

JB.

C. NS 325T (AKU 1270)

388521



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>001</u>
SUBCLASE <u>G</u>

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

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S.A. de nacionalidad española  
domiciliada en Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654  
BARCELONA

por:

"Procedimiento para la preparación de una solución  
concentrada de dióxido de germanio".

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La invención se refiere a un procedimiento  
para la preparación de una solución concentrada de  
dióxido de germanio en un glicol, pudiendo usarse di-  
cha solución concentrada en la preparación de un polié-  
5 ter por poliocondensación de tereftalato glicólico, más

- 2 - 388521



12 FEB. 1971

particularmente de tereftalato de etilenglicol.

Ya es conocido que el dióxido de germanio es un catalizador apropiado en la preparación de estos poliésteres y lleva a la obtención de polímeros incoloros.

5 Este catalizador tiene el inconveniente que, no solo favorece la reacción de policondensación sino también la formación de diglicoles tales como el dietilenglicol, el cual ocasiona la presencia de grupos éter en las cadenas poliéster.

10 A partir de estudios cinéticos se ha encontrado que esta formación de dietilenglicol ocurre especialmente a altas temperaturas y en un medio que contenga grupos terminales glicol en elevada concentración. En la fase inicial de la policondensación existen estas dos  
15 condiciones de forma que, en presencia de dióxido de germanio, habrá una considerable formación de dietilenglicol. Es por tanto deseable que el dióxido de germanio se añada a alguna fase posterior a la policondensación, lo que llevará a un descenso considerable del contenido de grupos éter en el polímero. No obstante, para este fin se requiere que el glicol contenga un elevado porcentaje de dióxido de germanio. La solubilidad del dióxido de germanio en glicol es limitada por lo  
20 que una cantidad relativamente grande de esta solución debe añadirse a la mezcla de reacción. El gran volumen requerido supone una desventaja, particularmente si la solución debe ser añadida en una fase algo avanzada de la policondensación, ya que luego debe evaporarse repentinamente una gran cantidad de glicol, que puede condu-

388521



5 cir al reactor a una sobre ebullición. Además, la adición de glicol causa un descenso de la temperatura que facilita la despolimerización. Otro inconveniente de esta solución bajo-concentrada es el hecho de que en la planta de fabricación serán necesarios unos depósitos relativamente grandes para almacenar la solución de catalizador requerida para un cierto período de tiempo.

10 Ya se ha propuesto incrementar la solubilidad del dióxido de germanio en flicol (véase demanda de patente holandesa nº 68-07741) disolviendo, sucesivamente, el dióxido de germanio en agua hasta un 1% en peso, mezclando la solución acuosa resultante con glicol, y separando el agua de la mezcla por destilación. Sin embargo, este procedimiento conocido tiene varias desventajas. La primera de todas, es de que es laborioso y, además, sólo permite la obtención de soluciones con una concentración no superior a 3%. Asimismo, estas soluciones no siempre tienen la estabilidad requerida para una aplicación práctica.

15 También se ha propuesto (véase demanda de patente holandesa nº 67-13936) incrementar la solubilidad del dióxido de germanio en glicol por adición de ciertas aminas. No obstante, en soluciones preparadas por este procedimiento, la concentración de dióxido de germanio es varias veces menor que la obtenida por el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

20 También se ha propuesto (véase demanda de patente holandesa nº 67-13936) aumentar la solubilidad

388521



del dióxido de germanio en glicol por, sucesivamente, disolución del dióxido de germanio en glicol con calentamiento, y concentración de la solución resultante por destilación de parte del glicol. No obstante las soluciones, obtenidas por este método, tienen un contenido de dióxido de germanio que aún es considerablemente menor que el de las soluciones obtenidas de acuerdo con la invención. Asimismo, se evidencia en dicha demanda que soluciones uniformes con un contenido de dióxido de germanio de 1.5% en peso, no son estables, y a elevadas concentraciones la inestabilidad es aun mucho mayor.

El procedimiento para la preparación de soluciones concentrada de germanio de acuerdo con la invención se caracteriza en que la solución concentrada se prepara para que contenga una cantidad de un polietilenglicol. Ejemplos de polietilenglicoles apropiados son el trietilenglicol, el tetraetilenglicol, el metil carbitol y, de manera particular, el dietilenglicol.

Puede parecer extraño que si se procuran medios de contrarrestar la formación de grupos éter durante la preparación de un poliéster, se haga uso de soluciones que en si mismas contengan un gran número de grupos éter, no obstante, se ha encontrado sorprendentemente, que el número de grupos éter añadidos a la mezcla de reacción de este modo, lleva a una concentración considerablemente baja de grupos éter en las cadenas del poliéster en relación con el número



de grupos éter formados en las reacciones de policondensación, para la preparación de poliésteres, con la ayuda de las soluciones diluídas usuales de dióxido de germanio en etilenglicol. En fin, pueden obtenerse polímeros que sean pobres en grupos éter.

Se ha encontrado que de la forma indicada, la solubilidad del dióxido de germanio en glicoles puede aumentarse considerablemente. También se ha encontrado que el uso de estas soluciones no tiene efectos perjudiciales sobre las propiedades del polímero, de manera particular la ausencia de color; y no hay inconvenientes en la adición de estas soluciones durante una fase avanzada del proceso de policondensación, con el resultado de que en dicha fase se reduce grandemente la formación de grupos éter en el polímero, ya que por regla general se alcanza una velocidad de policondensación suficientemente alta con el uso de 0,03% en peso de dióxido de germanio, calculado sobre la cantidad de tereftalato de dimetilo usado, siendo las cantidades de glicol y dietilenglicol que resultan añadidas juntamente con la solución concentrada de catalizador de acuerdo con la invención tan pequeñas que no presentan ninguna dificultad.

Las soluciones preparadas según la invención pueden contener hasta un 60% en peso, o más, de dióxido de germanio y además son estables, lo que implica que aun después de un prolongado período de tiempo no presentan ninguna separación de dióxido de germanio.

El procedimiento de acuerdo con la invención

- 6 -  
388521



puede llevarse a cabo de una manera muy simple por sus-  
pensión de una cantidad de dióxido de germanio amorfo  
en glicol. manteniendo la mezcla a la temperatura de  
ebullición del glicol hasta que se obtiene una solución  
5 clara, y concentrando la solución por evaporación par-  
cial del glicol. teniendo cuidado de que durante este  
proceso de concentración el concentrado contenga la  
cantidad requerida de dietilenglicol. La cantidad de  
glicol a evaporar se determina por la concentración de-  
10 seada de dióxido de germanio en la solución concentra-  
da obtenida.

La cantidad de dietilenglicol contenida en el  
concentrado, dependerá de la concentración deseada de  
dióxido de germanio. Generalmente, se requiere tanto  
15 más dietilenglicol cuanto más elevado es el porcenta-  
je de dióxido de germanio contenido en la solución  
obtenida.

Para la preparación de soluciones con un con-  
tenido de dióxido de germanio de un 25% en peso e más,  
20 el disolvente final usado sólo consistirá en dietilen-  
glicol, mientras que para soluciones al 10% la rela-  
ción entre dietilenglicol y etilenglicol en la solu-  
ción estará entre 50/50 y 60/40.

Fuesto que el calentamiento del glicol va acom-  
25 pañado de la formación de dietilenglicol, la cantidad  
de dietilenglicol contenido en la solución concentrada  
se obtiene muchas veces durante el proceso de concen-  
tración. La cantidad de dietilenglicol formada depen-  
de de la duración del proceso de evaporación y de la



temperatura a la que tiene lugar y por ello puede regularse variando tiempo y presión.

Alternativamente, puede añadirse dietilenglicol antes o durante el proceso de evaporación, con el resultado de que el tiempo y/o presión pueden reducirse lo que es de especial importancia si deben obtenerse elevadas concentraciones de dióxido de germanio.

Las soluciones de dióxido de germanio obtenidas por las variantes más arriba indicadas del procedimiento de acuerdo con la invención, son algunas veces ligeramente turbidas. No obstante, con un microscopio a un aumento de 1000 por 1, no se encontraron partículas sólidas.

Añadiendo una pequeña cantidad de un hipofosfito, tal como el hipofosfito sódico, pueden obtenerse soluciones perfectamente claras. El hipofosfito sódico puede añadirse durante la preparación de la solución clara de dióxido de germanio en etilenglicol y la cantidad requerida depende del grado de concentración del dióxido de germanio en la solución concentrada. En concentraciones muy fuertes esta cantidad es de un 33% en peso, calculada respecto al dióxido de germanio, por cuanto con soluciones de un 10% o menos el efecto deseado ya se obtiene con una cantidad de hipofosfito sódico de un 10%, calculada respecto al dióxido de germanio. No hay ventajas particulares si se usan cantidades superiores a un 50% en peso.

En una variante especial del procedimiento de acuerdo con la invención las soluciones son tan con-

388521



centradas que al enfriarles se solidifican. Estas soluciones sólidas se obtienen si el contenido de dióxido de germanio en las soluciones concentradas es de 25 a 30% en peso o más.

5           A estas soluciones sólidas de dióxido de germanio puede dárseles la forma de tabletas o píldoras y en la preparación de un poliéster pueden ser añadidas, en la cantidad deseada, durante el proceso de policondensación. Cuando estos artículos moldeados entran  
10 en contacto con el polímero fundido, se vuelven líquidos, después de lo cual el catalizador se distribuye homogéneamente por toda la mezcla de reacción. El procedimiento de acuerdo con la invención hace posible la obtención de soluciones concentradas de dióxido de  
15 germanio cuyo contenido en dióxido de germanio puede tener cualquier valor comprendido entre 3 y 60% en peso o más.

Es preferible que la solución de dióxido de germanio obtenida por el procedimiento según la invención  
20 se añada después que el grado de policondensación ha alcanzado un valor comprendido entre 10 y 20, porque luego el tiempo de policondensación no es influenciado desfavorablemente y, además, es menor la formación de enlaces éter.

25           La policondensación del tereftalato glicólico con la ayuda de una solución concentrada de dióxido de germanio, obtenido por el procedimiento de acuerdo con la invención, puede llevarse a cabo por cualquiera de los muchos métodos en sí conocidos a través de la li-



teratura, por ejemplo a partir de ácido tereftálico, o un éster de dicho ácido, y etilenglicol, en presencia o no de uno o más de los catalizadores de esterificación o intercambio de éster ya conocidos.

5 Al objeto de obtener efectos particulares puede añadirse compuestos, como es natural, a la mezcla de reacción antes o durante la policondensación. Ejemplos de los mismos son los agentes mateantes tales como el dióxido de titanio previamente dispersado o no  
10 en un pre-polímero (partida principal), y pigmentos colorantes, coadyuvantes del tejido, coadyuvantes de cristalización, estabilizadores tales como fosfitos y fosfatos, etc. Alternativamente, los compuestos antes mencionados pueden añadirse, total o parcialmente, a  
15 la solución concentrada de dióxido de germanio o a un artículo modelado del mismo.

Con la ayuda de soluciones concentradas de dióxido de germanio, obtenidas por el procedimiento de acuerdo con la invención es también posible, naturalmente, preparar polímeros a partir de una mezcla de  
20 glicoles, o por substitución de una pequeña proporción de ácido tereftálico por un ácido diferente tal como el ácido isoftálico.

En los siguientes ejemplos se ayuda a la comprensión de la invención:  
25

Ejemplo 1.-

En un frasco de tres bocas provisto de un agitador, un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno, se suspendieron 9 gramos de dióxido de germanio



amorfo en 300 ml de etilenglicol con rigurosa agitación e introducción de nitrógeno. La suspensión se hirvió durante una hora a reflujo, siguiéndose la introducción de nitrógeno (temperatura de unos 200°C). La solución  
5 resultante se filtró bajo nitrógeno a través de un filtro de vidrio fino al objeto de separar el dióxido de germanio cristalino no disuelto (alrededor de un 0,5% de la cantidad total de  $\text{GeO}_2$ ). La solución clara resultante se concentró en unas 2,5 horas destilándose  
10 etilenglicol, mientras se pasaba nitrógeno a su través, hasta que el peso del residuo fue de unos 45 g, alcanzando la temperatura unos 230°C. La solución incolora y prácticamente clara obtenida contenía un 20% en peso de etilenglicol. La solución permaneció perfectamente  
15 estabilizada durante varias semanas, sin embargo se mantuvo la solución bajo nitrógeno, debido a la rápida formación de piel si se la exponía al aire.

Ejemplo 2.-

Una solución clara de 9 gramos de  $\text{GeO}_2$  en 300 ml  
20 de etilenglicol se preparó según se describe en el Ejemplo 1. A esta solución clara se añadieron 27 gramos de dietilenglicol. La solución se concentró destilando etilenglicol, bajo presión reducida y a unos 150°C, durante un período de tiempo de una hora, hasta  
25 que el peso del residuo fue de unos 45 g. La solución concentrada resultante era equivalente a la obtenida en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3.-

Se preparó una solución clara de 9 gramos de

388521

12 FEB 1957



5 GeO<sub>2</sub> en 300 ml de etilenglicol que también contenía  
 3 gramos de hipofosfito sódico, tratándola posterior-  
 mente tal como se describe en el Ejemplo 1. La solu-  
 ción concentrada resultante, que contenía un 20% en pe-  
 so de GeO<sub>2</sub>, era incolora y después de varias semanas  
 aún era perfectamente clara.

Ejemplo 4.-

10 Tal como se describe en el Ejemplo 1, se pre-  
 paró una solución clara de 9 gramos de GeO<sub>2</sub> en 300 ml  
 de etilenglicol. La solución se concentró por destila-  
 ción del etilenglicol hasta que el peso del residuo  
 fue de unos 18 g., alcanzando la temperatura unos 260°C.  
 La solución concentrada resultante, que contenía un 50%  
 en peso de GeO<sub>2</sub>, era incolora y practicamente clara.  
 15 Después de enfriar a 200°C bajo nitrógeno se formó gra-  
 dualmente una masa espesa y viscosa. Después de enfriar  
 a la temperatura ambiente se obtuvo un producto sólido,  
 prácticamente claro. Si se calentaba, este producto  
 sólido empezaba a reblandecerse a los 70 a 80°C y a unos  
 20 200°C cambiaba en una solución incolora y prácticamen-  
 te clara.

Ejemplo 5.-

25 50 Kg. de tereftalato de dimetilo se transeste-  
 rificaron en unas 3 horas de 40 l. de etilenglicol, en  
 presencia de 17 gramos de acetato de manganeso -4H<sub>2</sub>O,  
 siendo la temperatura final de 240°C. Una vez comple-  
 tada la transesterificación se añadieron 15 gramos de  
 fosfito de trifenilo y la mezcla de sometió a policon-  
 densación en un autoclave bajo presión reducida a 280°C

388521



5 en una atmósfera de nitrógeno. Después de unos 45 min.  
a una presión de unos 15 mm Hg, se añadieron 75 gramos  
de una solución de dióxido de germanio al 20% (prepara-  
da según el Ejemplo 1) a la mezcla de reacción. Poste-  
riormente se redujo la presión a unos 0,1 mm. de Hg, y  
la mezcla se sometió a policondensación hasta obtener  
un polímero con una viscosidad relativa de 1.64 medida  
en una solución al 1% en un m-cresol a 25°C. El polí-  
mero resultante era perfectamente claro, tenía un color  
10 excelente, y contenía un 0,6% en peso de dietilenglicol.  
Un polímero obtenido de igual forma, pero al cual se le  
añadió una solución al 0,5% de  $GeO_2$  al completarse la  
reacción de ester-intercambio, de ésteres tenía un con-  
tenido de un 2,0% en peso de etilenglicol.

15 Ejemplo 6.-

Se preparó poli(tereftalato de etileno) según  
se ha descrito en el Ejemplo 5, pero el dióxido de ger-  
manio se añadió en forma de una pildora que contenía  
30 gramos de la solución sólida preparada de acuerdo  
20 con el Ejemplo 4. El polímero obtenido era perfecta-  
mente claro, tenía un color excelente, y contenía un  
0,6% en peso de dietilenglicol.

N O T A

25

Se reivindica como objeto de esta patente:

- 1.- Procedimiento para la preparación de una  
solución concentrada de dióxido de germanio en un gli-  
col, aplicable concentrada como catalizador en el pro-

*Prof.*



ceso de policondensación de tereftalatos glicólicos, para la preparación de poliésteres, en el que el dióxido de germanio amorfo se suspende en el glicol, se mantiene esta suspensión a la temperatura de ebullición del glicol hasta obtener una solución clara y se concentra la solución por evaporación parcial del glicol, caracterizado en que el proceso de concentración de la solución se lleva a cabo bajo condiciones de tiempo y de presión tales que la cantidad de polietilenglicol formado por el calentamiento del glicol durante dicha concentración, compensada en caso necesario mediante aportación exterior, de polietilenglicol de lugar a la presencia en la solución concentrada de dióxido de germanio final de al menos un 5% en peso de polietilenglicol para que dicha solución concentrada pueda contener de 3 a 60% en peso de dióxido de germanio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el polietilenglicol aportado es dietilenglicol.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la aportación de dietilenglicol se efectúa antes del proceso de concentración de la solución.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la aportación de dietilenglicol se efectúa durante el proceso de concentración de la solución.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por ajustar las condiciones

*Ref.*

388521



5 del proceso de concentración y la aportación de dietilenglicol de manera que se alcance una concentración tan elevada de dióxido de germanio en la solución concentrada final que, al enfriar a la temperatura ambiente, ésta solidifique.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que la concentración de dióxido de germanio en la solución concentrada resultante, a la que ésta es sólida a temperatura ambiente, es al menos de 25 a 30% en peso.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que la solución sólida de dióxido de germanio se moldea en forma de tabletas para su aplicación como catalizador en el proceso de policondensación de tereftalatos glicólicos para la preparación de poliésteres.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la solución se clarifica mediante la acción de una pequeña cantidad de un hipofosfito de metal alcalino que se incorpora durante la preparación de la solución clara de dióxido de germanio en el glicol.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que el hipofosfito de metal alcalino empleado es hipofosfito sódico.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que el hipofosfito sódico se emplea en la proporción de 10 a 50% en peso, calculada sobre el dióxido de germanio.

*Ref.*

388521



11.- Procedimiento para la preparación de una solución concentrada de dióxido de germanio.

Esta memoria consta de quince páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 12 FEB. 1971

P. A.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed text "P. A." and extending upwards towards the date.

*Prof.*