

346404

P.- 36.530

File 3313

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION en España por 20 años

a nombre de FMC CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1105 Coleman Avenue, San José, California,
Estados Unidos de America

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLI (TEREFTALATO DE
ETILENO)", (Clase Internacional C08g)

25



P.-36.530

File 3313

Esta invención se refiere a un método para la -
preparación de poliésteres lineales altamente poliméricos
con un catalizador de policondensación perfeccionado.

Es sabido que pueden prepararse poliésteres li-
5 neales a partir de un éster adecuado de un ácido dicarbo-
xílico, o a partir de un ácido dicarboxílico, haciendo -
reaccionar inicialmente uno de estos materiales con un -
diol. Cuando se utiliza como material de partida un éster
de un ácido dicarboxílico, es hecho reaccionar en primer
10 lugar con un diol en presencia de un catalizador de trans
esterificación, por medio de una reacción de intercambio
de éster; mientras que cuando se utiliza como material de
partida un ácido dicarboxílico, se somete primero a una -
reacción de esterificación directa con un diol, en presen-
15 cia de lo que generalmente se denomina un aditivo catalí-
tico de primera fase o inhibidor de la formación de éter.
En cualquier caso, el producto de reacción resultante, que
puede ser descrito, en general, como un prepolímero de po-
liéster, es policondensado después en presencia de un ca-
20 talizador de policondensación, para formar una resina de
poliéster.

En el caso del método de transesterificación pa-
ra preparar poli(tereftalato de etileno), en el que se ha-
ce reaccionar glicol de etileno con tereftalato de dimeti-
25 lo, el producto de la primera fase de la reacción de trans
esterificación se describe generalmente como estando com-
prendido principalmente de tereftalato de bis-2-hidroxie-
tilo. Por otro lado, el producto de reacción de la primera
fase de la reacción de esterificación directa entre glicol
30 de etileno y ácido tereftálico está compuesto de terefta-

346404



lato de bis-2-hidroxietilo, juntamente con cantidades sustanciales de condensados superiores de glicol de etileno y ácido tereftálico. En particular, el producto de la reacción de esterificación directa entre glicol de etileno y ácido tereftálico, y el producto de la reacción de transesterificación entre tereftalato de dimetilo y glicol de etileno pueden ser descritos como tereftalato de bis-2-hidroxietilo, o un producto de policondensación del mismo, en el que el G.P.(grado de polimerización) varía desde - aproximadamente 2 hasta aproximadamente 6. No obstante, con el fin de simplificar la descripción de la presente invención, las expresiones "prepolímero de poliéster" y "tereftalato de bis-2-hidroxietilo", significarán ambas, e incluirán en su definición el producto de la reacción de esterificación directa entre el ácido tereftálico y el glicol de etileno, y el producto de la reacción de transesterificación entre el tereftalato de dimetilo y el glicol de etileno, como se ha expuesto anteriormente.

Hasta ahora, se han sugerido varios materiales como catalizadores de policondensación para policondensar los productos de prepolímero de poliéster, tanto del método de transesterificación como del método de esterificación directa para preparar resinas de poliéster. Sin embargo, y en general, ninguna de las sustancias que han sido propuestas hasta ahora como catalizadores de policondensación ha sido completamente satisfactoria. Muchos de los catalizadores de policondensación de la técnica anterior, por ejemplo, sólo catalizan la reacción de condensación - hasta un grado bajo, y se activan suficientemente la velocidad de reacción para que sea aceptable para fines comerciales.

346404



5 ciales. Por lo tanto, estos catalizadores de policondensación de la técnica anterior no sirven para formar productos de poliéster con contenido de carboxilo tan bajo como el requerido para algunos usos de la resina, o con pesos moleculares y puntos de fusión tan altos como se desean.

Desde un punto de vista comercial, es esencial que una resina de poliéster sea producida en el tiempo más corto posible, y que se obtenga el grado deseado de polimerización. Una resina de poli(tereftalato de etileno) adecuada para ser hilada en estado fundido ha de tener un contenido de carboxilo de menos de aproximadamente 50 equivalentes por millón de gramos (eq./10⁶ g., o meq./kg), un punto de fusión birrefringente de al menos aproximadamente 258-260°C, y una viscosidad intrínseca de no menos de aproximadamente 0,60 preferiblemente (determinada en una disolución de 60% de fenol y 40% de tetracloroetano, peso/peso, a 30°C), para que los filamentos formados a partir de la misma tengan un grado satisfactorio de estabilidad hidrolítica, estabilidad térmica, estabilidad a la luz ultravioleta y un alto grado de tenacidad, que es necesario para el empleo de estos filamentos en la fabricación de fibras, tales como las empleadas en prendas de vestir lavables que no necesitan plancha. Es deseable fabricar resinas de poliésteres con contenidos de carboxilo tan próximos a cero como sea posible, porque hay una relación directa, generalmente reconocida, entre el contenido de carboxilo (grupos carboxílicos) de la resina de poliéster y la estabilidad hidrolítica, térmica y a la luz ultravioleta de los filamentos y películas producidos a partir de la misma. En general, cuanto más alto es el contenido de grupos carboxilo



de la resina de poliéster, menos estabilidad hidrolítica, térmica y a la luz ultravioleta tienen las películas o filamentos resultantes.

5 Según la presente invención, el método para preparar poliésteres lineales altamente poliméricos, en el que se hace reaccionar tereftalato de dimetilo con glicol de etileno en presencia de un catalizador de intercambio de éster para formar un prepolímero de poliéster, o en el que se hace reaccionar ácido tereftálico y glicol de etileno en presencia de un aditivo catalítico de primera fase para formar un prepolímero de poliéster, y el propolímero de poliéster resultante es policondensado en presencia de un catalizador de policondensación, se caracteriza por llevar a cabo la policondensación del prepolímero de poliéster en presencia de una cantidad catalítica de un tri-alcóxido, oxalato u oxisulfuro de antimonio.

15 Los catalizadores de policondensación de trialcóxido de antimonio pueden ser representados por medio de la fórmula general $Sb(R)_3$, en la que R representa un radical alcoxi que contiene de uno a diez átomos de carbono. La cadena de carbonos del radical alcoxi puede ser recta o ramificada. El catalizador de trialcóxido, de antimonio puede ser variado adecuadamente para que satisfaga cualquier requerimiento de las condiciones de reacción y del producto deseado, y no ha de limitarse a ningún trialcóxido de antimonio particular. Pueden utilizarse, por ejemplo, trimetóxido de antimonio, trietóxido de antimonio, tripropóxido de antimonio, tri-isopropóxido de antimonio, tributóxido de antimonio, tri-sec-butóxido de antimonio, tripentilóxido de antimonio, triheptilóxido de antimonio, tride-

346404



cilóxido de antimonio, y sus combinaciones.

5 La preparación de poliésteres por medio de la -
reacción de intercambio de éster se lleva a cabo general-
mente con una relación molar de glicol, tal como el glicol
de etileno, a tereftalato de dialcoholo, tal como el teref-
talato de dimetilo, de desde aproximadamente 1:1 hasta -
aproximadamente 15:1, respectivamente, pero preferiblemente
desde aproximadamente 1,5:1 hasta aproximadamente 2,6:1.
10 La reacción de transesterificación se lleva a cabo general-
mente a presión atmosférica en una atmósfera inerte tal co-
mo el nitrógeno, e inicialmente en un intervalo de tempera-
tura de desde aproximadamente 125°C hasta aproximadamente
250°C, pero preferiblemente entre aproximadamente 150°C y
200°C, en presencia de un catalizador de transesterifica-
15 ción. Durante la primera fase de esta reacción se despren-
de alcohol metílico, y es separado continuamente por des-
tilación. Después de un período de reacción de aproximada-
mente 1 a 2 horas, la temperatura de la mezcla de reacción
es aumentada a desde aproximadamente 200°C a aproximadamen-
20 te 300°C durante aproximadamente una a tres horas, con el
fin de completar la reacción de modo que se forme el pre-
polímero de poliéster deseado y separar por destilación -
cualquier exceso de glicol que haya sido producido.

25 Para catalizar la reacción de transesterificación
de la presente invención puede utilizarse cualquier cata-
lizador adecuado de transesterificación o intercambio de -
éster, por ejemplo hidruro de litio o acetato de cinc. Ge-
neralmente, el catalizador de transesterificación se emplea
en concentraciones de desde aproximadamente 0,01% hasta -
30 aproximadamente 0,20%, con respecto al peso del tereftalato

346404



de dialcoholo utilizado en la mezcla de reacción inicial.

De modo similar, la preparación de resina de poliésteres por medio de la reacción de esterificación directa se lleva a cabo generalmente con una relación molar de glicol, tal como el glicol de etileno, a ácido dicarboxílico, tal como el ácido tereftálico, de desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 15:1, pero preferiblemente - aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 2,6:1. La operación de esterificación directa se lleva a cabo generalmente a temperaturas que varían entre aproximadamente 180°C y aproximadamente 280°C, en ausencia de atmósfera que contenga oxígeno, a presión atmosférica, o elevada y durante aproximadamente dos a cuatro horas, para formar el prepolímero de poliéster deseado. La reacción puede llevarse a cabo, por ejemplo, en atmósfera de nitrógeno.

En la operación de esterificación directa del método de la presente invención puede emplearse cualquier aditivo catalítico de esterificación directa de primera fase adecuado. Puede usarse, por ejemplo, acetato de calcio.. Los aditivos catalíticos de la primera fase se utilizan generalmente en concentraciones que varían desde 5×10^{-5} moles a aproximadamente 5×10^{-2} moles de aditivo catalítico por mol de ácido tereftálico presente en la mezcla inicial de reacción de ácido tereftálico-glicol.

La operación de policondensación de la presente invención se lleva a cabo añadiendo uno de los compuestos de antimonio anteriormente indicados a un prepolímero de poliéster o tereftalato de bis-2-hidroxietilo, y calentando la mezcla de ambos a una presión reducida en el intervalo de desde aproximadamente 0,05 mm. a 20 mm. de mercurio,

346404



mientras es agitada a una temperatura de desde aproximadamente 260°C hasta aproximadamente 325°C durante de dos a cuatro horas.

5 Los catalizadores de policondensación de la presente invención se emplean generalmente en proporciones - que varían desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 0,2%, con respecto al peso de prepolímero de poliéster que ha de ser policondensado. Usualmente, en la mayoría - de los casos se prefiere emplear desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 0,1% del catalizador de policondensación. En la reacción de policondensación pueden emplearse también concentraciones superiores e inferiores del catalizador de policondensación de la presente invención. No obstante, cuando se utilizan concentraciones menores que - 10 la anterior, su efectividad se reduce en líneas generales, mientras que si se utilizan concentraciones mayores que - 15 ésta, no se obtiene, generalmente, ninguna mejora adicional en el método de la presente invención ni en el producto - deseado.

20 Los ejemplos siguientes, de varias realizaciones preferidas de la presente invención, sirven además para - ilustrar la misma. Todas las partes son en peso, a no ser que se indique de otro modo.

Ejemplo I

25 Una mezcla homogénea que comprendía 474 g. de ácido tereftálico, 288 ml. de glicol de etileno y 149 ml. de trietilamina, fué introducida en un recipiente de reacción equipado con una entrada de nitrógeno, un separador - Dean-Stark, medios de calentamiento y medios de agitación. 30 La mezcla de reacción fué agitada y la temperatura fué



elevada hasta aproximadamente 197°C, bajo una capa de nitrógeno a presión atmosférica. A 190°C aproximadamente comenzó a separarse por destilación una mezcla azeotrópica de agua-trietilamina. La mezcla azeotrópica fué separada
5 continuamente por medio del aparato de Dean-Stark, y la trietilamina recuperada se hizo volver continuamente al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se hizo casi transparente. Después, se dejó que la temperatura se ele-
vase hasta aproximadamente 220°C a lo largo de un período
10 de una hora, para formar un prepolímero de poliéster. El producto de prepolímero se dejó enfriar bajo una atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo II

50 g. del producto de prepolímero del Ejemplo I
15 se mezclaron con 0,02 g. de tri-sec-butóxido de antimonio ($\text{Sb} \left[\text{OCH}(\text{CH}_3) \text{CH}_2\text{CH}_3 \right]_3$) y se colocaron en un recipiente de reacción. La mezcla de reacción fué calentada a aproximadamente 280°C, bajo una presión reducida de aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,1 mm. de mercurio, agitándola
20 mientras tanto durante aproximadamente dos horas, para llevar a cabo la policondensación del prepolímero del Ejemplo I y la formación de un producto de resina de poliéster. El producto de poliéster tenía una viscosidad intrínseca de
0,75, un valor del contenido de grupos carboxilo de 11,7 -
25 (meq./kg) y un punto de fusión de aproximadamente 267°C.

Ejemplo III

Una mezcla homogénea que contenía 474 g. de ácido tereftálico, 560 ml. de glicol de etileno y 149 ml. de trietilamina fué introducida en un recipiente de reacción,
30 provisto de una entrada de nitrógeno, un brazo de destila-



ción, medios de calentamiento y medios de agitación. La -
mezcla de reacción fué agitada y la temperatura fué eleva-
da hasta aproximadamente 197°C, bajo una capa de nitrógeno
a presión atmosférica. La mezcla de reacción se mantuvo a
5 197°C durante dos horas, hasta que la mezcla de reacción -
se hizo casi transparente, y durante este tiempo se dese-
chó cualquier destilado formado. Después se dejó que la -
temperatura se elevase hasta aproximadamente 280°C a lo
largo de un período de una hora, para formar un prepolí-
10 mero de poliéster. El producto de prepolímero se dejó en-
friar bajo una atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo IV

25 g. del producto de prepolímero del Ejemplo III
se mezclaron con 0,01 g. de tributóxido de antimonio -
15 $(Sb [O(CH_2)_3CH_3]_3)$ y se colocaron en un recipiente de reac-
ción. La mezcla de reacción fué calentada hasta aproxima-
damente 282°C, bajo una presión reducida de desde aproxima-
damente 0,05 hasta aproximadamente 0,1 mm. de mercurio du-
rante aproximadamente cuatro horas, para llevar a cabo la
20 policondensación del producto de prepolímero de poliéster
del Ejemplo III. El producto de poliéster resultante tenía
una viscosidad intrínseca de 0,89, un valor del contenido
de carboxilo de 22,8 (meq./kg) y un punto de fusión de -
265°C.

Ejemplo V

25 g. del producto de prepolímero del Ejemplo III
fueron mezclados con 0,01 g. de tripopóxido de antimonio
25 $(Sb [O(CH_2)_2CH_3]_3)$ y se colocaron en un recipiente de reac-
ción. La mezcla de reacción fué calentada hasta aproxima-
damente 282°C bajo una presión reducida de aproximadamente
30



0,05 hasta aproximadamente 0,1 mm. de mercurio durante -
aproximadamente cuatro horas, para llevar a cabo la poli-
condensación del prepolímero de poliéster del Ejemplo III.
El producto de poliéster resultante tenía una viscosidad in-
trínseca de 0,84, un contenido de grupos carboxilo de 29,0
5 (meq./kg) y un punto de fusión de aproximadamente 259°C.

Ejemplo VI

25 g. del producto de prepolímero del Ejemplo -
III fueron mezcladas con 0,01 g. de tri-isopropóxido de an-
timonio, de fórmula $(\text{Sb} \left[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \right]_3)$ y fueron colocados
10 en un recipiente de reacción. La mezcla de reacción fué -
calentada hasta aproximadamente 282°C bajo una presión re-
ducida de desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamen-
te 0,1 mm. de mercurio durante aproximadamente cuatro ho-
15 ras, para llevar a cabo la policondensación del prepolí-
mero del Ejemplo III. El producto de poliéster resultante
tenía una viscosidad intrínseca de 0,99, un contenido de
grupos carboxilo de 26,7 (meq./kg) y un punto de fusión de
256°C.

Ejemplo VII

Una mezcla que comprendía 600 g. de tereftalato
de dimetilo, 396 g. de glicol de etileno y 0,24 g. de hi-
druro de litio fué introducida en un recipiente de reac-
ción provisto de una entrada de nitrógeno, medios de calen-
25 tamiento y medios de agitación. La mezcla de reacción fué
agitada y calentada a 198°C y a presión atmosférica, bajo
una capa de nitrógeno. La mezcla de reacción fué mantenida
a aproximadamente 198°C durante aproximadamente dos horas,
tiempo durante el cual fué separado por destilación el al-
30 cokol metílico subproducto. Después se dejó que la tempe-



5 ratura de la mezcla de reacción se elevase hasta 230°C -
durante un período de aproximadamente una hora, para sepa-
rar por destilación cualquier cantidad restante de alcohol
metílico subproducto y de glicol de etileno, y formar el -
prepolímero de poliéster, compuesto principalmente de te-
reftalato de bis-2-hidroxietilo. El producto de prepolíme-
ro se dejó enfriar bajo una atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo VIII

10 50 g. del producto de prepolímero del Ejemplo VII
fueron mezclados con 0,02 g. de tri-sec-butóxido de anti-
monio, de fórmula $(\text{Sb}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3)$ y fueron coloca-
dos en un recipiente de reacción. La mezcla de reacción -
fué calentada a aproximadamente 280°C bajo una presión re-
ducida de desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente
15 0,1 mm. de mercurio, agitándola mientras tanto durante -
aproximadamente tres horas, para llevar a cabo la policon-
densación del prepolímero del Ejemplo VII y la formación de
un producto de resina de poliéster. El producto de resina
de poliéster tenía una viscosidad intrínseca de 1,02, un
20 contenido de grupos carboxilo de 9,7 (meq/kg) y un punto -
de fusión de aproximadamente 266°C.

Ejemplo IX

25 Una mezcla homogénea que comprendía 474 g. de
ácido tereftálico, 288 ml. de glicol de etileno y 149 ml.
de trietilamina fué introducida en un recipiente de reac-
ción, equipado con una entrada de nitrógeno, un separador
Dean-Stark, medios de calentamiento y medios de agitación.
La mezcla de reacción fué agitada, y la temperatura fué -



elevada hasta aproximadamente 197°C, bajo una capa de nitrógeno a presión atmosférica. A 190°C aproximadamente comenzó a separarse por destilación una mezcla azeotrópica de agua-trietilamina. La mezcla azeotrópica fué separada continuamente por medio del aparato Dean-Stark, y la trietilamina recuperada se hizo volver continuamente al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se hizo casi transparente. Después se dejó que la temperatura se elevase - hasta aproximadamente 220°C a lo largo de un período de - una hora, para formar un prepolímero de poliéster. El producto de prepolímero se dejó enfriar bajo una atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo X

Cincuenta gramos del producto de prepolímero del Ejemplo IX se mezclaron con 0,02 g. de oxalato de antimonio y se colocaron en un recipiente de reacción. La mezcla de reacción fué calentada a aproximadamente 280°C bajo una presión reducida de desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,1 mm. de mercurio, agitándola mientras tanto, durante aproximadamente dos horas, para llevar a cabo la policondensación del prepolímero del Ejemplo IX y la formación de una resina de poliéster. La resina de poliéster formada tenía una viscosidad intrínseca de 0,72, un contenido de grupos carboxilo de 17,0 (meq./kg) y un punto de fusión de aproximadamente 265°C.

Ejemplo XI

Una mezcla que comprendía 600 g. de tereftalato de dimetilo, 396 g. de glicol de etileno y 0,24 g. de hi-

346404



druro de litio, fué introducida en un recipiente de reac-
 ción provisto de una entrada de nitrógeno, medios de ca-
 lentamiento y medios de agitación. La mezcla de reacción
 fué agitada y calentada a 198°C a presión atmosférica, -
 5 bajo una capa de nitrógeno. La mezcla de reacción fué man-
 tenida a aproximadamente 198°C durante aproximadamente dos
 horas, tiempo durante el cual fué separado por destilación
 el alcohol metílico subproducto. Después, se dejó que la
 temperatura de la reacción se elevase hasta 230°C durante
 10 un período de aproximadamente una hora, para separar por -
 destilación cualquier cantidad restante de alcohol metí-
 lico subproducto y de glicol de etileno, y para formar un
 prepolímero de poliéster. El producto de prepolímero se de
 jó enfriar bajo una atmósfera de nitrógeno.

15

Ejemplo XII

Cincuenta gramos del producto de prepolímero del
 Ejemplo XI fueron mezclados con 0,02 g. de oxalato de an-
 timonio, y fueron colocados en un recipiente de reacción.
 20 La mezcla de reacción fué calentada a aproximadamente -
 280°C, bajo una presión reducida de desde aproximadamente
 0,05 hasta aproximadamente 0,1 mm. de mercurio, agitándo-
 la mientras tanto, durante aproximadamente tres horas, pa-
 ra llevar a cabo la policondensación del producto de pre-
 25 polímero de poliéster del Ejemplo XI y la formación de una
 resina de poliéster. La resina de poliéster formada tenía
 una viscosidad intrínseca de 0,86, un contenido de grupos
 carboxilo de 10,2 (meq./kg) y un punto de fusión de apro-
 ximadamente 264°C.

346404



Ejemplo XIII

Una mezcla que comprendía 600 g. de tereftalato de dimetilo, 396 ml. de glicol de etileno y 0,24 g. de hidruro de litio, fué introducida en un recipiente de reacción provisto de una entrada de nitrógeno, medios de calentamiento y medios de agitación. La mezcla de reacción fué agitada y calentada a 198°C a presión atmosférica, bajo una capa de nitrógeno. La mezcla de reacción fué mantenida a aproximadamente 198°C durante aproximadamente dos horas, tiempo durante el cual se separó por destilación alcohol metílico subproducto. Después se dejó que la temperatura de la mezcla de reacción se elevase hasta 230°C durante un período de aproximadamente una hora, para separar por destilación cualquier cantidad restante de alcohol metílico subproducto y de glicol de etileno, y formar un prepolímero de poliéster. El producto de prepolímero se dejó enfriar bajo una atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo XIV

Cincuenta gramos del producto de prepolímero del Ejemplo XIII se mezclaron con 0,02 g. de oxisulfuro de antimonio (Sb_2O_3) y fueron colocados en un recipiente de reacción. La mezcla de reacción fué calentada hasta aproximadamente 280°C bajo una presión reducida de desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,1 mm. de mercurio, agitándola mientras tanto, durante aproximadamente tres horas, para llevar a cabo la policondensación del prepolímero de poliéster y la formación de una resina de poliéster. La resina de poliéster formada tenía una viscosidad intrínseca de 0,76, un contenido de grupos carboxilo de 11,0 (meq./kg) y un punto de fusión de aproximadamente -

346404



262°C.

Ejemplo XV

Una mezcla homogénea que comprendía 474 g. de ácido tereftálico, 288 ml. de glicol de etileno y 149 ml. de trietilamina, fué introducida en un recipiente de reacción provisto de una entrada de nitrógeno, un separador Dean-Stark, medios de calentamiento, y medios de agitación. La mezcla de reacción fué agitada y la temperatura fué elevada hasta aproximadamente 197°C, bajo una atmósfera de nitrógeno, a presión atmosférica. A 190°C aproximadamente comenzó a separarse por destilación una mezcla azeotrópica de agua-trietilamina. La mezcla azeotrópica fué separada continuamente por medio del aparato de Dean-Stark, y la trietilamina recuperada se hizo volver continuamente al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se hizo casi transparente. Después se dejó que la temperatura se elevase hasta aproximadamente 220°C a lo largo de un período de una hora, para formar un prepolímero de poliéster. El producto de prepolímero se dejó enfriar bajo una atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo XVI

Cincuenta gramos del producto de prepolímero del Ejemplo XV se mezclaron con 0,02 g. de oxisulfuro de antimonio (OS_2Sb_2) y se colocaron en un recipiente de reacción. La mezcla de reacción fué calentada a aproximadamente 280°C bajo una presión reducida de desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,1 mm. de mercurio, agitándola mientras tanto, durante aproximadamente dos horas, para llevar a cabo la policondensación del prepolímero y la formación de una resina de poliéster. La resina de poliéster



formada tenía una viscosidad intrínseca de 0,83, un contenido de grupos carboxilo de 12,3 (meq./kg) y un punto de fusión de aproximadamente 258°C.

5 La viscosidad intrínseca de los productos de resina de poliéster de los ejemplos anteriores fué medida en una disolución de 60% de fenol y 40% de tetracloroetano (peso/peso) a 30°C.

10 Los resultados de los ejemplos anteriores indican que los compuestos de antimonio de la presente invención, en general, facilitan la preparación de las resinas de poliéster producidas, y las mejoran. Empleando el método de la presente invención, se obtienen poliésteres que se caracterizan por bajo contenidos de grupos carboxilo y altos pesos moleculares, como se demuestra por la viscosidad intrínseca de estos productos. Además, los productos de resina de poliéster del procedimiento de la presente invención tienen puntos de fusión deseablemente altos. La combinación de estas propiedades demuestra que la presente invención proporciona un método perfeccionado para producir resinas de poliéster que son de particular utilidad en la producción de películas de poliéster.

25 La presente solicitud que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América, el 4 de Noviembre de 1.966, bajo el n° 591.994, el 7 de Noviembre de 1.966, bajo el n° 592.252 y el 15 de Noviembre de 1.966, bajo el n° 594.363, se acogen a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

346404



Reivindicaciones

5 1.- Un procedimiento para preparar poli(terefta-
lato de etileno), en el que se hace reaccionar tereftalato
de dimetilo con glicol de etileno en presencia de un cata-
lizador de intercambio de éster para formar un prepolíme-
ro de poliéster, o en el que se hace reaccionar ácido te-
reftálico con glicol de etileno en presencia de un aditi-
vo catalítico de primera fase para formar un prepolímero
de poliéster, y en el que el prepolímero de poliéster re-
sultante es policondensado en presencia de un catalizador
10 de policondensación, caracterizado porque la policondensa-
ción del prepolímero de poliéster es llevada a cabo en -
presencia de una cantidad catalítica de un trialcóxido, -
oxalato u oxisulfuro de antimonio.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el trialcóxido de antimonio tiene la
fórmula $Sb(R)_3$, en la que R representa un radical alcoxi
que contiene de uno a diez átomos de carbono.

20 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2,
caracterizado porque el trialcóxido de antimonio es tri-
sec-butóxido de antimonio.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 2,
caracterizado porque el trialcóxido de antimonio es tri-
butóxido de antimonio.

25 5.- Un procedimiento según la reivindicación 2,
caracterizado porque el trialcóxido de antimonio es tripro-
póxido de antimonio.

30 6.- Un procedimiento según la reivindicación 2,
caracterizado porque el trialcóxido de antimonio es tri-
isopropóxido de antimonio.

346404

25 OCT



5 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto de antimonio está presente en una proporción de desde - 0,01% a 0,2%, con respecto al peso de tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo.

8.- "Un procedimiento para preparar poli (tereftalato de etileno)".

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

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

25 OCT. 1956.

Madrid.

P.A.

Alberto de Izabara
Por Poder.

346404