

373936

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C-08
SUBCLASE G

P.- 42.884

Pät-Abr.Mö

deutschen Anmeldung

P 18 11 446.0

Memoria descriptiva

373936 26 NOV 1969



26 NOV. 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Troisdorf Bez. Köln, República Federal
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI(TERIFTA-
LATO DE ETILENO)"

(Clase Internacional C08g)

3.10.69

26 N



El objeto del invento es un procedimiento para la preparación de poli(tereftalato de etileno) por policondensación de tereftalato de etileno oligómero, el cual está caracterizado por que, en calidad de catalizadores, se utilizan soluciones glicólicas de germanatos de trietil- o tripropil- amonio.

Ya es conocida la utilización de diferentes compuestos de germanio en calidad de catalizadores para la reacción de policondensación para la preparación de poli(tereftalato de etileno). Entre estos compuestos conocidos se cuentan por un lado óxido de germanio en estado cristalizado y amorfo o soluciones obtenidas disolviendo óxido de germanio en glicol, y por otro lado diferentes ésteres del ácido germánico o compuestos órgano-germánicos. La actividad catalítica de todos estos compuestos es notablemente buena, a pesar de lo cual también poseen desventajas de diferentes tipos.

El óxido de germanio propiamente dicho es so lo muy limitadamente soluble en glicol, y prácticamente no lo es en poli(tereftalato de etileno) totalmente condensado. Cuando se utiliza óxido de germanio existe, por lo tanto, el peligro de que una parte del catalizador no pase de antemano a solución y por lo tanto cause un enturbamiento indeseable en el poli(tereftalato de etileno). Si se parte de soluciones separadamente preparadas del óxido de germanio en glicol, no se puede evitar con seguridad, igualmente, la aparición de un enturbamiento después de eliminar el glicol utilizado primeramente en exceso. Además de esto, solo se pueden preparar soluciones en glicol muy diluídas, como máximo al 2,5%, de

373936



26 NOV 1969

modo que los volúmenes de las soluciones de catalizador son desproporcionadamente grandes en comparación con su actividad catalítica.

5 En los compuestos organo-germánicos y ésteres del ácido germánico conocidos no existen estas desventajas, pero estos son accesibles solo de modo comparativamente complicado y por lo tanto poco rentable. A diferencia de esto, el procedimiento de acuerdo con el invento permite la utilización de soluciones de catali-
10 zador de concentración relativamente alta, que se pueden obtener de manera sencilla. Los poli(tereftalatos de etileno) obtenidos con estas soluciones de catalizador están, además de ello, enteramente libres de enturbiamientos o de fenómenos de opalescencia.

15 La preparación de las soluciones de catalizador tiene lugar convenientemente por agitación de una suspensión de 1 parte en peso de óxido de germanio en al menos 9 partes en peso de etilénglicol y la trialcoholamina escogida, siendo necesarios en el caso de la trietilamina, como mínimo, aproximadamente 2 moles de amina
20 por cada mol de óxido de germanio, y en el caso de la tri-n-propilamina o la tri-isopropil amina aproximadamente 4 moles de amina por cada mol de óxido de germanio. Si las sustancias de partida utilizadas son anhídridas, se deben añadir además 1 a 2 moles de agua por cada
25 mol de óxido de germanio. La agitación tiene lugar ventajosamente a temperaturas próximas al punto de ebullición de la mezcla, o bajo reflujo.

30 Las trialcoholaminas que se han de utilizar deben estar prácticamente libres de aminas primarias y

373936



secundarias, así como de amoniaco o de compuestos que des-
prenden amoniaco, ya que estas sustancias pueden influir
desventajosamente sobre el color de los poliésteres.

5 Los tereftalatos de etileno oligómeros a poli-
condensar son preparados de manera conocida por esterifi-
cación de ácido tereftálico con etilén-glicol en exceso
o por transesterificación de ésteres de ácido tereftáli-
co - preferiblemente tereftalato de dimetilo - con eti-
lén-glicol en exceso, debiendo estar presentes, al menos
10 en el caso últimamente citado, catalizadores de transes-
terificación, tales como compuestos de calcio, zinc, man-
ganeso, etc. Los fenómenos secundarios indeseables en
la subsiguiente reacción de policondensación de estos
compuestos pueden ser eliminados también de manera cono-
cida por una adición de compuestos de fósforo después de
15 terminar la reacción de transesterificación. Además de
estos catalizadores y estabilizadores, pueden estar pre-
sentes otros aditivos para lograr determinados efectos,
tales como sustancias deslustrantes, colorantes, anties-
téticos, etc.
20

Los catalizadores utilizados de acuerdo con
el invento se emplean en cantidades tales que la concen-
tración de dióxido de germanio es de 0,005 a 0,02% en
peso, referida al tereftalato de dimetilo empleado.

25 Como los compuestos de germanio favorecen
en general la formación de diglicol y triglicol, cuya in-
corporación en el politereftalato de etileno tiene un
efecto de reducción del punto de fusión, la mayor parte
de las veces indeseable, se prefiere añadir la solución
30 de catalizador a la mezcla de reacción solo cuando ésta



esté ya ampliamente liberada del etilénglicol no este-
rificado que se encuentra en equilibrio con ella.

5 En los siguientes ejemplos, los policonden-
sados obtenidos son caracterizados de la siguiente mane-
ra:

En calidad de coeficiente de medida para el
grado de policondensación se utiliza la viscosidad redu-
cida, η_{red} . El valor de η_{red} se calcula de acuerdo
con

10

$$\eta_{red} = \left(\frac{\text{Tiempo de paso del disolvente}}{\text{Tiempo de paso de la solución}} \right) - 1 \cdot \frac{1}{C}$$

15 Los tiempos de paso son determinados median-
te un viscosímetro capilar; en calidad de disolvente sir-
ve una mezcla de 60 partes en peso de fenol y 40 partes
en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano; la temperatura de
medición es de 25°C; y la concentración es de 1 g de po-
límico en 100 ml de disolvente.

20 El punto de fusión del polímico se determina
calentando una muestra cristalizada bajo el microscopio
de platina calefactora, siendo la velocidad de calenta-
miento de 0,8°C/minuto. El punto de fusión es la tempe-
ratura a la cual desaparece el último vestigio de una
25 doble difracción entre prismas de Nicol cruzados.

El color del poliéster fundido es medido me-
diante un Tintómetro de Lovibond de la firma Tintometer
Ltd., Salisbury (Gran Bretaña y está dado en valores de
la "escala de Lovibond". Esta escala consta en juegos
30 de filtros de vidrio con permeabilidad escalonada lineal

373936



para los colores rojo, amarillo y azul. Por combinación apropiada de estos tres colores fundamentales sustractivos, se puede ajustar cualquier color deseado y fijarlo u ordenarlo numéricamente. El método empleado está descrito ampliamente en dos folletos de la firma Tintometer Ltd. con el título "Colorimetric Chemical Analytical Methods".

Ejemplo 1.

25 g de óxido de germanio son calentados con agitación a 85°C, en 225 g de etilenglicol, que contienen 2,5 ml de agua. A esta suspensión se añaden en el espacio de una hora, gradualmente, 44 g de trietilamina, y se sigue agitando durante 4 horas más a 85-95°C. Después de reposar durante la noche, ha resultado una solución transparente, cuyo volumen es de 250 ml.

58,2 g de tereftalato de dimetilo fueron transesterificados con 46,5 g de etilenglicol en presencia de 0,058 g de acetato de calcio y 0,029 g de acetato de zinc a temperaturas de 180 a 220°C, hasta que estuvo terminada la separación de metanol. Después se añadieron 0,15 g de fosfito de trifenilo, la temperatura fue elevada a 250°C y se aplicó un vacío hasta de aproximadamente 20 Torr, hasta que estaba separada por destilación la cantidad principal del glicol libre. Entonces se introdujeron con succión mediante una microbureta 0,2 ml de la solución de catalizador, cuya preparación se describe anteriormente, se elevó la temperatura a 275°C y se redujo la presión a 0,2 Torr. Después de 3 horas a partir de la adición de la solución de catalizador, se obtuvo un producto con las siguientes ca-



racterísticas:

5 η red : 0,85
Punto de fusión : 266,5°C
Color (Lovibond) : 0,2 rojo, 0,9 amarillo, 0,1 azul

Ejemplo 2.

10 El ensayo se llevó a cabo de la misma manera que se indica en el Ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar de los 0,2 ml de solución de catalizador allí utilizados, se utilizaron solo 0,1 ml. El producto obtenido después de 3 horas a partir de la adición de la solución de catalizador poseía una viscosidad reducida de 0,78, un punto de fusión de 266°C y un color de acuerdo con la escala de Lovibond de 0,1 rojo, 1,0 amarillo y 0,0 azul.

Ejemplo 3.

20 Un recipiente con agitador de 40 litros de capacidad hecho de acero inoxidable fue cargado con 13,5 kg de tereftalato de dimetilo, 8,7 kg de etilenglicol, así como 3,4 g de acetato de zinc y después fue lavado con nitrógeno. Después de esto, se calentó hasta una temperatura de 220°C, de tal modo que se expulsó metanol exento de glicol a través de una pequeña columna. La separación de metanol estaba terminada después de 3,5 horas. Después se añadieron 3,4 g de fosfito de trifenilo, se siguió agitando durante 5 minutos y la masa fundida fue transferida a presión a través de un filtro de bujía a un segundo reactor de acero inoxidable con 40 li

373936



5 tros de capacidad y con mecanismo de agitación, el cual
había sido calentado previamente a 220°C y cargado con
nitrógeno. El producto fue calentado a continuación ba-
jo agitación, se aplicó vacío y, a una temperatura in-
10 terna de 245°C, se alcanzó un vacío de 20 torr. Des-
pués de que de esta manera fue separado esencialmente
por destilación el glicol que se encontraba en equili-
brio, se incorporaron a través de un pequeño embudo de
goteo 15 ml de la solución de catalizador descrita en
15 el Ejemplo 1. Después se elevó la temperatura interna a
280°C y se redujo la presión interna a 0,2-0,3 Torr.
Después de 4 3/4 horas a partir de la adición de la so-
lución de catalizador, el consumo de corriente del me-
canismo de agitación alcanzó el valor que, basado en la
20 experiencia correspondía a una viscosidad reducida del
poliéster de aproximadamente 0,85. Entonces se rompió
el vacío por introducción a presión de nitrógeno, se
evacuó el contenido del reactor por compresión de nitró-
geno, a través de una válvula de fondo, en forma de ba-
25 rra, las barras fueron enfriadas con agua y granuladas.
Después que se hubieron hecho pasar numerosas cargas una
trás otra de la misma manera, los diversos productos,
a partir de la séptima carga, poseían las siguientes
propiedades constantes:

25 η red: 0,84-0,86
Punto de fusión: 266-266,5°C
Color (Lovibond) 0,1-0,2 rojo; 0,5-0,7 ama-
rillo; 0,0-0,1 azul.

30 **373936**



Los productos estaban, sin excepción, libres de fenómenos de opalescencia o de enturbiamiento.

Ejemplo 4.

5 5 g de óxido de germanio fueron calentados a 100°C con agitación en 45 ml de etilenglicol, que contenía 0,5 g de agua, y se añadieron gota a gota 25 g de tri-n-propilamina. Después de agitar durante aproximadamente 2 1/2 horas, había resultado una solución amarillenta transparente.

10 58,2 g de tereftalato de dimetilo fueron transesterificados con 46,5 g de etilenglicol en presencia de 0,020 g de acetato de manganeso-tetrahidratado, a la temperatura final de 220°C se añadieron 0,035 g de fosfito de trifenilo y después se calentó a 280°C a la
15 presión normal, hasta que la separación de glicol se hacía visiblemente más lenta. Entonces se añadieron 0,6 ml de la solución de catalizador antes citada y la presión fue reducida gradualmente hasta 0,2 torr a medida de la velocidad de destilación del glicol separado. Después de
20 cuatro horas a partir del momento de la adición de la solución de catalizador, estaba terminada la reacción. El policondensado claro y transparente poseía, después de enfriar, las siguientes propiedades:

25 η red : 0,95
Punto de fusión : 266°C
Color (Lovibond) : rojo 0,1, amarillo 0,7,
azul 0,0

30 Se obtuvieron prácticamente los mismos resultados cuando en lugar de tri-n-propilamina se utilizó

373936



triiisopropilamina.

5 Cuando se utiliza n-butilamina se pueden obtener todavía soluciones de catalizador transparentes, si su concentración no es mayor de 6 g de óxido de germanio en 100 ml de solución; la utilización de trialcohilaminas con radicales alcoholo todavía más largos provoca una nueva disminución de la solubilidad en glicol del óxido de germanio. La importancia práctica de tales soluciones es por lo tanto pequeña. Por el contrario, se hace posible obtener más de 10 g de GeO_2 en 100 ml de solución por adición de trietanolamina; el poli-(tereftalato de etileno) preparado con ésta posee, sin embargo, a causa de la incorporación por condensación de trietanolamina, una estructura ramificadá y puntos de fusión claramente reducidos, de modo que tales poliésteres no poseen apenas importancia práctica.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 28 de Noviembre de 1.968, Nº 18 11 446.0, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25 REIVINDICACIONES

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de

373936

26 NOV



Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para la preparación de poli(tereftalato de etileno) por policondensación de terftalato de etileno oligómero, caracterizado por que en calidad de catalizadores se utilizan soluciones glicólicas de germanatos de trietilamonio o de tripropilamonio.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan soluciones glicólicas de germanatos de trietilamonio o de tripropilamonio preparadas por adición de las correspondientes trialcoholaminas a suspensiones acuoso-glicólicas de óxido de germanio.

15 3.- Procedimiento para la preparación de poli(tereftalato de etileno).

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

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

Madrid,

26 NOV. 1969

P.A.

Alberio de Elizaburu
Por Poderes

373936

DMC

3.10.69