

346905

P.- 36.529

File 3307

**Memoria descriptiva**



**para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años**

**a nombre de FMC CORPORATION**

**entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana**

**con domicilio en 1105 Coleman Avenue, San José, California,  
Estados Unidos de América,**

**por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLITEREFTALATO DE  
ETILENO" (Clase Internacional C08g)**

- 8 NOV



Este invento se refiere a un método para preparar politereftalato de etileno.

Es conocido que se pueden preparar poliésteres lineales a partir de ésteres de un ácido dicarboxílico y un diol por utilización de un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa de este procedimiento, un éster de un ácido dicarboxílico, tal como tereftalato de dimetilo, y un diol, tal como etilen glicol, son sometidos a una reacción de transesterificación en la presencia de un catalizador de transesterificación para formar el correspondiente tereftalato de diglicol. En la segunda etapa, el tereftalato de diglicol resultante es policondensado para formar una resina de poliéster. Cuando el tereftalato de dimetilo es el éster de ácido dicarboxílico que se utiliza y el glicol utilizado es etilenglicol, el producto o prepolímero, polímero previo, de la reacción de transesterificación está compuesto principalmente por tereftalato de bis-2-hidroxietilo.

Se han sugerido hasta ahora muchos metales y compuestos metálicos para ser utilizados como catalizadores de transesterificación y de policondensación en la preparación de poliésteres. Sin embargo, por un estudio de la técnica anterior del ramo, es bastante evidente que es imposible predecir que cualquier metal o compuesto metálico catalice la reacción de transesterificación o de policondensación, y si es así, las características de la resina producida: Con el fin de que una resina de poliéster sea satisfactoria para utilización comercial, es esencial que la resina de poliéster tenga un punto de fusión apropiadamente alto, un bajo contenido de car-



5                   boxilo, un alto peso molecular (indicado por la viscosi-  
dad intrínseca) y buen color. El color de la resina es  
particularmente crítico o decisivo si la resina se ha de  
utilizar para preparar películas y fibras. Algunos cata-  
lizadores de polimerización sugeridos por la técnica ante-  
rior del ramo, aunque son bastante eficaces para activar  
la policondensación de los prepolímeros de poliéster, son  
notablemente molestos por el hecho de que tienden a pro-  
ducir una descoloración de los productos de resina de  
10                   poliéster. Por ejemplo, el trióxido de antimonio, aunque  
es un catalizador de policondensación eficaz, tiende a  
formar resinas de poliéster que tienen visiblemente un co-  
lor blanco verdoso. En general, los catalizadores de tran-  
sesterificación que son conocidos y utilizados no presen-  
15                   tan problemas de descoloración. Un producto de reacción de  
resina de poliéster, que exhibe un color blanco lechoso  
o un color casi blanco, indica que dicho producto de re-  
sina es apropiado para producir películas y fibras que  
tienen un color comercialmente aceptable o carecen del  
20                   mismo. Fibras de poliéster aceptables usualmente aparecen  
de color blanco, mientras que las películas serán prácti-  
camente incoloras.

                  Es un objeto de este invento llevar a cabo una  
reacción de transesterificación entre etilén glicol y  
25                   tereftalato de dimetilo en la presencia de un catalizador  
de transesterificación para formar un prepolímero de poli-  
éster, y después policondensar el prepolímero de poliéster  
resultante en la presencia de un catalizador de policonden-  
sación mejorado, para formar una resina de poliéster que  
30                   tiene un color apropiado para la producción comercial de



fibras y películas.

El presente invento comprende un método para preparar poliésteres lineales muy poliméricos o de muy alto peso molecular en los que el tereftalato de dimetilo es hecho reaccionar con etilen glicol en la presencia de un catalizador de intercambio de éster para formar un prepolímero de poliéster, y en que el prepolímero de poliéster resultante es policondensador, que está caracterizado por llevar a cabo la policondensación del prepolímero de poliéster en la presencia de una cantidad catalítica de una sal metálica apropiada de ácido etileno-diamino-tetraacético.

Aunque el presente método no ha de estar limitado a ninguna sal, a ningún grupo de sales, o a ningún grado de sustitución por carboxilo particulares apropiados, las sales preferidas son las formadas con metales seleccionados del grupo que consiste en hierro y metales de los grupos IA, IIB y IVA de la Tabla periódica (véase Merck Index, Sexta Edición, Tapa Frontal Interior) en que al menos dos de los átomos de hidrógeno de los grupos carboxilo de la molécula de ácido etilendiamino-tetraacético han sido reemplazados por dichos metales. Por ejemplo, entre los catalizadores de policondensación que se pueden utilizar de acuerdo con el presente invento se encuentra el etileno-diamino-tetraacetato de dilitio, el etileno-diamino-tetraacetato de disodio y plomo, el etileno-diamino-tetraacetato de disodio y zinc, y el etileno-diamino-tetraacetato monoferroso, o mezclas de los mismos.

La preparación de poliésteres por la reacción de transesterificación se lleva a cabo generalmente con



una proporción molar de glicol, tal como etilén glicol, a un tereftalato de dialcoholo, tal como tereftalato de dimetilo, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 15:1, respectivamente, pero preferiblemente entre aproximadamente 1,2:1 y aproximadamente 2,6:1. La reacción de transesterificación se lleva a cabo generalmente a la presión atmosférica en una atmósfera inerte tal como de nitrógeno, inicialmente a un margen de temperaturas entre aproximadamente 125°C y aproximadamente 250°C, pero preferiblemente entre aproximadamente 150°C y 200°C en la presencia de un catalizador de transesterificación. Durante la primera etapa de esta reacción, se desprende alcohol metílico y es eliminado de forma continua por destilación. Después de un periodo de reacción de aproximadamente 1 a 2 horas, la temperatura de la mezcla de reacción es aumentada o elevada desde aproximadamente 220°C hasta aproximadamente 300°C durante aproximadamente 1 a 3 horas, con el fin de completar la reacción, para formar el prepolímero de poliéster deseado y separar por destilación cualquier cantidad en exceso de glicol.

Cualquier catalizador apropiado conocido de transesterificación o de intercambio de éster, por ejemplo hidruro de litio o acetato de zinc, puede ser utilizado para catalizar la presente reacción de transesterificación. Generalmente, el catalizador de transesterificación se utiliza en concentraciones entre aproximadamente 0,01% y aproximadamente 0,20%, basado en el peso del tereftalato de dialcoholo que se utiliza en la mezcla de reacción inicial.

La etapa de policondensación del presente in-



5        vento se efectúa añadiendo una sal metálica apropiada de  
ácido etilenodiaminotetraacético, tal como se define an-  
teriormente, a un prepolímero de poliéster o tereftalato  
de bis-2-hidroxietilo si se prepara politereftalato de  
10        etileno, y calentando la mezcla de los mismos bajo presión  
reducida dentro del margen entre aproximadamente 0,05 mm.  
y 20 mm. de mercurio, mientras se agita a una temperatura  
entre aproximadamente 260°C y aproximadamente 325°C duran-  
te 2 a 4 horas. De acuerdo con el presente invento, los  
15        catalizadores de policondensación en cuestión son emplea-  
dos en cantidades que oscilan entre aproximadamente 0,01  
y aproximadamente 0,2%, basado en el peso del prepolímero  
de poliéster que ha de ser policondensado. Usualmente, se  
ha encontrado que se prefiere en la mayor parte de los ca-  
20        sos una cantidad entre aproximadamente 0,02% y aproxima-  
damente 0,1% del catalizador de policondensación en cuestión.  
También se pueden utilizar en la reacción de policondensa-  
ción en cuestión concentraciones mayores o menores de los  
presentes catalizadores de policondensación. Sin embargo,  
cuando se utilizan concentraciones menores de las anterio-  
res, la eficacia se reduce generalmente, mientras que si  
se utilizan concentraciones mayores que éstas, no se obtie-  
ne generalmente ninguna mejora adicional en el presente  
método o en el producto deseado.

25        Los siguientes ejemplos de varias realizaciones  
preferidas servirán adicionalmente para ilustrar el pre-  
sente invento. Todas las partes están en peso, salvo que  
se indique lo contrario.

30        Ejemplo I.— Una mezcla que comprende 600 g. de  
tereftalato de dimetilo, 396 ml. de etilén glicol y 0,24 g.



de hidruro de litio, fué cargada en un recipiente de reacción equipado con una entrada para nitrógeno, medios de caldeo y medios de agitación. La mezcla de reacción fué agitada y calentada a la presión atmosférica a 198°C bajo protección de nitrógeno. La mezcla de reacción fué mantenida a aproximadamente 198°C durante aproximadamente dos horas, durante cuyo tiempo se separó por destilación el subproducto de alcohol metílico. Entonces se dejó elevar hasta 230°C la temperatura de la mezcla de reacción durante un periodo de aproximadamente una hora para separar por destilación cualquier cantidad remanente de subproducto de alcohol metílico y etilén glicol, y formar un prepolímero de poliéster. El producto prepolímero fué dejado enfriar bajo una atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo II.- 50 g. del producto prepolímero del ejemplo I fueron mezclados con 0,02 g. de etilenodiaminotetraacetato de dilítio y fueron colocados en un recipiente de reacción. El producto de reacción fué calentado hasta aproximadamente 280°C bajo presión reducida de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,01 mm. de mercurio, mientras estaba bajo agitación, durante aproximadamente 3 horas para llevar a cabo la policondensación del prepolímero de poliéster y la formación de un producto de resina de poliéster. El producto de resina resultante tenía una viscosidad intrínseca de 0,58, un valor de contenido de carboxilo de 9,3 miliequivalentes/kg y un punto de fusión de aproximadamente 262°C. El producto de resina de poliéster era de color blanco lechoso.

Ejemplo III.- 50 g. del producto prepolímero del Ejemplo I fueron mezclados con 0,02 g. de etilenodia-



8

minotetraacetato de disodio y plomo, y fueron colocados en un recipiente de reacción. El producto de reacción fué calentado hasta aproximadamente 280°C bajo presión reducida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,01 mm. de mercurio, mientras estaba bajo agitación, durante aproximadamente 3 horas, para llevar a cabo la policondensación del prepolímero de poliéster y la formación de un producto de resina de poliéster. El producto de resina de poliéster resultante tenía una viscosidad intrínseca de 0,62, un valor de contenido de carboxilo de 10,2 miliequivalentes/kg y un punto de fusión de aproximadamente 261°C. El producto de resina de poliéster era de color blanco lechoso.

Ejemplo IV.- 50 g. del producto prepolímero del ejemplo I fueron mezclados con 0,02 g. de etilenodiaminotetraacetato de disodio y zinc, y fueron colocados en un recipiente de reacción. El producto de reacción fué calentado hasta aproximadamente 280°C bajo presión reducida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,01 mm. de mercurio, mientras estaba bajo agitación, durante aproximadamente 3 horas para llevar a cabo la policondensación del prepolímero de poliéster y la formación de un producto de resina de poliéster. El producto de resina de poliéster resultante tenía una viscosidad intrínseca de 0,58, un valor de contenido de carboxilo de 10,9 miliequivalentes/kg. y un punto de fusión de aproximadamente 265°C. El producto de resina era de color blanco lechoso.

Ejemplo V.- 50 g. del producto prepolímero del Ejemplo I fueron mezclados con 0,02 g. de etilendiaminotetraacetato monoferrroso y fueron colocados en un



8 NOV.

recipiente de reacción. El producto de reacción fué calentado hasta aproximadamente 280°C bajo presión reducida, entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,01 mm. de mercurio, mientras se estaba bajo agitación, durante aproximadamente 3 horas para llevar a cabo la policondensación del prepolímero de poliéster y la formación de un producto de resina de poliéster. El producto de poliéster resultante tenía una viscosidad intrínseca de 0,60, un valor de contenido de carboxilo de 11,4 miliequivalentes/kg y un punto de fusión de aproximadamente 263°C. El producto de resina obtenido tenía un color blanco lechoso.

Las viscosidades intrínsecas de los productos de resina de poliéster de los ejemplos anteriores fueron medidas en una solución de 60% de fenol y 40% de tetracloroetano, en peso/peso, a 30°C.

Los valores de contenido de carboxilo de los productos de resina de los ejemplos anteriores están basados en equivalentes por millón de gramos de resina, determinado por procedimientos convencionales de laboratorio.

Los productos de resina obtenidos en los ejemplos anteriores tenían apropiadamente altos pesos moleculares, bajo valores de contenido de carboxilo, altos puntos de fusión y especialmente buen color, indicando que dichos productos de resina pueden ser utilizados en la fabricación de películas, filamentos y fibras que tengan propiedades aceptables para utilización comercial.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 28 de Febrero de 1.967, bajo el N° 619.184, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

2.11.1967



N O T A

---

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

10 1.- Un procedimiento para preparar politerefta-  
lato de etileno en el que el tereftalato de dimetilo es  
hecho reaccionar con etilén glicol en la presencia de un  
catalizador de intercambio de éster para formar un prepo-  
límico de poliéster, y el prepolímico de poliéster resul-  
tante es policondensado, caracterizado porque la policon-  
densación del prepolímico de poliéster se lleva a cabo en  
15 la presencia de una sal metálica apropiada de ácido eti-  
leno-diamino-tetraacético.

20 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la sal está presente en una cantidad en-  
tre aproximadamente 0,01% y aproximadamente 0,2%, basado  
en el peso del prepolímico de poliéster.

25 3.- El procedimiento de las reivindicaciones 1  
ó 2, caracterizado porque las sales se forman con meta-  
les seleccionados del grupo que consiste en hierro y me-  
tales de los grupos IA, IIB, y IVA de la Tabla Periódica.

4.- El procedimiento de la reivindicación 3, ca-  
racterizado porque la sal es etileno-diamino-tetraacetato  
de dilitio.

30 5.- El procedimiento de la reivindicación 3, ca-  
racterizado porque la sal es etileno-diamino-tetraacetato  
de disodio y plomo.

8 NOV. 1967



6.- El procedimiento de la reivindicación 3, caracterizado porque la sal es etileno-diamino-tetraacetato de disodio y zinc.

5

7.- El procedimiento de la reivindicación 3, caracterizado porque la sal es etileno-diamino-tetraacetato monoferroso.

8.- Un procedimiento para preparar politereftalato de etileno.

10

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

La presente memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 NOV. 1967

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

2.11.1967  
MCC.