

354595

P.- 38.547

Nº 96968

2/14

Case A 25 a/30



**Memoria descriptiva**

15 JUN 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de ALPINE CHEMISCHE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / de nacionalidad austriaca

con domicilio en Kufstein (Tirol), Austria

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTERES"

(Clase Internacional C08g)

=====

8.6.68.



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de poliésteres con propiedades mejoradas por utilización de nuevos catalizadores, a los poliésteres así obtenidos y a su utilización para la preparación de cuerpos configurados. En la descripción que sigue también se designa a los copoliésteres como poliésteres.

Es conocida la preparación de poliésteres a base de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos o sus derivados funcionales formadores de poliéster, y de dioles alifáticos y/o cíclicos. En los poliésteres técnicamente más importantes, la mayor parte del componente ácido consiste en ácido tereftálico. Además se emplean, por ejemplo, ácido isoftálico, ácido 5-sulfoisoftálico, ácido difenildicarboxílico, ácido difenilsulfodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido adípico o ácido sebácico. Como componente de diol se utiliza principalmente etilenglicol, además 1,4-butanodiol, 1,4-bis[hidroximetil]-ciclohexano y 2,2-bis-[4'-beta-hidroxietero-xifenil]-propano (=bisfenol-A-diglicoléter). También se pueden condensar pequeñas cantidades de compuestos que actúan como reticuladores, por ejemplo ácidos carboxílicos, alcoholes o fenoles trivalentes y polivalentes, ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados o ácido 2,5-dihidroxitereftálico. Productos típicos de esta clase y procedimientos para su preparación están descritos, por ejemplo, en la memoria de la Patente británica número 578.079, en la memoria de la Patente USA número 2.901.466, en la DAS alemana 1.052.683 y en la memoria de la Patente francesa número 1.438.863. La mayor parte de las veces, se transesterifica en una primera etapa de la reacción el éster dime-

30  
8.6.68.



tílico del ácido dicarboxílico con el glicol. Se policondensa el diglicol-éster obtenido en una segunda etapa de reacción para formar el poliéster. Sin embargo, también se puede esterificar directamente con el glicol a los ácidos dicarboxílicos libres y policondensar los diglicolésteres así obtenidos. Por esterificación se entenderán en lo que sigue la transesterificación, la esterificación directa y la policondensación.

Para acelerar las reacciones de esterificación se emplean catalizadores. Ya se propusieron para este fin metales, aleaciones metálicas y compuestos metálicos, entre muchos otros antimonio, estaño, plomo, y metales alcalino-térreos, compuestos de estos metales y aleaciones de antimonio y estaño y de estaño y plomo. Muchos de los catalizadores conocidos no son suficientemente activos. Otros son muy activos, pero los poliésteres preparados con ellos están frecuentemente coloreados o tienen una insuficiente estabilidad cromática y térmica, por lo cual se está obligado a añadir compuestos de fósforo u otros estabilizadores. A su vez, mediante estos aditivos se influye desfavorablemente sobre otras propiedades de los poliésteres, por ejemplo, sus propiedades mecánicas y eléctricas, y por otra parte se prolongan, la mayor parte de las veces, los tiempos de reacción.

Se ha encontrado ahora que catalizadores que contienen (a) antimonio, (b) estaño y/o plomo, y (c) un metal alcalino-térreo o varios metales alcalino-térreos, son sobresalientemente activos como catalizadores y además tienen una muy pequeña influencia perjudicial sobre las propiedades de los productos finales. En estos catalizadores el antimonio, el estaño y el plomo aceleran esen-



cialmente la reacción de policondensación, mientras que los metales alcalino-térros favorecen sobre todo la reacción de transesterificación.

Estos catalizadores pueden contener los metales citados tal como están, en mezcla entre ellos. Además, se puede emplear aleaciones de dos o más metales. Finalmente, en lugar de uno o más de estos metales, se pueden emplear sus compuestos, preferiblemente los que son solubles en un alcohol monovalente o polivalente. Aleaciones especialmente apropiadas son, por ejemplo, las de antimonio y plomo, o las de antimonio, plomo y calcio, y compuestos metálicos especialmente apropiados son los óxidos, hidróxidos, sales o compuestos complejos, por ejemplo glicolato de antimonio, óxido de plomo, acetato de plomo, acetato de estaño, óxidos alcalino-térreos y las sales alcalino-térreas de los ácidos fórmico, acético u otros ácidos monocarboxílicos. Los metales o aleaciones pueden estar finamente pulverizados y se pueden emplear, por ejemplo, suspendidos en metanol o etilénglicol, y también en forma de virutas, granulos o alambres. Son especialmente favorables las soluciones, por ejemplo, soluciones en un alcohol monovalente o divalente que sirve como componente de la reacción o que está presente en la reacción, por ejemplo etilénglicol o metanol, o un ácido monocarboxílico, especialmente ácido acético.

Se utilizan los nuevos catalizadores generalmente en cantidades entre aproximadamente 0,005 y 1% en peso y especialmente entre 0,01 y 0,10% en peso, referido a la cantidad empleada de todos los ácidos dicarboxílicos o de sus derivados de ácido funcionales. Contienen preferi

30  
8.6.68.



blemente aproximadamente 20 a 80% en peso de antimonio, 10 a 70% en peso de plomo y/o estaño, y 5 a 60% en peso de uno o varios metales alcalino-térreos.

Los nuevos catalizadores tienen importancia especial para la preparación de poliésteres lineales, eventualmente débilmente ramificados o reticulados a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, especialmente de los que contienen condensado más de 85% en moles de ácido tereftálico, y polimetilenglicoles de la fórmula  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ , en que  $n$  es un número entero de 2 a 10, ó 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, y sobre todo de poli(tereftalato de etileno). Según que metal alcalino-térreo se emplee como componente del catalizador, los poliésteres obtenidos son apropiados preferiblemente para la preparación de fibras hilables y de hilos o de cuerpos configurados por moldeo por inyección o por extrusión. Así, con ayuda de antimonio, estaño o plomo, y magnesio, se obtienen productos con temperatura de cristalización relativamente alta (= temperatura de la máxima velocidad de cristalización), que cristalizan de forma relativamente lenta, y tienden a la formación de una estructura cristalina de cristales gruesos, predominantemente esferulítica. Si se emplean, en calidad de catalizador, antimonio, estaño o plomo, y calcio, estroncio o bario, los productos obtenidos tienen una baja temperatura de cristalización, cristalizan con más rapidez y tienen una estructura homogénea de cristales finos.

También la composición cuantitativa del catalizador tiene una cierta influencia sobre las propiedades de los productos finales. Así, catalizadores a base de 30 a 70% en peso de antimonio, 10 a 50% en peso de estaño y/o



plomo, y 5 a 30% en peso de magnesio son especialmente apropiados para la preparación de poliésteres para fibras, hilos y películas, y catalizadores a base de 30 a 70% en peso de antimonio, 10 a 40% en peso de estaño y/o plomo, y 10 a 60% en peso de calcio, estroncio o bario son especialmente apropiados sobre todo para la preparación de poliésteres para cuerpos configurados por moldeo por inyección y por extrusión.

La preparación de los poliésteres se realiza, por ejemplo, calentando una mezcla de éster dimetílico del ácido tereftálico, de etilenglicol y de 0,1% en peso de uno de los nuevos catalizadores, bajo nitrógeno y bajo agitación. En este caso, en la primera etapa de reacción, la transesterificación, el metanol y el etilenglicol pasan por destilación a temperaturas hasta de aproximadamente 250°C. bajo presión normal. Después, en una segunda etapa de reacción, se policondensa a temperaturas de aproximadamente 240 a 300°C y preferiblemente de 265 a 280°C. y bajo presión reducida. En este caso los tiempos de reacción se ajustan a los pesos moleculares, o viscosidades intrínsecas, buscados del poliéster. Por ejemplo, para la preparación de fibras o filamentos para el sector de las prendas de vestir, de los productos textiles domésticos o de los velos, son suficientes la mayor parte de las veces poliésteres con viscosidades intrínsecas hasta de aproximadamente 0,70, mientras que para la preparación de productos textiles técnicos, especialmente de cordoncillos para cubiertas de neumáticos, o para piezas de moldeo por inyección o de extrusión se utilizan poliésteres con viscosidades intrínsecas superiores a 0,70, preferiblemente superiores a 1,00.

30  
8.6.68.



riores a 0,80.

La masa fundida de poliéster obtenida es extraída a presión desde el recipiente de policondensación, y es granulada o recortada de la manera usual. El ulterior  
5 tratamiento del material secado preferiblemente hasta un contenido de humedad menor de 0,02% en peso, también se realiza según procedimientos conocidos.

En lugar del éster dimetílico del ácido tereftálico se pueden emplear también, por ejemplo, ésteres  
10 del ácido tereftálico con alcoholes monovalentes con 2 a 4 átomos de carbono.

Los poliésteres obtenidos con ayuda de los nuevos catalizadores pueden ser configurados mezclados entre ellos o con poliésteres conocidos. Además, se pueden  
15 mezclar con ellos todos los aditivos conocidos, por ejemplo colorantes, pigmentos, materiales de carga, agentes de opacificación o sustancias de refuerzo.

En efecto, ya se han preparado fibras, hilos y películas, por una parte, y cuerpos configurados por moldeo por inyección y por extrusión, por otra parte, a base  
20 de poliésteres del ácido tereftálico. Sin embargo, con ayuda de los nuevos catalizadores se pueden obtener poliésteres que tienen propiedades especialmente valiosas, especialmente colores claros, sobresaliente estabilidad cromática y térmica, y bajo contenido de grupos éter y de grupos carboxilo. Así, producen fibras, hilos y películas incoloras o apenas coloreadas y muy estables térmicamente.  
25 Los cuerpos configurados por moldeo por inyección y por extrusión, a causa de su estructura finamente cristalina formada bien y homogéneamente, tienen sobresalientes pro-  
30

8.6.68.



5 propiedades mecánicas, especialmente cuando en la transformación del poliéster la temperatura de los moldes se encuentra desde aproximadamente 20 a 70°C. por encima de la temperatura de congelación. Por lo tanto, la temperatura de los moldes se establece preferiblemente en la temperatura de la máxima velocidad de cristalización o poco superior, es decir desde aproximadamente 125 a 150°C. (Patente británica número 609.795). Para obtener una estructura de las piezas configuradas con cristales especialmente finos y homogéneos, se han propuesto también otras medidas, por ejemplo, la adición a la mezcla de poliolefinas o de agentes formadores de núcleos cristalinos. En este caso, es esencial una dispersión lo más fina y homogénea posible del aditivo en el poliéster, lo cual se realiza de la mejor manera por fusión en un extrusor y subsiguiente extrusión, enfriamiento y granulado. Sin embargo, esta etapa de trabajo adicional no solamente es molesta y aumenta el precio, sino que también provoca una determinada descomposición térmica e hidrolítica así como un empeoramiento del color del polímero.

10  
15  
20  
25  
30  
30 8.6.68.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso. Las temperaturas están dadas en grados Celsius. Para medir las viscosidades intrínsecas se utilizaron soluciones de 0,5 g. de poliéster en 100 ml. de una mezcla de partes iguales de fenol y tetracloroetano. La velocidad de cristalización, la temperatura de cristalización (temperatura de las máximas velocidades de cristalización), y los puntos de fusión fueron determinadas con ayuda de probetas acondicionadas térmicamente y enfriadas con rapidez, con ayuda del calorímetro diferencial DSC-1 de la firma Perkin-Elmer.



Los poliésteres preparados según los datos de los ejemplos 5, 6 y 12 a 20 son transformados en un granulado, son secados hasta que el contenido de agua es menor que 0,02%, preferiblemente menor de 0,01%, y son transformados en una máquina de moldeo por inyección para formar vasos.

Los vasos son fácilmente desmoldeables y están totalmente cristalizados en forma completamente homogénea (densidad 1,38). Son estables inherentemente, y no se contraen incluso al calentar durante media hora en aire a 140°C. Las propiedades mecánicas son muy buenas.

Los poliésteres que se obtienen según los datos de los ejemplos 7 a 11, pueden ser transformados, después de secar, preferiblemente hasta un contenido de agua menor de 0,01%, en fibras o láminas susceptibles de ser estiradas en frío con sobresalientes propiedades mecánicas.

#### Ejemplo 1

Una mezcla de 200 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 160 partes de etilenglicol es calentada bajo agitación junto con 0,1 partes de una aleación en forma de polvo a base de 40% de calcio y 60% de antimonio y con 0,1 partes de una aleación en forma de polvo a base de 50% de antimonio y 50% de plomo, excluyendo el oxígeno del aire y la humedad. En este caso, a temperaturas hasta de 250°C. pasan por destilación metanol y etilenglicol en el espacio de 2,5 horas. Después, se sigue agitando durante 2,75 horas a temperaturas de aproximadamente 265°C. con un vacío de 0,45 a 0,50 torr.

30  
8.6.68.

Seguidamente, se introduce nitrógeno puro bajo



la presión atmosférica y se toma una muestra del producto de reacción. El poliéster completamente incoloro funde a 257-259°C. y tiene una viscosidad intrínseca de 0,64. La masa fundida de poliéster se sigue agitando después a 280°C., tomándose muestras de tiempo en tiempo. Se obtienen los siguientes valores de la viscosidad intrínseca: 0,64 después de 15 minutos; 0,63 después de 30 minutos; 0,63 después de 1 hora; 0,63 después de 2 horas.

Junto con la viscosidad intrínseca prácticamente invariable es notable la excelente estabilidad cromática. Incluso la última muestra es todavía incolora.

Como comparación, de manera por lo demás igual, se condensa utilizando 0,2 partes de un catalizador a base de 80% de antimonio y 20% de calcio. En este caso, con tiempos de transesterificación y de policondensación de igual duración, se obtiene solamente una viscosidad intrínseca de 0,47.

Ejemplo 2.

Según el procedimiento del ejemplo 1, pero con 0,1 partes de una aleación en forma de polvo de 50% de antimonio y 50% de plomo y 0,1 partes de virutas de calcio, se obtiene un poliéster incoloro que funde a 258-260°C., y que tiene una viscosidad intrínseca de 0,69. Se sigue agitando la masa fundida de poliéster a 280°C., retirándose muestras de tiempo en tiempo. Se obtienen los siguientes valores de la viscosidad intrínseca: 0,69 después de 15 minutos; 0,69 después de 30 minutos; 0,68 después de 1 hora; 0,68 después de 2 horas.

Ejemplo 3.

Según el procedimiento del ejemplo 1, pero con

30  
8.6.68.



0,2 partes de una aleación en forma de polvo de 40% de antimonio, 40% de plomo y 20% de calcio, se obtiene un poliéster incoloro de punto de fusión 257-259°C., y con una viscosidad intrínseca de 0,64. Si se agita la masa fundida de poliéster a 280°C. bajo nitrógeno, se obtienen los siguientes valores de la viscosidad intrínseca: 0,63 después de 15 minutos; 0,63 después de 30 minutos; 0,63 después de 1 hora; 0,62 después de 2 horas.

Ejemplo 4.

Según el procedimiento del ejemplo 1, pero con 0,1 partes de una aleación en forma de polvo de 60% de antimonio y 40% de plomo y una solución de 0,1 partes de calcio en 10 partes de etilenglicol, se obtiene un poliéster incoloro de punto de fusión 257-260°C. y con una viscosidad intrínseca de 0,68. En el ensayo se obtienen los siguientes valores de la viscosidad intrínseca: 0,68 después de 15 minutos; 0,67 después de 30 minutos; 0,67 después de 1 hora y 0,67 después de 2 horas.

Ejemplo 5.

Una mezcla de 3.880 partes del éster dimetílico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilenglicol es calentada en presencia de 2,91 partes de una aleación en forma de polvo de 35% de antimonio, 35% de plomo y 30% de calcio, con exclusión del oxígeno del aire y de la humedad, bajo agitación. En este caso, a temperaturas hasta de 256°C. pasan por destilación en el espacio de 5 horas metanol y etilén-glicol. Después, se sigue agitando durante 6 horas a temperaturas de 267 a 270°C y un vacío de 0,9 a 0,25 torr. El poliéster obtenido es blanco, tiene una viscosidad intrínseca de 0,72 y un punto de fusión de 258°C.

8.6.68.



1968

La temperatura de cristalización es de 132°, y la velocidad de cristalización es de 3,00, expresada por un índice proporcional que se obtiene a partir del diagrama de la medición en el calorímetro diferencial.

5 Ejemplo 6.

Una mezcla de 5.000 partes del éster dimetílico del ácido tereftálico y 4.000 partes de etilén-glicol es calentada bajo agitación en presencia de 1,25 partes de calcio, que se añaden en forma de una solución en 125 partes de etilén-glicol, y 3,75 partes de una aleación en forma de polvo fino a base de 60% de antimonio y 40% de plomo, bajo nitrógeno puro. En este caso, a temperaturas hasta de 243° pasan por destilación en el espacio de 4,5 horas metanol y etilén-glicol. Después, se sigue agitando a 267-268° y un vacío de 0,7 a 0,9 torr durante 6 horas. El poliéster obtenido es blanco y tiene una viscosidad intrínseca de 0,81 y un punto de fusión de 256°. La temperatura de cristalización es de 134° y la velocidad de cristalización es de 3,18. La densidad del vaso de ensayo es de 1,383.

20

Ejemplo 7.

Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilén-glicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 1,14 partes de una aleación en forma de polvo a base de 60% de antimonio y 40% de plomo, que fue tamizada hasta un tamaño de partícula menor que 25 micras y 0,076 partes de polvo de magnesio. En este caso, a temperaturas hasta de 250° pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilén-glicol. Después, se si-

25

30  
8.6.68.



gue agitando durante 3,5 horas a 274-277°C. y a 0,3-0,5 torr. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,77 y un punto de fusión de 262°. La temperatura de cristalización es de 164°.

5 Los tamaños de partículas de los metales y de las aleaciones metálicas utilizadas pueden ser, en este caso y en los casos restantes, hasta de aproximadamente 200 micras.

Ejemplo 8

10 Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 1,52 partes de una aleación a base de 60% de antimonio y 40% de plomo en forma de una solución que se obtuvo calentando la aleación con entrada de aire en etilénglicol, y 0,19 partes de magnesio en forma de una solución del metal en etilénglicol. En este caso, a temperaturas hasta de 250° pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando a 274-277° y 0,3 a 0,5 torr, durante 5,5 ho-  
15 ras. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,91 y un punto de fusión de 258°. La temperatura de cristalización es de 168°.

Ejemplo 9.

25 Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 0,76 partes de una aleación en forma de polvo a base de 45% de antimonio y 55% de estaño que  
30 fue tamizada hasta un tamaño de partículas menor de 25 mi-



cras, y 0,076 partes de magnesio en forma de una solución del metal en etilénglicol. En este caso, a temperaturas hasta de 250<sup>o</sup> pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando a 274-277<sup>o</sup> y a 0,3-0,5 torr durante 5,5 horas. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,80 y un punto de fusión de 259<sup>o</sup>. La temperatura de cristalización es de 167<sup>o</sup>.

Ejemplo 10.

Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol, es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 0,90 partes de trióxido de antimonio, 0,40 partes de óxido de plomo y 0,12 partes de óxido de magnesio. En este caso, a temperaturas hasta de 250<sup>o</sup> pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando durante 5,5 horas a 274-277<sup>o</sup> y 0,3 a 0,5 torr. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,85 y un punto de fusión de 258<sup>o</sup>. La temperatura de cristalización es de 165<sup>o</sup>.

Ejemplo 11.

Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 1,15 partes de una aleación en forma de polvo a base de 80% de antimonio y 20% de plomo que por tamizado fue llevada hasta un tamaño de partículas menor de 25 micras y 0,19 partes de polvo de magnesio. En este caso, a temperaturas hasta de 250<sup>o</sup> pasan por destila-

30  
8.6.68.



ción en el espacio de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando durante 3,5 horas a 274-277° y a 0,3-0,5 torr. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,75 y un punto de fusión de 260°.

5 La temperatura de cristalización es de 167°.

Ejemplo 12.

Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada bajo agitación y con exclusión del oxígeno del  
10 aire, en presencia de 1,14 partes de una aleación en forma de polvo a base de 60% de antimonio y 40% de plomo que por tamizado fue llevada hasta un tamaño de partículas menor de 25 micras, y 1,14 partes de estroncio en forma de una solución del metal en etilénglicol. En este caso, a  
15 temperaturas hasta de 250° pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando durante 6,5 horas a 274-277° y a 0,3-0,6 torr. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,94 y un punto de fusión de 259°. La temperatura  
20 de cristalización es de 137°.

Ejemplo 13.

Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del  
25 aire, en presencia de 1,52 partes de una aleación en forma de polvo a base de 60% de antimonio y 40% de plomo que por tamizado fue llevada hasta un tamaño de partículas menor de 25 micras, y 1,14 partes de bario en forma de una solución del metal en etilénglicol. En este caso, a temperaturas hasta de 250° pasan por destilación en el espacio  
30  
8.6.68.



de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando durante 5,5 horas a 274-277° y un vacío de 0,3 a 0,6 torr. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,93 y un punto de fusión de 258°. La temperatura de cristalización es de 134°.

#### Ejemplo 14

Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetilico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 1,14 partes de una aleación a base de 60% de antimonio y 40% de plomo en forma de una solución, que se obtuvo calentando la aleación con entrada de aire en etilénglicol, y 0,38 partes de calcio en forma de una solución del metal en etilénglicol. En este caso, a temperaturas hasta de 250° pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando durante 5,5 horas a 274-277° y un vacío de 0,3 a 0,6 torr. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,96 y un punto de fusión de 258°. La temperatura de cristalización es de 144°.

#### Ejemplo 15

Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetilico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 1,52 partes de una mezcla de 60% de antimonio y 40% de plomo en forma de una solución, que se obtuvo calentando la aleación con entrada de aire en etilénglicol, y 0,76 partes de bario en forma de una solución del metal en etilénglicol. En este caso, a temperaturas hasta 250° pasan por destilación en el espacio de 4

30  
8.6.68.



5 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando durante 5,5 horas a 274-277° y un vacío de 0,3 a 0,6 torr. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,91 y un punto de fusión de 259°. La temperatura de cristalización es de 142°.

Ejemplo 16

10 Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetilico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 0,95 partes de una aleación en forma de polvo a base de 60% de antimonio y 40% de estaño que por tamizado fue llevada hasta un tamaño de partículas menor de 25 micras, y 0,76 partes de calcio en forma de una solución del metal en etilénglicol. En este caso, a 15 temperaturas hasta de 250° pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando durante 5,5 horas a 274-277° y 0,3-0,6 torr. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,90 y un punto de fusión de 257°. La temperatura 20 de cristalización es de 138°.

Ejemplo 17.

25 Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetilico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 1,26 partes de trióxido de antimonio, 0,72 partes de acetato de plomo y 2,7 partes de acetato de calcio. En este caso, a temperaturas hasta de 250° pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando durante 5,5 horas a 274-277° y 0,3-0,6 torr. El poliéster incoloro obtenido 30

8.6.68.



tiene una viscosidad intrínseca de 0,88 y un punto de fusión de 256°. La temperatura de cristalización es de 136°.

Ejemplo 18

5 Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 0,63 partes de trióxido de antimonio, 0,65 partes de óxido de estaño divalente y 3,0 partes de acetato de calcio. En este caso, a temperaturas hasta de 250° pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando durante 6 horas a 274-277° y 0,3-0,6 torr. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,89 y un punto de fusión de 258°. La temperatura de cristalización es de 141°.

10

15

Ejemplo 19.

Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilénglicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 1,7 partes de trióxido de antimonio, 0,9 partes de acetato de plomo y 1 parte de acetato de bario. En este caso, a temperaturas hasta de 250° pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilénglicol. Después, se sigue agitando a 274-277° y 0,3-0,6 torr. durante 6 horas. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,92 y un punto de fusión de 255°. La temperatura de cristalización es de 143°.

20

25

Ejemplo 20

30  
8.6.68.

Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico



co del ácido tereftálico y 3.100 partes de etilenglicol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 1,52 partes de una aleación en forma de polvo a base de 80% de antimonio y 20% de plomo que por tamizado fue llevada hasta un tamaño de partículas menor de 25 micras, y 0,38 partes de calcio en forma de una solución del metal en etilenglicol. En este caso, a temperaturas hasta de 250° pasan por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilenglicol. Después, se sigue agitando durante 5,5 horas a 274-277° y 0,3-0,6 torr. El poliéster incoloro obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,93 y un punto de fusión de 257°. La temperatura de cristalización es de 143°.

Ejemplo 21.

Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico, 3.100 partes de etilenglicol y 158 partes de bisfenol-A-diglicoléter es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 1,52 partes de una aleación en forma de polvo a base de 60% de antimonio y 40% de plomo que, por tamizado, fue llevada hasta un tamaño de partículas menor de 25 micras (el catalizador puede ser empleado de igual manera también con tamaños de partículas hasta de 200 micras) y 1,14 partes de calcio en forma de una solución del metal en etilenglicol. A temperaturas hasta de 250°C., pasan entonces por destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilenglicol. Después, se sigue agitando durante 5,5 horas a temperaturas desde 274 a 277° y un vacío de 0,3 a 0,5 torr. El poliéster incoloro obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 0,88 y un punto de fusión de 251°C. La tem-



peratura de cristalización fue de 142°C. El granulado, secado hasta un contenido de agua de como máximo 0,01%, fue transformado en vasos en una máquina normal de moldeo por inyección (temperatura del molde 145°C.). Los vasos eran susceptibles de ser desmoldeados con facilidad y estaban cristalizados homogéneamente. Eran de forma estable y no se contraían incluso al calentar durante media hora en aire de 140°C.

#### Ejemplo 22

10 Una mezcla de 3.880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico, 3.100 partes de etilenglicol, 632 partes de bisfenol-A-diglicoléter y 2,72 partes de pentaeritrita, es calentada bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 1,14 partes de una  
15 aleación en forma de polvo a base de 60% de antimonio y 40% de plomo que, por tamizado fue llevada hasta un tamaño de partículas menor de 25 micras (el catalizador puede ser empleado de igual manera también en tamaños de partículas hasta de 200 micras) y 0,38 partes de polvo de magnesio. A temperaturas hasta de 250°C. pasan entonces por  
20 destilación en el espacio de 4 horas metanol y etilenglicol. Después, se sigue agitando durante 4,5 horas a temperaturas de 274 a 277°C. y un vacío de 0,3 a 0,5 torr. El poliéster incoloro obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 0,76 y un punto de fusión de 235°C. La temperatura  
25 de cristalización fue de 172°C. El granulado, secado hasta un contenido de agua menor de 0,01%, puede ser transformado en fibras o láminas susceptibles de ser estiradas en frío, con sobresalientes propiedades mecánicas.

8.6.68.



Ejemplo 23

Una mezcla de 400 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 650 partes de 1,4-ciclohexanodimetanol es calentada, bajo agitación y con exclusión del oxígeno del aire, en presencia de 0,1 partes de una aleación en forma de polvo a base de 60% de antimonio y 40% de plomo que, por tamizado fue llevada hasta un tamaño de partículas menor de 25 micras (sin embargo, la aleación puede ser utilizada de manera similar también en tamaños de partículas hasta de aproximadamente 200 micras) y 0,1 partes de calcio en forma de una solución del metal en etilénglicol. Destilan entonces en primer lugar metanol y posteriormente, al elevarse las temperaturas hasta aproximadamente 260 a 280°C., también destila ciclohexanodimetanol. Finalmente, se policondensa a temperaturas de 295 a 305°C y con un vacío de 0,3 a 0,5 torr. Después de 5 horas, se obtiene un poliéster de punto de fusión de 285 a 289°C. y con una viscosidad intrínseca de 0,70, que puede ser moldeado por inyección para formar cuerpos configurados cristalizados, y de forma estable.

Ejemplo 24.

De modo y manera similar, una mezcla de 400 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico y 650 partes de 1,4-bis-[hidroximetil]ciclohexano es policondensada en presencia de 0,1 partes de una aleación en forma de polvo a base de 80% de antimonio y 20% de plomo y 0,05 partes de magnesio en forma de una solución del metal en etilénglicol. Se obtiene un poliéster que funde a 287 - 289°C y puede ser transformado en fibras y películas.

30  
8.6.68.

La presente solicitud que corresponde a la



presentada en Austria, el 2 de Junio de 1967, bajo el número A 5144/67 y 29 de Septiembre de 1967, número A 8872/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### 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 1.- Procedimiento para la preparación de poliésteres a base de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos o sus derivados funcionales formadores de poliéster, de dioles alifáticos y/o cíclicos, y eventualmente de otros compuestos formadores de poliéster por calentamiento de los componentes después de añadir  
15 metales, aleaciones metálicas o compuestos metálicos en calidad de catalizadores, caracterizado porque se utiliza un catalizador que contiene a) antimonio, b) estaño y/o plomo, y c) uno o varios metales alcalino-térreos.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza el catalizador en cantidades entre aproximadamente 0,005 y 1% en peso, y especialmente entre 0,01 y 0,10% en peso, referidas a la cantidad empleada de todos los ácidos dicarboxílicos o de sus derivados de ácido funcionales.

24  
8.6.68.



3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador contiene 20 a 80% en peso de antimonio, 10 a 70% en peso de estaño y/o plomo y 5 a 60% en peso de uno o varios metales alcalino-térreos.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un catalizador que contiene 30 a 70% en peso de antimonio, 10 a 50% en peso de estaño y/o plomo y 5 a 30% en peso de magnesio, y se transforma al poliéster obtenido en fibras, hilos o películas.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un catalizador que contiene 30 a 70% en peso de antimonio, 10 a 40% en peso de estaño y/o plomo y 10 a 60% en peso de calcio, estroncio o bario, y se transforma el poliéster obtenido en cuerpos configurados por moldeo por inyección, o por extrusión.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se preparan poliésteres que, en calidad de componente ácido, contienen condensado al menos 85% en moles de ácido tereftálico y, en calidad de componente de diol, contienen condensado al menos 85% en moles de etilénglicol y/o 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se prepara poli(tereftalato de etileno).

25 8.- Procedimiento para la preparación de poliésteres.

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



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

Madrid, 15 JUN. 1968

P. A.

Alberto de Elizaola  
Presidente

G.D.S.  
8.6.68.