

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
 Registro de la Propiedad Industrial



19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	2.5.78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
670.654	26.3.76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F 3/04, 3/06, 9/00	457.171

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA PREPARAR NUEVOS COMPUESTOS BIMETALICOS"

71 SOLICITANTE (S)
M&T CHEMICALS INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
James Franklin Kenney

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.816)

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a la preparación de poliésteres incoloros, lineales, formadores de fibras. Esta invención se refiere, además, a una nueva clase de compuestos que son utilizables, tanto como catalizadores de transesterificación, como de policondensación, para la preparación de poliésteres incoloros, formadores de fibras, y a un método para preparar estos compuestos.

Se emplean en grandes cantidades, para la preparación de fibras textiles, además de películas para embalajes y otros usos, los poliésteres de alto peso molecular, en particular el poli(tereftalato de etileno). Los poliésteres de este tipo se producen a escala comercial, haciendo reaccionar un éster dialcohólico de un ácido carboxílico con un alcoholenglicol. El ácido puede ser alifático o aromático, pero el ácido utilizado con la mayor frecuencia para la preparación de poliésteres formadores de fibras, es el ácido tereftálico, usualmente en forma del éster dimetílico, y el glicol más preferido es el etilenglicol. Típicamente, el éster de ácido tereftálico y el glicol se hacen reaccionar a temperaturas entre 140 y aproximadamente 220°C, bajo la presión atmosférica. La reacción se continúa hasta que sustancialmente la totalidad del metanol u otro alcohol presente en el tereftalato de dialcoholo inicial, ha sido eliminado de la mezcla de reacción. Esta etapa de la preparación del poliéster, conocida como intercambio de éster o transesterificación, se lleva a cabo, convencionalmente, en presencia de un catalizador. Los compuestos que hasta ahora han sido empleados para esta finalidad, incluyen las sales de los metales alcalinos y

de los metales alcalino-térreos. También se han empleado los metales libres por si mismos, así como las sales de manganeso y cinc. La presencia de estos compuestos o elementos en cantidades catalíticas durante la etapa subsiguiente de policondensación, es, en algunos casos, perjudicial para ciertas propiedades, en particular para el color, del poliéster final. Por lo tanto, es una práctica común añadir un agente secuestrante, tal como un triéster de ácido fosfórico u otro compuesto de fósforo, con el fin de inactivar el catalizador de transesterificación.

La segunda fase del poliéster es una policondensación del éster de glicol formado durante la etapa de intercambio de éster. La policondensación se lleva a cabo, convencionalmente, a temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C, preferiblemente entre 270 y 290°C., bajo una atmósfera inerte y a presiones tan bajas como las que pueden conseguirse en la práctica, para reducir a un mínimo la degradación inducida térmicamente del prepolímero. La eliminación del producto secundario alcoholenglicol, a medida que éste se forma, se considera esencial para conseguir el alto peso molecular deseado. La operación de policondensación requiere, usualmente, de 1 a 4 horas. El polímero final muestra deseablemente una viscosidad inherente mayor de 0,5. Los catalizadores convencionalmente empleados para la operación de policondensación, incluyen compuestos de antimonio, titanio y estaño. La actividad catalítica de los compuestos de antimonio solubles, tales como el triacetato de antimonio, se considera extraordinaria, pero muchos de estos compuestos son fácilmente reducidos a antimonio elemental gris, en particular bajo las condiciones empleadas

para la policondensación. Como el antimonio elemental comunica con frecuencia un color gris al polímero, no pueden ser utilizables los catalizadores de antimonio solubles para la preparación de un polímero incoloro, en ausencia de pigmentos o deslustrantes. Además, los compuestos de antimonio trivalente, tales como las sales de ácido y los alcóxidos, son fácilmente hidrolizados por las pequeñas cantidades de agua presentes en la atmósfera, para formar productos que son insolubles, incluso en cantidades catalíticas, en la mezcla de reacción de policondensación.

El color y otras propiedades de un poliéster, pueden ser afectadas de manera adversa por los productos de las reacciones secundarias que tienen lugar durante la transesterificación y policondensación. Algunos catalizadores de policondensación catalizan también la formación de estos productos secundarios, los cuales pueden incluir dietilenglicol y oligómeros superiores de etilenglicol. Estos oligómeros son particularmente indeseables, puesto que reducen la estabilidad frente a la luz del poliéster, cuando se incorporan a la cadena del polímero en lugar del etilenglicol. Además, los segmentos de polímero que contienen los oligómeros anteriormente mencionados, muestran con frecuencia una afinidad para los colorantes diferente que los segmentos de polímero "convencionales", lo que da como resultado variaciones de tonalidad indeseables a lo largo de la longitud de una fibra, o entre las fibras preparadas a partir de diferentes tandas del mismo polímero.

Un objetivo de esta invención es definir una clase de catalizadores que proporcionarán poliésteres incoloros, de alto peso molecular. Un segundo objetivo es defi-

nir una clase de compuestos que catalizan, tanto el intercambio de éster como la policondensación, no precisan el uso de un agente secuestrante, y no perjudican de manera adversa a las propiedades químicas o físicas del polímero final. Otro objetivo es disminuir los intervalos de tiempo mínimos requeridos para la transesterificación y para la policondensación, utilizando los catalizadores de la técnica anterior.

Los objetivos precedentes se consiguen utilizando una nueva clase de compuestos bimetálicos, que catalizan tanto la transesterificación como la policondensación.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención proporciona un método para producir poli(tereftalatos de alcohol) de alto peso molecular, sustancialmente incoloros, formadores de película y de fibras, según el cual se hace reaccionar un alcoholenglicol, que contiene de 2 a 10 átomos de carbono, bajo condiciones de intercambio de éster, con un tereftalato de dialcohol inferior, en el cual el radical alcohol del tereftalato contiene, preferiblemente, de 1 a 4 átomos de carbono. El tereftalato de glicol resultante se policondensa a una temperatura entre 200 y 300°C, bajo presión reducida. El único catalizador presente durante la transesterificación y la policondensación, es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,3%, con relación al peso del tereftalato de dialcohol inferior, de un compuesto bimetálico obtenido por reacción de 1) un primer compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de antimonio (III) de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, alcóxi-

dos de antimonio (III) y circonio (IV), en los que los radicales alcohilo contienen de 1 a 12 átomos de carbono, y trióxido de antimonio (II) un segundo compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de cinc, calcio y manganeso de ácidos monocarboxílicos, sales de cinc, calcio y manganeso de ácidos dicarboxílicos, siendo la proporción molar de dicho primer compuesto a dicho segundo compuesto entre 1:1 y 1:6, respectivamente, y 3) por lo menos una cantidad estequiométrica de un tercer compuesto seleccionado del grupo que consiste en anhídridos de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, alcoholes que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, y glicoles que contienen de 2 a 20 átomos de carbono. Los presentes catalizadores son nuevos compuestos y, como tales, constituyen parte de la presente invención.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los presentes catalizadores contienen antimonio trivalente o circonio tetravalente, en combinación con manganeso, cinc o calcio. Los catalizadores contienen, también, un radical obtenido por eliminación del átomo de hidrógeno lábil desde el átomo de oxígeno de un alcohol, un glicol o un ácido carboxílico. Los catalizadores pueden prepararse por reacción de trióxido de antimonio o de una sal de circonilo, con una sal de manganeso, cinc o calcio de un ácido carboxílico en presencia de por lo menos una cantidad estequiométrica de un alcohol, un glicol o un anhídrido de ácido carboxílico. Opcionalmente, se puede emplear, en lugar del trióxido de antimonio, una sal de antimonio correspondiente.

Alternativamente, la sal de antimonio o

de circonilo puede prepararse en presencia de sal de manganeso, cinc o calcio, haciendo reaccionar el ácido carboxílico deseado con un trihalogenuro de antimonio o con un halogenuro de circonio (IV). El halogenuro puede ser el cloruro, bromuro o yoduro.

Los ácidos monocarboxílicos adecuados están representados por la fórmula  $RCOOH$ , en la que R es alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcoholarilo o aralcoholo. Los grupos alcoholo representativos incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y homólogos superiores que contienen hasta 19 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 11 átomos de carbono, en una cadena lineal o ramificada. El grupo alcoholo puede contener, opcionalmente, sustituyentes inertes, tales como un grupo fenilo. Cuando R es arilo, éste puede ser fenilo o naftilo y puede contener, opcionalmente, uno o más sustituyentes inertes, tales como grupos alcoholo. Los ácidos dicarboxílicos utilizables corresponden a la fórmula  $HOOCR'COOH$ , en la que R' es un equivalente divalente de R y contiene de 1 a 18 átomos de carbono.

El alcohol, glicol o anhídrido es un líquido a la temperatura de la reacción y se emplea, preferiblemente, en un exceso considerable con relación a la cantidad estequiométrica necesaria para reemplazar la porción aniónica de la totalidad de las sales iniciales, que funciona, por lo tanto, como reactivo y como diluyente. Se puede emplear opcionalmente un diluyente orgánico inerte adicional, para disminuir el punto de ebullición de la mezcla de reacción hasta situarlo en el margen deseado de 100 a aproximadamente 200°C. La reacción se realiza,

preferiblemente, a la temperatura del punto de ebullición, para facilitar la eliminación de cualquier agua que se forme como producto secundario de la reacción. La reacción entre las sales y el compuesto de hidroxilo o anhídrido, es sustancialmente completa en el término de 1 a 3 horas. El producto, un alcóxido o carboxilato bimetálico, es solamente soluble de manera ligera en el diluyente, en particular a la temperatura ambiente, y es fácilmente aislado desde la mezcla de reacción mediante filtración o decantación.

La proporción molar del compuesto de antimonio trivalente o de zirconio tetravalente, con relación a la sal de manganeso, cinc o calcio, es entre 1:1 y 1:6. Se prefiere una proporción molar de 1:4.

La existencia de los presentes catalizadores como compuestos aislados, en lugar de como mezclas de sales, ha sido confirmado por análisis térmico diferencial. Los compuestos derivados de los alcoholes monofuncionales o de los anhídridos de ácido, muestran un punto de fusión endotérmico nítido, característico de un compuesto cristalino unitario, en lugar del correspondiente a una mezcla de compuestos. Las propiedades físicas de los catalizadores derivados de los glicoles o de los anhídridos de los ácidos polifuncionales, se parecen a las de los compuestos organometálicos polímeros conocidos. Estos compuestos no funden por debajo de los 450°C.

En una preparación típica de uno de los presentes catalizadores, una mezcla de trióxido de antimonio, acetato de manganeso, anhídrido acético y tolueno, se calienta hasta el punto de ebullición, recogién dose

el líquido que refluye, en un colector adecuado. Se continúa el calentamiento durante 1 a 2 horas, durante el cual tiempo aumenta la temperatura del destilado hasta 102°C. Por filtración se aísla un sólido blanco, una vez que la mezcla de reacción ha sido enfriada hasta la temperatura ambiente. El producto de esta reacción es un acetato de antimonio y manganeso, que funde de manera nítida a 310°C y que contiene 22,4% de manganeso y 20,8% de antimonio.

Los glicoles y alcoholes adecuados para la preparación de los presentes catalizadores, contienen de 1 a 20 átomos de carbono. Se entenderá que los glicoles contienen por lo menos dos átomos de carbono. Los anhídridos de ácidos carboxílicos adecuados contienen de 2 a 20 átomos de carbono, si derivan de un ácido dicarboxílico, tal como el ácido succínico, y de 4 a 40 átomos de carbono, si derivan de un ácido monocarboxílico.

Una característica singular de los presentes catalizadores es que éstos son activos, tanto en la transesterificación como en la policondensación. Este tipo de actividad es desusada entre los catalizadores de policondensación de la técnica anterior, los cuales se emplean, convencionalmente, en combinación con un catalizador de transesterificación, como se ha expuesto anteriormente. El catalizador de transesterificación posee, con frecuencia, un efecto adverso sobre la velocidad de la reacción de policondensación o sobre las propiedades del polímero final, que requiere, usualmente, la adición de un agente secuestrante, tal como un triéster del ácido fosforoso, después de completada la fase de transesteri-

ficación.

Los presentes catalizadores son eminentemente adecuados para la preparación de poli(tereftalato de etileno) mediante la policondensación de tereftalato de bis-(2-hidroxietilo) obtenido a partir de tereftalato de dimetilo y etilenglicol. También pueden utilizarse los mismos catalizadores cuando se prepara este poliéster por esterificación directa de ácido tereftálico con etilenglicol. Si se desea preparar un copoliéster, se puede reemplazar hasta el 50% en peso del tereftalato de dimetilo o del ácido tereftálico, por isoftalato de dimetilo o ácido isoftálico, dependiendo de si se emplea una operación de transesterificación o de esterificación directa, para preparar el polímero.

Los presentes catalizadores se emplean a una concentración comprendida entre 0,01 y 0,3%, con relación al peso del tereftalato de dialcohol inferior, cuando este último compuesto se emplea como material de partida.

Cuando los presentes compuestos se utilizan para catalizar una policondensación de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) formado por esterificación directa, en vez de por transesterificación, los límites de concentración precedentes son también válidos y están basados en el peso de este monómero.

Aunque los catalizadores de esta invención son particularmente adecuados para la preparación de poli(tereftalato de etileno), como se demuestra en los ejemplos que se adjuntan, debe entenderse que estos catalizadores pueden emplearse para preparar poliésteres

derivados de la reacción de cualquier ácido dicarboxílico con cualquier glicol. El término "glicol" se refiere a una clase específica de dioles, en los que los dos grupos hidroxilo están situados en átomos de carbono adyacentes. Para la preparación de los copolímeros se pueden emplear mezclas de ácidos, glicoles o ambos. El material de partida para estos poliésteres puede ser cualquier éster de glicol, de bajo peso molecular, del ácido dicarboxílico deseado, o una mezcla de tales ésteres. Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen los ácidos ftálico, isoftálico, adípico y sebácico.

Los presentes catalizadores pueden ser añadidos a la mezcla de reacción, en forma de sólido, en ausencia de cualquier líquido. Alternativamente, el catalizador sólido puede ser disuelto o uniformemente dispersado en un diluyente líquido. Como los presentes catalizadores son solubles en alcoholenglicoles, en la cantidad necesaria para catalizar la transesterificación y la policondensación, estos glicoles son medios particularmente adecuados para la introducción del catalizador.

Los presentes catalizadores son adecuados para la preparación de homopolímeros y copolímeros de tereftalato de etileno, incoloros, a una escala de laboratorio relativamente pequeña, así como en cantidades considerablemente mayores, mediante un procedimiento discontinuo o continuo. Utilizando los presentes catalizadores, es posible preparar estos polímeros a una velocidad considerablemente más rápida de lo que ha sido posible hasta ahora conseguir utilizando los catalizadores de la técnica anterior.

Los termogramas de análisis térmico diferencial (DTA) de los catalizadores descritos en los ejemplos que se acompañan, se obtuvieron bajo una atmósfera de nitrógeno, en el margen de temperaturas de 25°C a 450°C, a un ritmo de calentamiento de 15°C por minuto. Cada una de las muestras se insertó en un tubo capilar de vidrio tal que la altura de la muestra en el tubo era de 3 mm. Como referencia se utilizaron cuentas de vidrio.

Los termogramas de calorimetría de exploración diferencial (DSC) de los productos de poli(tereftalato de etileno) se obtuvieron bajo una atmósfera de nitrógeno en el margen de temperaturas de 25°C a 400°C, con un ritmo de calentamiento de 20°C por minuto. El tamaño de la muestra era de 10 mg y se utilizó una bandeja abierta como referencia.

La viscosidad inherente se midió a 30°C, utilizando una solución al 0,5% del poliéster en fenol/tetracloroetano (60/40).

Los ejemplos 1 a 14 describen la preparación de los catalizadores representativos dentro del alcance de las reivindicaciones presentes. Los ejemplos 15 a 28 enseñan la preparación de poli(tereftalato de etileno) utilizando estos catalizadores y, con fines de comparación, un catalizador representativo de la técnica anterior. Todas las partes y porcentajes se dan en peso, a menos que se indique de otro modo.

#### EJEMPLO 1

Un recipiente de reacción equipado con una entrada de nitrógeno, agitador, termómetro y condensador enfriado por agua, se cargó con 107 partes de acetato de

manganeso tetrahidrato, 250 partes de etilenglicol y 29 partes de trióxido de antimonio. Esta mezcla se calentó hasta el punto de ebullición. Se recogió un total de 128 partes del líquido de reflujo, durante el cual tiempo la temperatura de la mezcla de reacción aumentó desde 145 a 189°C. El destilado era una mezcla que contenía etilenglicol, agua y ácido acético. Cuando dejó de advertirse un incremento adicional de la temperatura de la mezcla de reacción con el tiempo, se dejó enfriar la mezcla de reacción, hasta la temperatura ambiente. El sólido de color pardo rojizo presente en el recipiente de reacción, se aisló, se lavó utilizando metanol anhidro y, seguidamente, se secó a 75°C bajo presión reducida. Se encontró que el sólido contenía 10,4% de manganeso y 23,6% de antimonio. El termograma obtenido utilizando el análisis térmico diferencial (DTA) no mostraba ningún máximo de fusión endotérmico, ni ningún máximo exotérmico característico de descomposición dentro del margen de 25°C a 450°C.

Estos datos indican que el compuesto es amorfo y de naturaleza polímera.

#### EJEMPLO 2

El recipiente de reacción se cargó con 19,8 partes de acetato de manganeso tetrahidrato, 222 partes de alcohol butílico y 5,8 partes de trióxido de antimonio. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición (100°C), bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 100 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 115°C. No se advirtió ningún incremento adicional de la temperatura de la mezcla de reacción con el tiempo, dejándose, después

de ello, enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. La fase sólida se aisló por filtración y se secó bajo presión reducida, a una temperatura de 90°C. Se obtuvieron veinte partes de un polvo blanco y se encontró que contenía 23,06% de manganeso y 24,05% de antimonio. El termograma DTA mostraba un punto endotérmico a 335°C, indicador del punto de fusión, mostrado por un compuesto cristalino, y ningún tipo de máximo exotérmico de degradación hasta los 425°C.

5

### EJEMPLO 3

El recipiente de reacción se cargó con 19,8 partes de acetato de manganeso tetrahidrato, 250 partes de tolueno, 5,8 partes de trióxido de antimonio y 51 partes de anhídrido acético. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición (85°C), bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 100 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 102°C. No se advirtió ningún aumento adicional de la temperatura de la mezcla de reacción con el tiempo, después de lo cual se dejó que la mezcla de reacción se enfriara hasta la temperatura ambiente. La fase sólida se aisló por filtración y se secó bajo presión reducida a una temperatura de 90°C. Se obtuvieron 21 partes de un polvo blanco, que resultó contener 22,35% de manganeso y 20,82% de antimonio. El termograma DTA mostraba un máximo endotérmico a 310°C, que era característico de un punto de fusión cristalino, y no mostraba ningún máximo exotérmico de degradación hasta los 425°C.

15

20

25

### EJEMPLO 4.

30

El recipiente de reacción se cargó con 34,3

partes de acetato de cinc dihidrato, 250 partes de etilenglicol y 11,6 partes de trióxido de antimonio. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición (160°C), bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 125 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 188°C. No se observó ningún aumento adicional de la temperatura de la mezcla de reacción, después de lo cual se dejó que la mezcla de reacción se enfriara hasta la temperatura ambiente. La fase sólida se aisló por filtración y se secó bajo presión reducida, a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron 25 partes de un polvo blanco, que resultó contener 18,5% de cinc y 30,57% de antimonio. El termograma DTA no mostraba ningún máximo endotérmico indicador de un punto de fusión, ni ningún máximo exotérmico indicador de una degradación, en el margen de 25°C a 450°C. Las propiedades físicas del producto son características de un sólido polímero amorfo.

#### EJEMPLO 5

El recipiente de reacción se cargó con 17,2 partes de acetato de cinc dihidrato, 222 partes de alcohol butílico y 5,8 partes de trióxido de antimonio. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición, bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 100 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 110°C, y permaneció en este punto durante varios minutos. Seguidamente la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento se aisló la fase sólida por filtración, se lavó con alcohol metílico anhidro, y se secó

/

bajo presión reducida a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron 9 partes de un polvo blanco, que resultó contener 25,77% de cinc y 45,44% de antimonio. El termograma DTA no mostraba ningún máximo endotérmico indicador de fusión, ni ningún máximo exotérmico en el margen de 25°C a 450°C. Las propiedades físicas del producto son características de un sólido polímero amorfo.

#### EJEMPLO 6

El recipiente de reacción se cargó con 17,6 partes de acetato de cinc dihidrato, 250 partes de tolueno, 5,8 partes de trióxido de antimonio y 51 partes de anhídrido acético. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición (94°C) bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 108 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 104°C y permaneció en ese punto durante varios minutos. Seguidamente, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento se aisló la fase sólida por filtración, y se secó bajo presión reducida a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron veinte partes de un polvo blanco, el cual resultó contener 24,52% de cinc y 22,77% de antimonio. A 295°C el termograma DTA mostraba un punto endotérmico indicador del punto de fusión mostrado por un material cristalino.

#### EJEMPLO 7

El recipiente de reacción se cargó con 31 partes de acetato cálcico monohidrato, 250 partes de etilenglicol y 11,6 partes de trióxido de antimonio. La mezcla se calentó con agitación, hasta el punto de ebu-

/

llición (172°C), bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 100 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 190°C y permaneció allí durante varios minutos. Seguidamente, se dejó enfriar la mezcla hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento se aisló la fase sólida por filtración, se lavó con metanol anhidro y se secó bajo presión reducida a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron 31 partes de un polvo blanco, que resultó contener 10,92% de calcio y 34,94% de antimonio. El termograma DTA no mostraba ningún punto endotérmico indicador de un punto de fusión, en el margen de 25°C a 350°C. Las propiedades físicas del producto son características de un sólido amorfo polímero.

#### EJEMPLO 8

Se cargó el recipiente de reacción con 15,5 partes de acetato cálcico monohidrato, 222 partes de alcohol butílico y 5,8 partes de trióxido de antimonio. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición, bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 100 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 113°C y permaneció allí durante varios minutos. Seguidamente, se dejó que la mezcla de reacción se enfriara hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento se aisló la fase sólida por filtración, se lavó con metanol anhidro y se secó bajo presión reducida a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron 19 partes de un polvo blanco, que resultó contener 20,99% de calcio y 24,08% de antimonio. El termograma DTA mostraba puntos endotérmicos indicadores de

puntos de fusión a 245°C y 460°C. No había ningún máximo exotérmico característico de degradación hasta los 475°C.

#### EJEMPLO 9

5 El recipiente de reacción se cargó con 15,5 partes de acetato cálcico monohidrato, 250 partes de tolueno, 5,8 partes de trióxido de antimonio y 51 partes de anhídrido acético. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición, bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 98 partes de destilado, durante 10 el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 109°C y permaneció allí durante varios minutos. Seguidamente, se dejó que la mezcla de reacción se enfriara hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento se aisló a la fase sólida por filtración y se secó bajo presión reducida 15 a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron veintiuna partes de un polvo blanco, que resultó contener 13,87% de calcio y 22,50% de antimonio. El termograma DTA mostraba un punto endotérmico indicador de un punto de fusión a 235°C.

#### EJEMPLO 10.

20 El recipiente de reacción se cargó con 19,8 partes de acetato de manganeso tetrahidrato, 4,5 partes de acetato de zirconilo y 250 partes de etilenglicol. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición (160°C), bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron 25 un total de 125 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 180°C y permaneció allí durante varios minutos. Seguidamente, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento se aisló la fase sólida por filtración, se 30 lavó con metanol anhidro y se secó bajo presión reducida

a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron 15 partes de un polvo de color pardo rosado, que resultó contener 27,51% de manganeso y 17,78% de zirconio. El termograma DTA no mostraba ningún máximo endotérmico hasta los 400°C. A 415°C tuvo lugar un máximo exotérmico indicador de degradación. Las propiedades físicas del producto son características de un sólido polímero amorfo.

#### EJEMPLO 11

El recipiente de reacción se cargó con 19,8 partes de acetato de manganeso tetrahidrato, 4,5 partes de acetato de zirconilo y 222 partes de alcohol butílico. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición (104°C), bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 121 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 113°C. No se observó ningún aumento adicional de la temperatura de la mezcla de reacción. Seguidamente, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento se aisló la fase sólida por filtración, y se secó bajo presión reducida a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron 17 partes de un polvo blanco, que resultó contener 22,11% de manganeso y 13,24% de zirconio. El termograma DTA mostraba un punto endotérmico a 305°C.

#### EJEMPLO 12

El recipiente de reacción se cargó con 19,8 partes de acetato de manganeso tetrahidrato, 4,5 partes de acetato de zirconilo, 250 partes de tolueno y 51 partes de anhídrido acético. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición (90°C), bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 99 partes de destilado,

durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 110°C, y permaneció allí durante varios minutos. Seguidamente, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento se aisló la fase sólida por filtración, y se secó bajo presión reducida a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron 17,5 partes de un polvo blanco que resultó contener 21,72% de manganeso y 11,13% de zirconio. El termograma DTA mostraba un punto endotérmico indicador de un punto de fusión a 312°C.

5

10

#### EJEMPLO 13

El recipiente de reacción se cargó con 17,2 partes de acetato de cinc dihidrato, 4,5 partes de acetato de zirconilo y 250 partes de etilenglicol. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición (167°C), bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 125 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 185°C y permaneció allí durante varios minutos. Seguidamente, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento se aisló la fase sólida por filtración, se lavó con metanol anhidro, y se secó bajo presión reducida a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron 14 partes de un polvo blanco, que resultó contener 32,85% de cinc y 15,52% de zirconio. El termograma DTA no mostraba ningún punto endotérmico ni exotérmico dentro del margen de los 25 a 450°C. Estas propiedades son características de un sólido amorfo polímero.

15

20

25

#### EJEMPLO 14

El recipiente de reacción se cargó con 17,2 partes de acetato de cinc dihidrato, 4,5 partes de acetato de zi

30

de zirconilo y 222 partes de alcohol butílico. La mezcla se calentó con agitación hasta el punto de ebullición (106°C), bajo una atmósfera de nitrógeno. Se recogieron un total de 125 partes de destilado, durante el cual tiempo la temperatura aumentó gradualmente hasta 110°C, y permaneció allí durante varios minutos. Seguidamente, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento se aisló la fase sólida por filtración, y se secó bajo presión reducida a una temperatura de 80°C. Se obtuvieron 12 partes de un polvo blanco, que resultó contener 32,3% de cinc y 2,91% de zirconio. El termograma DTA mostraba un punto endotérmico característico de un punto de fusión a 245°C.

#### EJEMPLO 15

El producto, glicóxido de antimonio y manganeso, del ejemplo 1, se utilizó como catalizador único para preparar poli(tereftalato de etileno). Se cargó un reactor con 194 partes de tereftalato de dimetilo, 168 partes de etilenglicol y 0,16 partes de glicóxido de antimonio y manganeso. Los reaccionantes se calentaron a 155-200°C, con agitación, bajo una atmósfera de nitrógeno, hasta que se hubo recogido la cantidad calculada de metanol necesaria para la transesterificación completa. El tiempo necesario para esta fase de reacción, fue de 30 minutos. Seguidamente, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 250° C, y se evacuó el reactor utilizando una bomba de vacío. La presión en el reactor descendió gradualmente hasta 0,3 mm de mercurio, a medida que se retiraba por destilación el etilenglicol sin reaccionar. Seguidamente, se aumentó la temperatura de la

mezcla de reacción hasta 280°C y se mantuvo la presión por debajo de 0,3 mm de mercurio, durante 3 horas. El poli(tereftalato de etileno) fundido, altamente viscoso, resultante, se retiró del reactor. Una muestra de este polímero mostraba una viscosidad inherente de 0,5 y un aspecto blanco. El valor del índice de amarilleamiento era 12. Un termograma del polímero, obtenido utilizando calorimetría de exploración diferencial (DSC), mostraba un punto endotérmico a 255°C, indicador de un punto de fusión. El contenido de carboxilo del polímero era de 31 equivalentes por  $10^6$  gramos.

El valor del índice de amarilleamiento del poliéster, se determinó utilizando un colorímetro diferencial Meeco Colormaster Differential Colorimeter fabricado por Manufacturers Engineering and Equipment Corp. Este instrumento mide el porcentaje de luz incidente verde, roja y azul, reflejado por una placa que mide aproximadamente 0,3 cm de espesor, que había sido preparada dejando enfriar polímero fundido, entre 2 placas de acero inoxidable. El índice de amarilleamiento (Y.I) se calcula utilizando la ecuación  $Y.I. = (\% \text{ de reflectancia roja } \% \text{ de reflectancia azul}) / \% \text{ de reflectancia verde}$ .

Con fines de comparación con los presentes catalizadores, se preparó poli(tereftalato de etileno), utilizando el método precedente y un sistema de catalizador de la técnica anterior. Los catalizadores empleados fueron 0,08 partes de acetato de manganeso tetrahidrato para la reacción de transesterificación, y 0,25 partes de triacetato de antimonio para la operación de policondensación. La reacción de transesterificación requirió 60 minu-

tos para completarse, en cuyo momento se añadieron, como agentes secuestrantes, 0,14 partes de fosfito de trisnonyl fenilo, seguidas por 0,25 partes de triacetato de antimonio, como catalizador de policondensación. La reacción de policondensación se realizó durante 3 horas. El polímero resultante mostraba una viscosidad inherente de 0,73, un color gris, y un índice de amarilleamiento de -3. El punto de fusión DSC era de 250°C, y el contenido de carboxilo del polímero era de 26 equivalentes por 10<sup>6</sup> gramos.

#### EJEMPLOS 16 a 28

Se preparó poli(tereftalato de etileno), utilizando el método y las cantidades de reactivos, incluido el catalizador, especificadas en el Ejemplo 15. Los compuestos descritos en los ejemplos 2 a 14 se emplearon como único catalizador, en una concentración de 0,16 partes. El catalizador y el tiempo necesario para completar la reacción de transesterificación, se resumen en la siguiente tabla, junto con la viscosidad inherente y el valor de índice de amarilleamiento del polímero final. A menos que se especifique otra cosa, la reacción de policondensación se realizó durante 3 horas, y el polímero final era de color blanco. Los polímeros de los ejemplos 23, 24, 25 y 27 mostraban un tinte ligeramente descolorido, que no se consideró rechazable.

5

10

15

20

25

30

Ejemplo	Catalizador	Tiempo de trans- esterificación (minutos)	Viscosidad inherente	Valor del in- dice de ama- rilleamiento
16	Butóxido de antimonio y manganeso (Ej. 2)	45	0,55	11
17	Acetato de antimonio y manganeso (Ej. 3)	25	0,63	12
18	Glicóxido de antimonio y cinc (Ej. 4)	45	0,53	10
19	Butóxido de antimonio y cinc (Ej. 5)	30	0,73*	13
20	Acetato de antimonio y cinc (Ej. 6)	30	0,67	11
21	Glicóxido de antimonio y calcio (Ej. 7)	120	0,59*	6
22	Butóxido de antimonio y calcio (Ej. 8)	105	0,43	12
23	Acetato de antimonio y calcio (Ej. 9)	50	0,48	4
24	Glicóxido de manganeso y zirconio (IV) (Ej. 10)	30	0,52	14

25 20 15 10 5

Ejemplo	Catalizador	Tiempo de trans- esterificación (minutos)	Viscosidad inherente	Valor del ín- dice de amá- lleamiento
25	Butóxido de manganeso y zirconio (IV) (Ej.11)	30	0,57	14
26	Acetato de manganeso y zirconio (IV) (Ej.12)	45	0,62	13
27	Glicóxido de cinc y zirconio (IV) (Ej. 13)	30	0,64	15
28	Butóxido de cinc y zirconio (IV) (Ej. 14)	35	0,66	12

( \* ) Policondensación realizada durante 2 horas.

1

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método para preparar nuevos compuestos bimetálicos por reacción mutua de 1) un primer compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de antimonio (III) de ácidos mono y dicarboxílicos, sales de zirconio (IV) de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, alcóxidos de antimonio (III) y zirconio (IV), en los que cada radical alcohilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y trióxido de antimonio, 2) un segundo compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de cinc, calcio y manganeso de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, siendo la proporción molar de dicho primer compuesto a dicho segundo compuesto de 1:1 a 1:6, respectivamente, y 3) por lo menos una cantidad estequiométrica de un tercer compuesto seleccionado del grupo que consiste en anhídridos de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, alcoholes que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, y glicoles que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, en los que el radical hidrocarbonado de cada uno de dichos ácidos monocarboxílicos y de dichos ácidos dicarboxílicos contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y glicoles que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, en los que el radical hidrocarbonado de cada uno de dichos ácidos monocarboxílicos

25

30

28048



1 y de dichos ácidos dicarboxílicos contiene de 1 a 20 átomos  
de carbono, y está presente en forma de grupo alifático o  
aromático.

5 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el  
cual cada uno de dichos ácidos monocarboxílicos corresponde

a la fórmula general  $RC \begin{array}{l} // O \\ \backslash \\ OH \end{array}$  en la que cada R está selec

10 cionado individualmente del grupo que consiste en alcoholo  
que contiene de 1 a 11 átomos de carbono, cicloalcoholo,  
arilo, alcoholarilo y aralcoholo.

3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el  
cual cada R es alcoholo.

15 4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el  
cual cada uno de dichos ácidos dicarboxílicos corresponde a

la fórmula  $\begin{array}{c} O \\ // \\ CR' \\ / \quad \backslash \\ HO \quad \quad HO \end{array} C \begin{array}{c} // \\ O \\ \backslash \\ HO \end{array}$ , en la que cada R' está selec

20 cionado individualmente del grupo que consiste en alcoholeno  
que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, cicloalcoholeno y  
arileno.

5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el  
cual cada R' es alcoholeno.

25 6ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el  
cual dicho primer compuesto está seleccionado del grupo que  
consiste en trióxido de antimonio y sales de zirconio de  
ácidos monocarboxílicos que contienen de 2 a 20 átomos de  
carbono.

30 7ª.- Un método según la reivindicación 6ª, en el  
cual dicho primer compuesto es trióxido de antimonio o

1 acetato de zirconio.

8ª.- Un método según la reivindicación 6ª, en el cual dicho ácido monocarboxílico es ácido acético.

5 9ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el cual dicho segundo compuesto es una sal de ácido acético.

10ª.- Un método para preparar nuevos compuestos bimetálicos.

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

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

Madrid, 02 MAY 1978

15

P.A.



Alberto de Elizaburu  
Por Poder,



20

25

30