

375930

1^{er} CERTIFICADO DE ADICION

Case A 52 1050/JK/Ki.

EXAMEN	_____
CLASIFICACION	_____
CLAS. C.O.S.	_____
SUBCLAS.	6 _____

375930



Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal
nº 361.378, presentada el 13 de diciembre de 1968 por:
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTERES.-

Solicitante SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de poliésteres con propiedades mejoradas mediante el empleo de un nuevo catalizador. En la descripción a continuación se denominan también los copoliésteres como poliésteres. La obtención de poliésteres de uno o varios ácidos di-

5.

375930



carboxílicos aromáticos y/o alifáticos o sus derivados funcionales, formadores de poliéster y dioles alifáticos y/o cíclicos empleando compuestos de titanio, ya es conocido. Estos catalizadores aceleran especialmente la policondensación y muestran,

5. en comparación con los monóxidos de antimonio, en algunos casos, una actividad catalítica de aproximadamente 10 veces mayor. Esto significa que estos compuestos de titanio se pueden emplear en cantidades considerablemente inferiores que los monóxidos de antimonio. Se han dado a conocer compuestos de titanio inorgánicos y orgánicos,

10. especialmente compuestos que contienen los enlaces $Ti-X$, $Ti-O$, $Ti-O-C$, $Ti-C$ y $Ti-C$ y $Ti-C$, donde X significa un átomo de halógeno elegido del grupo formado por fluor, cloro, bromo y yodo. Ejemplos de compuestos del grupo que contiene $Ti-X$ son los tetrahaluros de titanio. Ejemplos de compuestos del grupo que contiene los enlaces

15. $Ti-O$ son los compuestos titanílicos y los ácidos del titanio. Ejemplos de compuestos del grupo que contiene enlaces $Ti-O-C$ son los alcoholatos de titanio. Ejemplos de compuestos del grupo que contiene enlaces $Ti-C$ son los compuestos del tipo $Ti-R_4$, donde R significa un radical elegido entre alquilo, arilo y cicloalquilo. Ejemplos

20. de los compuestos de los grupos que contienen simultáneamente los enlaces $Ti-C$ y $Ti-C$ son los titanocenos, por ejemplo los diciticlopentadienil-Ti-diacetatos y diciticlopentadienil-Ti-dihaluros.

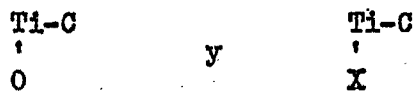
Los compuestos del tipo $Ti-X$ tienen sin embargo el inconveniente de que son sensibles a la hidrólisis (esto significa, sin embargo, que son malos de almacenar y que muestran una actividad catalí-

25.



5. tica variable) y que en el poliéster formado producen una coloración indeseada. Los compuestos del tipo Ti-O tienen el inconveniente de que, por los procesos de reducción durante la policondensación, se forman compuestos de titanio trivalentes y por lo tanto teñidos, que asimismo le imprimen al poliéster formado una coloración indeseada.

10. Los compuestos del tipo Ti-O-C conducen asimismo a coloraciones indeseadas de los productos. Por esta razón se estaba obligado a emplear estabilizadores. Los compuestos del tipo Ti-C no son fáciles de obtener, son extraordinariamente sensibles a la hidrólisis y a la oxidación y muestran por lo tanto una actividad catalítica muy variable. Los catalizadores más conocidos son los compuestos del tipo



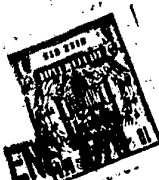
15. Estos compuestos complejos (por ejemplo, titanocenos) tienen sin embargo el inconveniente de que para su obtención se ha de trabajar en ausencia de agua y de oxígeno. Además, los disolventes empleados se deben liberar de los peróxidos. La pureza del metal empleado es de influencia decisiva para el rendimiento en titanocenos, por lo que, para la obtención de titanocenos, se debe partir de metal de titanio de elevada pureza.

20.

Se ha descubierto ahora que se evitan estos inconvenientes si para la obtención de poliésteres se emplea titanio

375930

27 EN



- 4 -

- metálico en forma de polvo como catalizador de policondensación. Aquí se emplea el metal en concentraciones de un 0,0001 hasta un 0,5 % en peso, preferentemente, sin embargo, en concentraciones de un 0,001 hasta un 0,1 % en peso, referido al peso del componente ácido empleado. Como componentes ácidos se emplean ventajosamente ácidos dicarboxílicos, especialmente los difuncionales que contienen de 1 a 2 anillos bencénicos y de 8 a 20 átomos de carbono, o bien sus ésteres dialquílicos de bajo peso molecular, conteniendo los radicales alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Por lo general las expresiones "alquilo de bajo peso molecular" o bien "alcanol de bajo peso molecular" significan también a continuación preferentemente un resto alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o bien un alcanol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Componentes ácidos especialmente preferidos son el ácido tereftálico, isoftálico, naftalin-(2,6)-dicarboxílico y difenildicarboxílico. Además se pueden emplear también los ácidos dicarboxílicos alifáticos difuncionales que contienen de 4 a 10 átomos de carbono, o bien sus ésteres dialquílicos de bajo peso molecular. Ácidos dicarboxílicos alifáticos preferentes son el ácido adípico y sebácico. Poliésteres con propiedades mecánicas especialmente buenas se obtienen, sin embargo, si como mínimo un 85 % en peso del componente ácido empleado se compone de ácido tereftálico o bien de sus ésteres dialquílicos de bajo peso molecular. Como compo-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



nente alcohólico se emplean alcanodíoles difuncionales con-
teniendo de 2 a 10 átomos de carbono, 1,4-bis-(hidroximetil)-
ciclohexano y 2,2-bis-(4'- β -hidroxi-etoxifenil)-propano. Al
emplear estos componentes difuncionales se obtienen poliéste-
res lineales. También se pueden emplear pequeñas cantidades
5. (0,01 a 1 mol %, referido al componente ácido empleado) de
componentes; mas de valencia superior a dos de efecto ramifi-
cante y reticulador (ácidos carboxílicos polifuncionales, al-
coholes, ácidos hidroxicarboxílicos). Ejemplos de estos com-
ponentes son: glicerina, eritrita, penta-eritrita, ácido tri-
10. carbalílico, ácido trimetílico, ácido dioxibenzoico y ácido
racémico.

Durante la preparación de los poliésteres se pueden
tomar también todas las demás medidas conocidas, por ejemplo,
15. la adición de sustancias inertes (materias sólidas de bajo
peso molecular y de alto peso molecular), de pigmentos y de
blanqueadores ópticos.

El procedimiento, en comparación con los conocidos,
tiene la ventaja de que titanio metálico empleado como cata-
lizador de policondensación, no exige ninguna reacción ulte-
rior y se destaca por una eficacia catalítica homogénea, in-
20. dependiente del almacenamiento, y porque los poliésteres ob-
tenidos presentan solamente una coloración blanca propia muy
reducida. Por esta razón se puede prescindir de estabilizado-
res de colorantes. El polvo de titanio se emplea en la mayo-
25.

- 6 - 375930



5. ría de los casos en una granulometría de hasta $200\ \mu$, habiendo demostrado ser sin embargo especialmente eficaz un polvo de titanio con una granulometría de hasta $50\ \mu$, especialmente hasta $20\ \mu$. La formulación "polvo de titanio con una granulometría hasta $50\ \mu$ " significa, por ejemplo, que el polvo preparado por molturación y tamizado con un tamiz de $50\ \mu$ solamente contiene tamaños de granos que son inferiores a $50\ \mu$.

10. Mediante la molturación a tamaños de partícula fina se puede lograr una distribución especialmente buena del polvo de titanio en la mezcla de reacción. Como con el empleo de titanio como catalizador de policondensación se puede prescindir de la adición de estabilizadores no se perjudican por estos productos acompañantes las propiedades mecánicas y eléctricas de los poliésteres obtenidos.

15. La esterificación o bien re-esterificación se efectúan en la forma usual. El componente ácido arriba definido y el componente glicólico arriba definido se calientan en una atmósfera de gas inerte entre sí a temperaturas entre 150 y $250\ ^\circ\text{C}$ empleándose en forma conocida compuestos de metal como catalizadores de esterificación o de re-esterificación.

20. Por la esterificación o bien re-esterificación con separación, por destilación, del agua o bien del alcohol monovalente, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, se obtienen ésteres diglicólicos esencialmente monómeros que en dependencia de la clase del glicol en exceso a separar por destilación se policondensan a temperaturas entre 200 y $330\ ^\circ\text{C}$ en vacío en ausencia

25.



- 7 - 375930

de oxígeno.

- Como catalizadores de la re-esterificación se pueden emplear en forma conocida ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido p-toluenosulfónico o también incluso compuestos de metal, tales como trióxido de antimonio, óxido de cinc, hidróxido de cinc y alcalino-térreo, fluoruro alcalino, plomo y cinc, acetatos de metal alcalino-térreo y metal alcalino, de cinc, manganeso y plomo, antimoniononiltartrato potásico, hidruros de metales alcalinos y alcalino-térreos, carbonatos de metales alcalinos, boratos de metales alcalinos y alcalino-térreos, de cinc y manganeso. Como catalizadores de re-esterificación entran en consideración los mismos compuestos metálicos; tan solo el trióxido de antimonio es inadecuado como catalizador de re-esterificación. Estos catalizadores se emplean en cantidades de un 0,001 a un 0,5 % en peso referido al componente ácido.
- 5.
- 10.
- 15.

- El procedimiento de la presente invención es especialmente de importancia para la preparación de poliésteres que se componen como mínimo en un 85 % en peso, referido al componente ácido, de ácido tereftálico, ya que estos poliésteres son de gran importancia tanto en la técnica de los textiles como también en la fabricación de fibras industriales y en la fabricación de materiales sintéticos industriales. Como
- 20.

375930



- ulterior componente ácido se emplean ante todo el ácido isof
tálico y naftalin-(2,6)-dicarboxílico. El componente glicó-
lico técnicamente mas importante es el etilenglicol. Además
se emplea también en reducidas cantidades el dietilenglicol
5. y el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano. Si se quiere aumen
tar la teñibilidad del poliéster se agrega 2,2-bis-(4'- β -hi
droxietoxifenil)-propano. Mediante la selección del catali
zador de esterificación o de re-esterificación se tiene ám
pliamente en la mano el regular el comportamiento de crista
10. lización del poliéster.

- Para la obtención de poliésteres cuyo componente áci
do se compone en un 85 % de tereftalatos, se parte ventajosa
mente de mezclas de ésteres de dimetilo que en un 85 % en pe
so se componen de tereftalato de dimetilo y de glicoles, pre
15. ferentemente etilenglicol, se separa por destilación a tempe
raturas hasta 250°C bajo presión normal y en ausencia de oxí
geno el metanol y el etilenglicol. Los tiempos de reacción
ascienden en este caso, según la cantidad de preparado y se
20. gún la selección del sistema catalítico, entre 30 minutos y
6 horas. Después se polimeriza a temperaturas entre 240 y
330°C, preferentemente entre 250 y 300°C bajo presión redu
cida hasta que se haya alcanzado el grado de policondensa
25. ción deseado. La fusión de poliéster obtenida se extrae a
presión del recipiente de reacción y en la forma usual se
granula o se recorta.



Las partes indicadas en los ejemplos siguientes son partes en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados. Para la medición de las viscosidades intrínsecas se emplearon soluciones de 1 g de poliéster en 100 cc de una

- 5. mezcla de partes iguales de fenol y tetracloroetano. La temperatura de cristalización (temperatura de la velocidad máxima de cristalización) y la temperatura de gelificación y el punto de fusión se determinan en muestras tratadas térmicamente y enfriadas bruscamente con ayuda del calorímetro diferencial DSC-1 de la firma Perkin-Elmer. La proporción de calentamiento asciende a 16°C/minuto.
- 10.

Ejemplo 1

- 15. Se calienta una mezcla de 388 partes de tereftalato de dimetilo, 310 partes de etilenglicol, 0,08 partes de acetato de manganeso y 0,2 partes de un polvo metálico de titanio con una granulometría de hasta 45 μ con agitación y en
- 20. ausencia de oxígeno del aire a unos 220°C. En el plazo de 70 minutos se separan por destilación el metanol y el etilenglicol. Continuando la agitación durante 5 horas y calentando a temperaturas alrededor de los 270° bajo un vacío
- 25. de 0,3 - 0,5 Torr se obtiene un tereftalato polietilénico incoloro del punto de fusión 258° y una viscosidad intrínseca de 0,84. La temperatura de gelificación asciende a 77°,



la temperatura de cristalización a 154° . El poliéster se puede hilar a fibras de muy buen estiramiento con excelentes propiedades de uso.

Ejemplo 2

5. Se calienta una mezcla de 388 partes de tereftalato de dimetilo, 310 partes de etilenglicol, 0,16 partes de acetato de plomo y 0,16 partes de polvo de titanio metálico con una granulometría de hasta 100μ con agitación y en ausencia de oxígeno del aire a temperaturas entre 180 y 220° . En el 10. plazo de 30 minutos se separan por destilación el metanol y el etilenglicol. Continuando la agitación durante 5 horas y calentando a temperaturas alrededor de unos 270° bajo un vacío de 0,3 - 0,5 Torr se obtiene un poliéster incoloro con una viscosidad intrínseca de 1,04 y un punto de fusión de 15. 253° . La temperatura de gelificación asciende a 76° , la temperatura de cristalización a 142° .

Ejemplo 3

- Una mezcla de 388 partes de tereftalato de dimetilo, 20. 310 partes de glicol, 0,08 partes de acetato de cinc y 0,12 partes de titanio metálico pulverizado con una granulometría de hasta 20μ se calienta con agitación y en ausencia de oxígeno del aire a temperaturas de hasta 220° . En el plazo de 50 minutos se separa por destilación el metanol y el etilenglicol.
25. Continuando la agitación durante 5 horas y calentando



375930

- a temperaturas alrededor de unos 270° con un vacío de 0,3-0,5 Torr se obtiene un poliéster incoloro con una viscosidad intrínseca de 1,01 y un punto de fusión de 225° . La temperatura de gelificación asciende a 76° , la temperatura de cristalización a 154° . Este producto es muy adecuado para la fabricación de fibras y películas con buenas propiedades de uso.

Ejemplo 4

- 300 partes de tereftalato de dimetilo, 210 partes de etilenglicol, 0,475 partes de acetato de calcio y 0,03 partes de polvo de titanio de una granulometría de hasta 5μ se mantienen durante 1 hora y 30 minutos bajo agitación y en ausencia de aire a 195° , después durante 40 minutos a 220° . Se separan por destilación el metanol y el etilenglicol. En el plazo de 40 minutos se calienta la mezcla de reacción a 275° y se pone bajo un vacío de 0,2 hasta 0,5 Torr. En el plazo de $4 \frac{3}{4}$ de hora se obtiene tereftalato de polietileno con una viscosidad intrínseca de 0,76, el punto de fusión se encuentra en 263° , la temperatura de gelificación es de 76° , la temperatura de cristalización de 127° . El poliéster blanco se puede elaborar mediante una máquina de moldeo por inyección en forma de cuerpos moldeados de alta estabilidad de forma.

- Se comprenderá que sin separarse del espíritu y alcance de este invento, definidos en las cláusulas siguientes,

- 12 - 375930

27 E

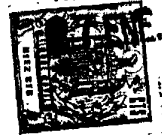


pueden introducirse modificaciones y variaciones en aquél.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-

5. cerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Austria con fecha y número siguientes:
10. 29 de enero de 1969, nº A-873/69; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1^{er} Certificado de Adición por 20 años en España por: Mejoras introducidas en
15. el objeto de la patente principal nº 361.378, presentada el 13 de diciembre de 1968 por: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTERES; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 361.378, presentada el 13 de diciembre de 1968
20. por PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTERES, mediante calentamiento a temperaturas entre 150 y 250°C de al menos un componente ácido del grupo de los ésteres de dialquilo de bajo peso molecular de un ácido dicarboxílico aromático difuncional, que contiene de 1 a 2 anillos ben-
25. cénicos y de 8 a 20 átomos de carbono, del mismo ácido di-

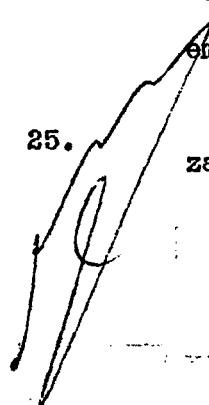


5. carboxílico aromático, del éster dialquílico de bajo peso molecular de un ácido dicarboxílico alifático difuncional, que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, y del mismo ácido dicarboxílico alifático (a), al menos con un glicol difuncional del grupo de los alcanodíoles que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, dietilenglicol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y 2,2-bis-(4'- β -hidroxietoxifenil)-propano (b) con eliminación del alcohol de bajo peso molecular y del agua, con formación de ésteres diglicólicos esencialmente monómeros, calentamiento del mencionado éster diglicólico en presencia de un catalizador de policondensación con separación por destilación del glicol en exceso y formación de poliéster a temperaturas entre 200 y 330°C, preferentemente entre 250 y 300°C, caracterizadas porque dicho catalizador de policondensación contiene titanio metálico en forma de polvo.
- 10.
- 15.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el titanio se emplea en una concentración de 0,0001 hasta 0,5 % en peso, referido al peso del componente ácido, preferentemente un 0,001 hasta 0,1 % en peso.

3.- Mejoras según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque como componente ácido se emplea éster dialquílico de bajo peso molecular.

4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque el componente ácido es al menos un éster



375930

275



dialquílico de un ácido dicarboxílico del grupo ácido tereftálico, isoftálico, naftalín-(2,6)-dicarboxílico, difenildicarboxílico, adípico y sebácico.

5. 5.- Mejoras según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la formación del éster diglicólico esencialmente monómero y la policondensación se efectúan en recipientes de reacción independientes.

10. 6.- Mejoras según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se emplea titanio metálico con una granulación de hasta 50 μ , preferentemente de hasta 20 μ en el recipiente de policondensación.

15. 7.- Mejoras según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizadas porque para alcanzar esta granulometría en el recipiente de policondensación, el recipiente de policondensación se le anteconecta un filtro con un ancho de mallas de 50 μ , preferentemente 20 μ .

20. 8.- Mejoras según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque al menos un 85 % en peso del componente ácido se compone de tereftalato dimetílico.

25. 9.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 361.378, presentada el 13 de diciembre de 1968, por- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PO



LIESTERES; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Este Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

27 ENE 1970

SANDOZ, A.G.

GÓMEZ ACEBO Y MODELA
p. p. Firmador F. Hernández Ruiz