio amorfo es obtenido en una forma finamente dividida.

Debe observarse que por dióxido de germanio amorfo se entiende aquí en todos los casos el dióxido de germanio que, por examen en rayos X, prueba no ser cristalino.

Con el procedimiento de acuerdo con el invento se debe asegurar que el pH del medio no descienda por debajo de 5, ya que en este caso se podría formar dióxido de germanio hexagonal o tetragonal. Para estar bastante dentro de los límites de seguridad a este respecto se prefiere ase-



gurar que el pH no descienda por debajo de 6.

Por otra parte, se debe evitar que la mezcla final contenga germanatos, que se pueden formar si el pH final es mayor que 9. Para estar también dentro de los límites de seguridad a este respecto, se prefiere asegurar que el pH final sea menor que 8.

El procedimiento de acuerdo con el invento se puede llevar a cabo de diversas maneras.

Ya que en la purificación de germanio, se obtiene frecuentemente tetracloruro de germanio como un producto intermedio, el procedimiento de acuerdo con el invento parte preferiblemente de este compuesto. Dicho procedimiento está caracterizado porque el tetracloruro de germanio es añadido, con agitación, a una cantidad de un líquido alcalino que contiene agua tal que el pH de la mezcla final esté entre 5 y 9.

En general, como una solución acuosa alcalina se utilizará una solución en agua pura de un compuesto alcalino. El compuesto alcalino puede ser un hidróxido, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio, o una sal de una base fuerte y un ácido débil, tal como carbonato de sodio. O bien se pueden utilizar bases orgánicas o hidróxido de amonio.

Por razones de economía se prefiere utilizar una solución acuosa de hidróxido de sodio.

Con este procedimiento se deberá asegurar desde luego que el valor de pH no resulte localmente demasiado bajo, ya que entonces se puede formar dióxido de germanio cristalino.

Otra manera muy atractiva de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con el invento consiste en que el procedimiento parte del dióxido de germanio hexagonal o te-



tragonal comercialmente disponible. Esta realización preferida del procedimiento está caracterizado porque un dióxido de germanio cristalino es disuelto en un líquido alcalino, después de lo cual a la solución obtenida es añadida, con
5 agitación, una cantidad tal de un ácido que el valor de pH del líquido esté dentro del margen entre 5 y 9, como resultado de lo cual precipita dióxido de germanio amorfo.

El dióxido de germanio amorfo preparado de acuerdo con el invento es muy apropiado para su utilización como
10 catalizador en la preparación de poli (tereftalato de etileno) y los procedimientos en los que se utiliza este compuesto forman parte del invento, igual que la fabricación a partir del poli (tereftalato de etileno) así preparado, de artículos configurados tales como hilos, fibras y películas,
15 así como los artículos configurados obtenidos.

El invento será ilustrado aún más por medio de unos pocos ejemplos.

EJEMPLO I.- El tetracloruro de germanio es añadido lentamente a una solución vigorosamente agitada de 10 partes en peso de hidróxido de sodio en 90 partes en peso de
20 agua. El pH del líquido es medido de manera continua y cuando ha alcanzado un valor de 8, no se añade más tetracloruro de germanio. El precipitado formado es separado por filtración, es lavado con agua de pH = 8, y es secado. El polvo
25 blanco obtenida consiste en dióxido de germanio puro, el cual, por examen en rayos X, prueba no contener material cristalino. El polvo se disuelve inmediatamente en etilen glicol moderadamente caliente o templado. Puede ser utilizado con excelentes resultados como un catalizador en la preparación
30 de poli (tereftalato de etileno).

26 AGO



EJEMPLO II. Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo I, excepto que se añade tetracloruro de germanio hasta que el pH tenga un valor de 6. El producto obtenido tiene las mismas propiedades que el obtenido de acuerdo con el Ejemplo I.

5

Si se añade algo más de tetracloruro de germanio, de manera que el pH descienda a un valor de 4, el producto obtenido prueba, por examen en rayos X, consistir en cristales hexagonales, y no es soluble en etilén glicol a ebullición.

10

EJEMPLO III.— 12,5 partes en peso de dióxido de germanio hexagonal son disueltas, con agitación y calentamiento a 100°C, en 87,5 partes en peso de una solución acuosa al 10% en peso de hidróxido de sodio.

15

La solución es dejada enfriar a 20°C, después de lo cual se añade lentamente ácido clorhídrico diluido, gota a gota con agitación, hasta que el pH tiene un valor de 6. Subsiguientemente, el precipitado formado es separado por centrifugación, es lavado con agua de pH = 7, y es secado en vacío a 45°C. El polvo obtenido consiste en dióxido de germanio amorfo. Se disuelve inmediatamente en etilén glicol templado o moderadamente caliente.

20

Si se añade algo más de ácido clorhídrico, de manera que el pH de la mezcla descienda hasta un valor de 4, se obtiene un polvo que consiste en dióxido de germanio hexagonal y permanece insoluble en etilén glicol incluso durante ebullición prolongada.

25

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda 28 de Agosto de 1.965, bajo el número 65-11264 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Esta-

30



N O T A

5 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:

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de dióxido de germanio amorfo, caracterizado porque el dióxido de germanio es hecho precipitar en un medio acuoso bajo condiciones tales que el pH de este medio no descienda por debajo de 5 y el pH final sea menor que 9, después de lo cual el precipitado formado es separado del líquido.

15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se asegura que el pH no descienda por debajo de un valor de 6.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el valor de pH final es menor que 8.

20 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque a un líquido alcalino que contiene agua se añade, con agitación, tetracloruro de germanio en una cantidad tal que el pH de la mezcla final esté entre 5 y 9.

25 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el dióxido de germanio cristalino es disuelto en un líquido alcalino, después de lo cual a la solución obtenida es añadida, con agitación, una cantidad tal de un ácido que el pH esté dentro del margen entre 5 y 9.

26 AGO



6^a.-- Un procedimiento para la preparación de dióxido de germanio amorfo.

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

5 La presente Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 AGO 1956

P.A.

Alberto de Elizabeta
Por Fianza

MPU/