

353474

Fw 5369



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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente
en Frankfurt (Main) (Republica Federal Alemana) por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIESTERES LINEA-
LES"

Memoria Descriptiva

Los poliésteres lineales apropiados para la pro-
ducción de hilos, fibras, y películas, así como masas de
materiales sintéticos en general, se obtienen casi siem-
pre mediante la reacción entre ésteres de ácidos dicar-
boxílicos y dioles, y policondensación a continuación



de los bisdiolésteres formados. Materiales de partida preferentes, son el éster dimetilico del ácido tereftálico y el glicol etilénico o el 1,4-dimetilolciclohexano.

10 Tanto la transesterificación como la policondensación, discurren únicamente en presencia de determinados catalizadores de manera suficientemente completa y a una velocidad aprovechable para la aplicación técnica. Es corriente utilizar una combinación de dos o más catalizadores, puesto que algunos catalizadores aceleran preferentemente la transesterificación, mientras que otros aceleran
15 la policondensación. Tales catalizadores han sido dados a conocer en un gran número. Como catalizadores de la transesterificación son apropiados, por ejemplo, los óxidos, sales o compuestos orgánicos de los metales calcio, mangnesio, cinc
20 cadmio, manganeso y cobalto. También pueden ser utilizados los metales como tales. La policondensación, en cadmio, se cataliza preferentemente con ayuda de compuestos del plomo del titanio, y en especial, del antimonio. Por lo general se suelen agregar, por lo tanto, dos veces catalizadores
25 a la mezcla de la reacción, casi siempre antes y después de la transesterificación.

La calidad de los productos obtenidos depende de manera decisiva de la clase de los catalizadores empleados. Frecuentemente se obtienen productos grises o más o
30 menos coloreados de amarillo. Es sabido que pueden obtener-



se poliésteres prácticamente incoloros de un alto grado de
blancura, que son de un gran interés técnico, empleando co-
mo catalizadores de la policondensación germanio elemental,
así como compuestos de germanio, tales como, por ejemplo,
35 óxidos y alcóxidos de germanio, así como tetracloruro de ger-
manio. También ha sido propuesta ya la utilización de fos-
fito de germanio (II) en calidad de catalizador de la poli-
condensación. Ahora bien, todos estos compuestos de germa-
nio tienen que ser aplicados siempre en combinación con ca-
40 talizadores usuales de la transesterificación, tales como,
por ejemplo, acetato de calcio, de cinc o de manganeso.

Hace ya bastante tiempo que en la técnica se pre-
tende emplear catalizadores que aceleran, tanto la transe-
sterificación, como también la policondensación. Ahora bien
45 los ensayos correspondientes han tenido hasta ahora poco
éxito, ya que, o bien la calidad de los poliésteres obteni-
dos no era satisfactoria, o bien era demasiado pequeña la
actividad de los catalizadores. Así, por ejemplo, se obtie-
nen condensados de color amarillento al emplearse óxido de
50 plomo y tetrabutiltitanato como catalizadores para la tran-
sesterificación y la policondensación. Catalizadores selec-
tivos para la policondensación, tales como el trióxido de
antimonio, el dióxido de germanio o los alcóxidos de germa-
nio, catalizan en cambio la transesterificación tan solo de
55 mala manera en la gama usual de temperaturas comprendida



entre 150 y 220° C. Hasta entre 230 y 280° C no discurre
más rápidamente la transesterificación, por ejemplo, con
tetraetóxido de germanio. Para alcanzar en la transesteri-
ficación temperaturas tan altas, es preciso trabajar en re-
60 cipientes de presión, o bien incorporar el diol paulatina-
mente, de manera lenta e incómoda.

Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse po-
liésteres lineales mediante la reacción entre ésteres di-
carboxílicos de alcoholes alifáticos inferiores y dioles
65 y policondensación a continuación de los bis-diolésteres
en presencia de compuestos de germanio, evitando los incon-
venientes anteriormente descritos, si como compuestos ca-
talizadores, tanto de la transesterificación, como también
de la policondensación, se emplean germanatos de metales.
70 Como germanatos de metales se emplean preferentemente ger-
manatos alcalinos, alcalinotérreos, de cinc, de cadmio, de
indio, de lantano, de estaño, de plomo, de manganeso y de
cobalto. Entre los germanatos alcalinos y alcalinotérreos,
se utilizan sobre todos los compuestos de Li, Na, K, Mg,
75 Ca, Sr, y Ba.

Con la designación "germanatos de metales" se
hace referencia también a compuestos que, además de germanio
y de los metales citados, contienen también compuestos hidro-
xilos orgánicos ligados a manera de complejos, con preferen-
80 cia glicol etilénico ligado a manera de complejo. Estos



compuestos son nuevos, a condición de contener glicol etilénico ligado a manera de complejo, y se derivan en este caso del ácido alebórico $H_2[Ge(OCH_2CH_2O)_3]$; sus fórmulas son, por ejemplo $Me^I_2[Ge(OCH_2CH_2O)_3]$, $[Me^{II}(HOCH_2CH_2OH)_3][Ge(OCH_2CH_2O)_3]$ y $[Me^{III}(HOCH_2CH_2OH)_x][Ge(OCH_2CH_2O)_3]_3$, significando Me^I , Me^{II} y Me^{III} los iones de los metales citados más arriba, y siendo $X = 0$ ó un número entero bajo. Los germanatos de metales con glicol etilénico ligado de manera completa, se llaman aquí también "germanatos metalglicólicos". Debido a su excelente solubilidad en la mezcla de la transesterificación y a su alta actividad, resultan especialmente buenos como catalizadores para la transesterificación y la policondensación.

La obtención de los germanatos simples de metales tiene lugar por métodos en sí conocidos, por ejemplo, fundiendo juntos los correspondientes óxidos o carbonatos metálicos con dióxido de germanio, o bien mediante precipitación en agentes acuosos de los germanatos, casi siempre difícilmente solubles.

Los germanatos metalglicólicos de la composición citada más arriba, no son conocidos hasta hoy en día. Su síntesis parte del glicolato de germanio y del acetato del metal deseado como catión, por ejemplo, acetato de manganeso. La reacción se lleva a cabo en glicol etilénico y proporciona en forma casi cuantitativa los compuestos complejos bien cristalizables, que son estables en su almacenamiento e in-



sensibles frente a la humedad y el aire.

110 Como sustancias de partida para la obtención de poliesteres lineales por el nuevo procedimiento, son apropiados los ésteres de numerosos ácidos dicarboxílicos con alcoholes inferiores que contengan preferentemente 1 a 4 átomos de carbono. Casi siempre se emplean los ésteres metílicos.

115 Componentes dicarboxílicos apropiados de estos ésteres, son en especial el ácido adípico, el sebácico, el tereftálico, el isoftálico, el 4,4'-difenildicarboxílico, el sulfonil-4',4'-dibenzóico, el 2,6-naftalindicarboxílico, el 1,2-ciclobutandicarboxílico y el 2,5-tiofendicarboxílico,

120 Como dioles para la transesterificación con los ésteres dicarboxílicos de alcoholes inferiores, se emplean sobre todo dioles con 2 - 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el glicol etilénico, el 1,4-butilenglicol, el 2,2-dimetilpropandiol-1,3, el glicol dietilénico, el 1,2- y 1,3-ciclobutandiol, el 1,4-dimetilolciclohexano, el m y p-xililenglicol. Además de un éster dicarboxílico y de una diol en cada caso, pueden utilizarse también varios ésteres dicarboxílicos y/o varios dioles como sustancias de partida; también pueden agregarse a la mezcla inicial de la reacción ácidos hidroxicarboxílicos o ésteres hidroxicarboxílicos, tal, como, por ejemplo, el éster metílico del ácido p-hidroxibenzoico. De este modo son asequibles numerosos copoliésteres con propiedades específicas.

125

130



La puesta en práctica de la transesterificación y de la policondensación tiene lugar de la manera en sí conocida. Una mezcla de los correspondientes ésteres dicarboxílicos de uno o varios alcoholes alifáticos inferiores y de uno o más dioles con preferentemente 2 - 8 átomos de carbono, a la que se le agrega el catalizador de germanato, se calienta a presión normal y bajo exclusión de aire, dejándose hervir hasta que ha destilado la cantidad de alcohol alifático inferior correspondiente a la transesterificación. De los dioles se emplea convenientemente una cantidad aproximadamente una vez y media mayor que la cantidad necesaria en teoría. La transesterificación completa dura 2 a 4 horas, según la cantidad y la clase del catalizador de germanato. La cantidad de catalizador de germanato empleado, debe ascender a entre 0,005 y 0,5% en peso, con preferencia a entre 0,01 y 0,05% en peso, con relación al éster dicarboxílico de partida. Puede emplearse, tanto un catalizador de germanato homogéneo, como también una mezcla de diversos germanatos metálicos en calidad de catalizador. Es posible asimismo utilizar germanatos que contengan al mismo tiempo varios cationes metálicos, tales como, por ejemplo, iones de Ca y de Mn. Los catalizadores de germanatos metálicos se suelen disolver ya por sí mismos durante la transesterificación en la mezcla de la reacción, de modo que la policondensación siguiente se inicia de manera especialmente



rápida.

Al final de la transesterificación debe la temperatura ascender a aproximadamente 220° C. Entonces se agregan, tal como es usual generalmente, un estabilizador tal como, por ejemplo, un ácido fosfórico o trifenilfosfito en un cantidad de preferentemente entre 0,005 y 0,1% en peso, con relación a la mezcla total de la reacción, con el fin de aumentar la estabilidad térmica de la fusión de la reacción, así como, eventualmente, un agente de mateado, tal como, por ejemplo, TiO_2 , un pigmento, un blanqueador óptico u otro agente adicional similar, y se eleva lentamente la temperatura hasta 280° C, agitando al mismo tiempo. A la vez se hace descender la presión poco a poco hasta aproximadamente 0,3 Torr. y se elimina el exceso de diol en un refrigerador descendente. La masa de la reacción se deja permanecer en las condiciones indicadas durante 1 a 5 horas, según el tipo de aparatos y la cantidad de catalizador, y se vierte después en agua fría. La viscosidad relativa de los políesteres así obtenidos oscila entre 1,5 y 2,1 medida como soluciones al 1% en fenol/tetracloroetano al 60 : 40 (relación volumétrica) a 25° C. Los productos, caso de no haberse agregado ningún pigmento son incoloros y - en caso de no contener ningún agente de mateado - son transparentes como el vidrio. La transparencia y el grado de blancura son muy elevados y superiores considerablemente a los de políesteres



obtenidos con otros catalizadores, por ejemplo, con titanato-trabutolato o acetato de manganeso-trióxido de antimonio.

185 Las sustancias brutas obtenidas conforme al invento, son por consiguiente, excelentemente apropiadas para elaborar masas de materiales sintéticos, en especial, no obstante, para la producción de hilos, fibras y hojas, en los que se conceda importancia a la transparencia o un elevado grado de blancura.

190 Además de para el procedimiento discontinuo descrito de transesterificación y policondensación, son los germanatos metálicos empleados como catalizadores conforme al procedimiento del invento apropiados excelentemente también para el método de obtención continua de poliésteres,
195 puesto que su incorporación dosificada en el flujo de la reacción puede llevarse a cabo de manera especialmente sencilla.

200 El tratamiento de los productos de elevado peso molecular obtenidos por el procedimiento del invento, tiene lugar de la manera usual y no ofrece dificultades. Así, por ejemplo, puede la hilatura de, por ejemplo, tereftalato de polietileno, ser puesta en práctica irreprochablemente con ayuda de extrusores. Los hilos obtenidos pueden ser estirados hasta un múltiplo de su largo, poseyendo entonces
205 las buenas propiedades textiles conocidas, de las fibras de poliésteres; ahora bien, su grado de blancura es muy supe-



rior al normal.

210 El procedimiento del invento posee, además de conseguirse productos de un grado de blancura mejorado en cualquier caso frente al normal, la ventaja decisiva de precisarse tan sólo una adición única de catalizador, antes o al comienzo de la transesterificación.

Los ejemplos siguientes servirán para explicar el procedimiento del invento.

Ejemplo 1

215 Una mezcla a base de 1200 g de dimetiltereftalato, 880 g de glicol etilénico y 0,36 g de germanato de manganeso, se calienta bajo exclusión de aire, dejándose hervir hasta que se ha destilado la cantidad de metanol correspondiente al curso de la transesterificación. Para ello se precisan aproximadamente 4 horas. La temperatura final asciende a alrededor de 220° C. Después de agregar 0,18 g de ácido fosforoso, se hace subir la temperatura poco a poco hasta 280° C, agitando al mismo tiempo. A la vez se hace descender la presión lentamente hasta aproximadamente 0,3 Torr,

220

225 y se extrae mediante destilación el exceso del glicol etilénico. La masa de la reacción se mantiene durante unas 2 horas en las condiciones indicadas, y después se vierte en agua fría.



230 Se obtiene un tereftalato de polietileno incoloro,
transparente como el vidrio, con una viscosidad relativa de
1,847 (medida como solución al 1% en fenol/tetracloroetano
al 60 : 40, a 25^o C) y con un punto de fusión de 258^o C. El
235 producto puede ser hilado en forma de hilos, de la manera
usual. Estos hilos, una vez estirados hasta 4,5 veces su
largo, poseen una gran resistencia mecánica. El grado de
blancura y la transparencia de los hilos, son excelentes.
El poliéster es también especialmente apropiado para la
fabricación de hojas transparentes.

Ejemplo 2

240 Una mezcla a base de 2200 g de dimetiltereftalato,
1615 g de glicol etilénico y 0,66 g de germanato de man-
ganeso, se transesterifican de la manera descrita en el
ejemplo 1. Después se agregan 0,22 g de ácido fosforoso y
8,8 g de dióxido de titanio suspendidos en 40 g de glicol
245 etilénico. El curso de la policondensación es el mismo que
en el ejemplo 1. El producto condensado obtenido (punto de
fusión 257^o C; viscosidad relativa: 1,840, medida como en
el ejemplo 1), así como los hilos con él producidos, poseen
un grado blancura muy elevado.

250 Ejemplo 3

500 g de dimetiltereftalato se transesterifica
en el transcurso de 2,5 horas con 367 g de glicol etilé-
nico en presencia de 0,12 g de germanato de cinc, de la
manera indicada en el ejemplo 1. Después de agregar 0,05
255 g de ácido fosforoso se procede a la policondensación,
asimismo de la manera descrita en el ejemplo 1. El produc-



to obtenido tiene un punto de fusión de 259° C y una viscosidad relativa de 1.855 (medida de la manera descrita en el ejemplo 1). Es claro y transparente, posee una gran claridad y puede ser tratado de manera irreprochable para transformarlo en hilos u hojas.

Ejemplo 4

Se trabaja de manera análoga al ejemplo 3, pero en lugar del germanato de cinc, se utilizan 0,2 g de germanato de cadmio. Se obtiene un producto policondensado con una viscosidad relativa de 1.800 (medida lo mismo que en el ejemplo 1) y con un punto de fusión de 257° C. El grado de blancura y la aptitud para la hilatura son muy buenos.

Ejemplo 5

Una mezcla a base de 500 g de dimetiltereftalato, 75 g de dimetilisoftalato, 420 g de glicol etilénico y 0,2 g de germanato de cadmio, se transesterifican de la manera descrita en el ejemplo 1, y se policondensa. Antes de la condensación se agregan 0,05 g de ácido fosforoso. El copoliéster obtenido tiene una viscosidad relativa de 1.844 (medida como en el ejemplo 1) y un punto de fusión de 234° C. Puede ser hilado muy bien.

Ejemplo 6

350 g de dimetiltereftalato, 150 g de éster dimetilico del ácido 2,6-naftalindicarboxílico, 367 g de glicol etilénico y 0,15 g de germanato de plomo, se transesteri-



285 fican de manera análoga al ejemplo 1 y se policondensan. Después de la transesterificación, se agregan 0,15 g de trifenilfosfito, con lo que se produce un enturbiamiento que desaparece totalmente en el transcurso de la policondensación. La viscosidad relativa del producto obtenido es de 1.787 (medida como en el ejemplo 1) y el punto de fusión asciende a 188 - 191^o C. El producto es apropiado para la elaboración de artículos de fundición por inyección.

290 Ejemplo 7

Una mezcla a base de 400 g de dimetiltereftalato 100 g de éster dimetílico del ácido sebácico, 367 g de glicol etilénico y 0,15 g de germanato de manganeso, se transesterifican conforme al ejemplo 1, se le incorporan 0,06 g 295 ácido fosforoso y se policondensa. El copoliéster obtenido posee una viscosidad relativa de 2.010 (medida como en el ejemplo 1) y un punto de fusión de 205^o C.

Ejemplo 8

300 500 g de dimetiltereftalato, 367 g de glicol etilénico, 80 g de glicol dibutilénico y 0,125 g de germanato de cinc, se transesterifican por el método indicado en el ejemplo 1, y se policondensan. Antes de la policondensación se agregan 0,05 g de ácido fosforoso. Se obtiene un poliéster mixto con un punto de fusión de 241^o C y una viscosidad 305 relativa de 1,748 (medida como en el ejemplo 1).



Ejemplo 9

310 Una mezcla a base de 500 g de dimetiltereftalato 367 g de glicol etilénico, 50 g de 1,4-dimetilolciclohexeno y 0,15 g de germanato de manganeso, se transesterifica de la manera indicada en el ejemplo 1 y, una vez agregados 0,06 g de ácido fosforoso, se policondensa. El copoliéster producido tiene una viscosidad relativa de 1.800 (medida como en el ejemplo 1) y un punto de fusión de 237° C.

Ejemplo 10

315 450 g de dimetiltereftalato, 50 g de éster dimetilico del ácido 1,2-ciclobutandicarboxílico y 367 g de glicol etilénico, se transesterifican, agregando 0,075 g de germanato de manganeso y 0,075 g de germanato de cinc y, después de agregarse 0,05 g de ácido fosforoso, se poli-
320 condensan de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1. Se obtienen un copoliéster con un punto de fusión de 233° C y una viscosidad relativa de 1,933 (medida como en el ejemplo 1).

Ejemplo 11

325 Una mezcla a base de 500 g de dimetiltereftalato 367 g de glicol etilénico y 0,5 g de germanato de litio, se transesterifica de manera análoga al ejemplo 1, y, una vez agregados 0,3 g de ácido fosforoso, se policondensa. El
330 poliéster producido tiene una viscosidad relativa de 1,872 (medida como en el ejemplo 1) y un punto de fusión de 257° C.



Ejemplo 12

335 500 g de dimetiltereftalato, 367 g de glicol etilénico y 45 g de 2,2-dimetilpropandiol-1,3 se transesterifican en presnecia de 0,4 g de germanato de calcio, de la manera descrita en el ejemplo 1, y después de agregar 0,2 g de ácido fosforoso, se policondensan. Se obtiene un copoliéster con un punto de fusión de 221^o C y una viscosidad relativa de 1.825 (medida como en el ejemplo 1).

Ejemplo 13

340 a) Preparación del catalizador:

345 100 g de dióxido de germanio amorfo se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno en 2 l de glicol etilénico hirviendo. La solución, una vez enfriada a 60^o C, se incorpora, bajo exclusión de aire, a una solución obtenida a temperatura ambiente de 246 g de tetrahidrato de acetato de manganeso en 1,8 l de glicol etilénico exento de oxígeno. Al cabo de un corto tiempo, cristaliza el germanato de glicol de manganeso, incoloro hasta rosa claro. Para completar la precipitación, se enfría la suspensión hasta aproximadamente 5^o C. El producto insensible frente al aire, es extraido por succión, se lava con acetona para eliminar el glicol, y se seca a 110^o C/12 Torr. Se obtienen 463 g, correspondientemente al 98% de la teoria con relación al dióxido de germanio, de germanato de glicol de manganeso. El punto de fusión es de 174^o C.

350

355



El germanato de glicol de manganeso tiene la composición:



Calculado: 29,18% de C. 6,12% de H 14,70% de Ge 11,12% de Mn

360 Hallado : 29,30% de C 6,25% de H 14,44% de Ge 11,46% de Mn

b) Transesterificación y policondensación:

500 g de dimetiltereftalato se transesterifican con 400 g de glicol etilénico en presencia de 0,325 g de germanato de glicol de manganeso, de la manera indicada en el ejemplo 12 y, después de agregar 0,055 g de ácido fosforoso, se policondensan. El producto obtenido tiene un punto de fusión de 258° U y una viscosidad relativa de 1.858 (medida como en el ejemplo 1). Es incoloro y claramente transparente. Los hilos elaborados con él poseen un grado de blancura especialmente alto.

365

370

Ejemplo 14

El procedimiento indicado en el ejemplo 13 para la síntesis del germanato de glicol de manganeso, se aplica a la obtención de germanato de glicol de cinc. A este particular se parte de 5 g de dióxido de germanio disueltos en 100 ml de glicol etilénico, y de 10,5 g de dihidrato de acetato de cinc disueltos en 80 ml de glicol etilénico. El rendimiento de germanato de glicol de cinc cristalino, incoloro, con un punto de fusión de 193° C, es de 23,1 g, lo que corresponde a 96% de la teoría, con relación del dióxido de germanio.

375

380



968

Composición: $C_{12}H_{30}Ge$ $O_{12}Zn$

Calculado: 28,58% de C 6,00% de H 14,39% de Ge 12,96% de Zn

Hallado : 28,30% de C 6,06% de H 14,95% de Ge 12,68% de Zn

385

La utilización del germanato de glicol de cinc en calidad de catalizador para la obtención del poliéster, tiene lugar de manera análoga al ejemplo 13. En lugar del germanato de glicol de manganeso, se utiliza la misma cantidad de germanato de glicol de cinc. El poliéster obtenido posee un punto de fusión de 257° C y una viscosidad relativa de 1.789 (medida como en el ejemplo 1). El grado de blancura y la aptitud para la hilatura son excelentes.

390

Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 5 de Mayo de 1967 con el número F 52 329 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

395

R E I V I N D I C A C I O N E S

=====

400

1).- Un procedimiento para la obtención de poliésteres lineales mediante transesterificación de ésteres dicarboxílicos de alcoholes alifáticos inferiores con dioles y policondensación subsiguiente de los bis-diolésteres en presencia de compuestos de germanio, caracterizado porque



405 como compuestos catalizadores, tanto de la transesterificación, como también de la policondensación, se emplean germanatos de metales.

2).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como germanatos de metales se emplean germanatos alcalinos, alcalinotérreos, de cinc de cadmio, de indio, de lantano, de estaño, de plomo, de 410 manganeso y de cobalto.

3).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como germanatos metálicos se emplean glicolgermanatos alcalinos, alcalinotérreos, de cinc, de cadmio, de indio, de lantano, de estaño, de plomo 415 de manganeso y de cobalto.

4).- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 3 caracterizado porque los germanatos metálicos o glicolgermanatos metálicos se emplean en una cantidad de entre 0,005 y 0,5% en peso, con relación a los ésteres dicarboxílicos de alcoholes alifáticos inferiores. 420

5).- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque, antes de la policondensación, se agregan un estabilizador, agentes de mateado pigmentos y/o blanqueadores ópticos.



425

6).- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLI-
ESTERES LINEALES"

Esta Memoria consta de 19 hojas foliadas y meca-
nografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 3 de Mayo de 1968

ba