

P - 45.676

File 3680

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

384352



Memoria descriptiva

384352

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de FMC CORPORATION

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1617 John F. Kennedy Boulevard,  
Filadelfia, Pensilvania, Estados  
Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA RESINA DE  
COPOLIESTER" (Clase Internacional C08g)

- 9 OCT



Esta invención se refiere a la manufactura de resinas de copoliéster lineal altamente polimérico, las cuales se pueden formar en filamentos, películas u otros artículos conformados y las cuales se pueden teñir fácilmente con colorantes de tipo básico. El término "colorante básico" se usa aquí para indicar colorantes orgánicos catiónicos, tales como aquéllos que contienen grupos sulfonio, oxonio o amonio cuaternario funcionales.

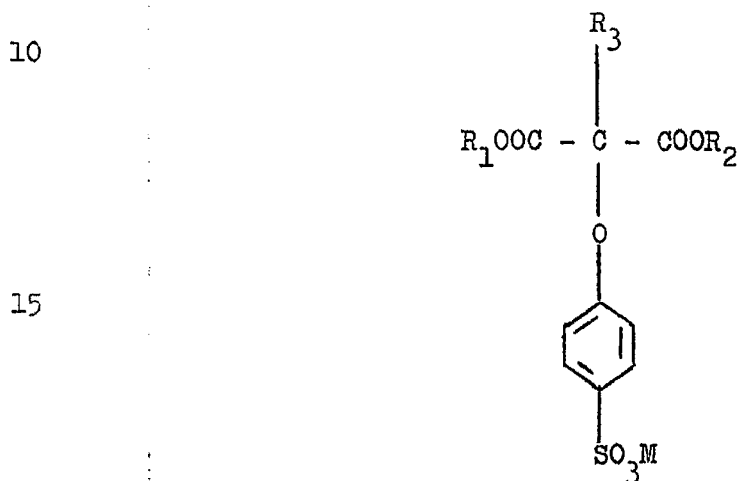
Han sido descritos en la técnica previa muchos tipos de copoliésteres irregulares y éstos se pueden preparar por varios procesos bien conocidos. Por ejemplo, se pueden preparar resinas de copoliéster por un proceso de esterificación directa y policondensación o por un proceso de trans-esterificación y policondensación. En el caso del método de esterificación directa, los reactivos usados consisten de ácidos dicarboxílicos y dioles adecuados, mientras que en un método de trans-esterificación, se usan diésteres alquílicos inferiores de ácidos dicarboxílicos adecuados y dioles, como los reactivos iniciales.

Las resinas de copoliéster que son adecuadas para propósitos de formación de filamentos y películas deberán tener una viscosidad intrínseca relativamente alta, de preferencia no menor de 0,60 aproximadamente (según se determina en una solución de 60% de fenol-40% de tetracloroetano, peso/peso, a 30°C), un valor de contenido de carboxilo inferior a 50 equivalentes por millón de gramos (eq./10<sup>6</sup> gr. o meq./kg.), un punto de fusión adecuadamente elevado y también ser relativamente incolora o de color blanco. Adicionalmente, es sumamente deseable, especialmente con propósitos para la formación de filamentos y necesario en muchos

384352

casos, que la resina de poliéster sea teñible con colorantes catiónicos o básicos.

La presente invención proporciona una resina de copoliéster altamente polimérica que comprende el producto de condensación y polimerización de (a) un ácido dicarboxílico aromático o de su diéster alquílico inferior, (b) un glicol alifático, y (c) una cantidad menor de un ácido sustituido o éster del mismo, representado por la fórmula:



20 en donde  $R_1$  y  $R_2$  son ambas hidrógeno o radicales alquilo inferior que contienen de 1 a 4 átomos de carbono,  $R_3$  es hidrógeno o un radical alquilo inferior que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y M es un metal.

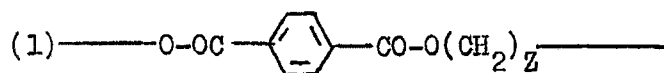
25 Las resinas de copoliéster irregulares de la presente invención, se pueden preparar ya sea por un proceso de trans-esterificación o bien, de esterificación directa. En cualquiera de los dos casos, se pueden combinar inicialmente todos los reactivos y cargarse dentro de un reactor adecuado, en el cual se lleva a cabo uno de los procesos  
30 presentes.

**384352**

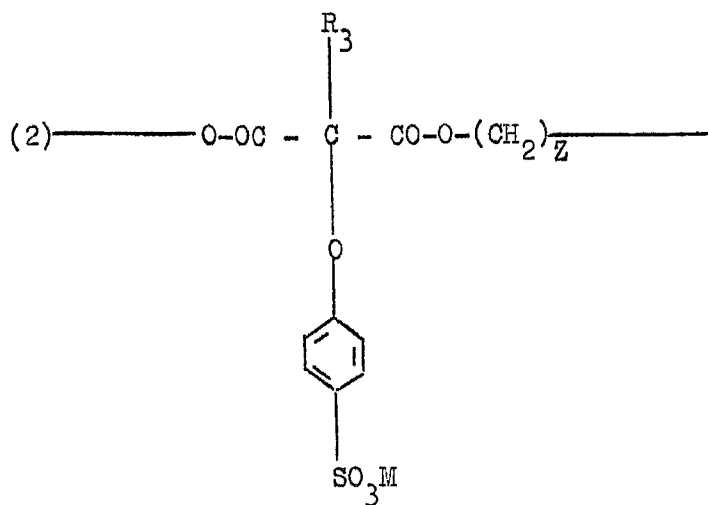


Con propósitos de ilustración se puede representar la estructura general de las diferentes incorporaciones preferidas de la presente invención, combinando los siguientes segmentos designados (1) y (2) o combinando los segmentos (1), (2) y (3). En cualquiera de estos dos ejemplos, deberá estar presente un porcentaje menor de los segmentos (2) y (3) en la cadena de la resina de copoliéster.

10

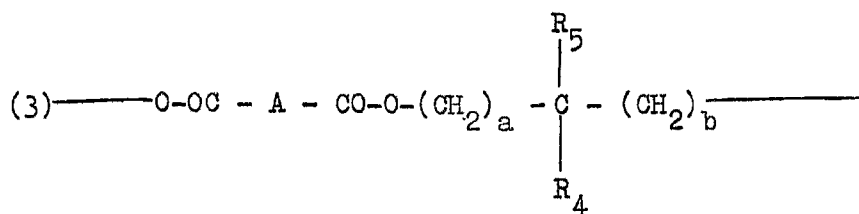


15



20

25



30

**384352**

-9 OCT



5 en donde z es un entero positivo de 2 a 6,  $R_3$  es hidrógeno o un radical que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, M es un metal, "A" es un radical aromático saturado divalente, a y b representan enteros positivos de 1 a 3 y  $R_4$  y  $R_5$  representan radicales alquilo inferior que contienen de 1 a 6 átomos de carbono.

10 Se ha determinado, que un grupo preferido de resinas de copoliéster de la presente invención, son aquéllos que contienen de 0,5 a 10% en moles aproximadamente de "segmentos secundarios" representados por (2) anteriormente y de 99,5 a 90% en moles aproximadamente de "segmentos primarios", representados por (1) anteriormente. Otras incorporaciones preferidas contienen, en añadidura a de 0,5 a 10% en moles de los "segmentos secundarios", de 0,5 a 10% en moles de segmentos representados por (3) anteriormente. Obviamente, las resinas de copoliéster de la presente invención no están limitadas a tales concentraciones preferidas. Las resinas de copoliéster que contienen concentraciones menores o mayores de los segmentos (2) y (3), se pueden preparar también dependiendo de las propiedades físicas y químicas deseadas, junto con la agudeza de características de teñido necesarias.

15 Los glicoles alifáticos que se pueden emplear, en conjunción con el ácido tereftálico o diésteres del mismo, usados para preparar los "segmentos primarios", son aquéllos que tienen la fórmula:  $HO(CH_2)_zOH$ , en donde z es un entero positivo de 2 a 6 y glicoles cicloalifáticos tales como, 1,4-ciclohexano-dimetanol. Entre los glicoles alquilénicos que se pueden usar para preparar los "segmentos primarios", están, por ejemplo, glicol etilénico, glicol 1,3-pro

- 5 - 384352

-9 OCT.

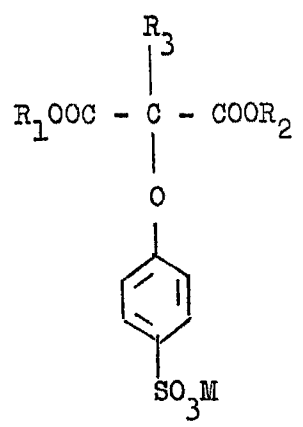


pilénico y glicol 1,6-hexilénico.

El ácido dibásico aromático saturado, usado como el componente ácido de los "segmentos primarios" es ácido tereftálico. Obviamente, si se utiliza el método de trans-  
5 -esterificación para preparar los presentes copoliésteres, se deberá usar un diéster alquílico inferior correspondiente de un ácido dibásico tal, en lugar del ácido libre. Los grupos alquilo de un éster dialquílico tal, pueden contener de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Los segmentos éster (2) anteriores, designados "segmentos secundarios" se derivan de un glicol alquilénico que tiene la fórmula:  $\text{HO}(\text{CH}_2)_z\text{OH}$ , como se describió anteriormente, en donde z es de 2 a 6, o un glicol cicloalifático, tal como, 1,4-ciclohexano-dimetanol.

15 El ácido sustituido o ésteres del mismo, que se usan para preparar los segmentos (2) anteriores, pueden ser cualesquiera de aquéllos que caigan dentro de los límites de la fórmula:



en donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son ambas hidrógeno o radicales alquilo inferior que contienen de 1 a 4 átomos de carbono,  $\text{R}_3$  es hidrógeno o un radical alquilo inferior que contiene de 1, a  
30

384352



6 átomos de carbono y M representa cualquier elemento metálico adecuado, sin embargo, de preferencia, debido a la facilidad de preparación, M se selecciona generalmente del grupo que consiste de metales alquilo-térreo y metales alcalinos. Por ejemplo, entre los compuestos que se pueden usar están sales metálicas de dietil-2-metil-2-(p-sulfofenoxi)-malonato, dimetil-2-(p-sulfofenoxi)-malonato, dibutil-2-propil-2-(p-sulfofenoxi)-malonato, dimetil-2-pentil-2-(p-sulfofenoxi)-malonato, dibutil-2-hexil-2-(p-sulfofenoxi)-malonato o sus correspondientes ácidos dicarboxílicos y/o mezclas adecuadas de los mismos.

Específicamente, los compuestos sulfofenoxi-malonato definidos anteriormente, se pueden preparar fácilmente a partir de ácido p-hidroxibencenosulfónico, titulando primero el mismo en una solución acuosa con una solución de un metal alcalino o metal alcalino-térreo, a temperatura ambiente, con objeto de obtener una sal dimetálica correspondiente del mismo, filtrando luego la solución resultante y evaporando el filtrado obtenido a sequedad, a presión reducida. El concentrado obtenido se lecharea luego en acetona y se filtra. Posteriormente se seca el precipitado al vacío a entre 110 y 120°C aproximadamente durante tres días, para dar la correspondiente sal dimetálica del ácido p-hidroxibencenosulfónico. Por ejemplo, se pueden preparar las soluciones de metales alcalinos y alcalino-térreo definidas anteriormente, a partir de hidróxido de sodio, óxido de calcio, hidróxido de litio, hidróxido de potasio u óxido de bario.

La sal dimetálica de ácido p-hidroxibencenosulfónico (I) preparada anteriormente y un malonato dialquil-2-

384352

- 9 00



5 -halo-2-alquílico (II) en una proporción molar de 1:1,2 res  
pectivamente, se colocan en un gran exceso de dimetil-forma  
mida y se calientan a 90°C aproximadamente durante cuatro  
horas aproximadamente y luego se conservan a temperatura am  
biente durante la noche. [el grupo alquilo (1) puede conte  
ner de 1 a 4 átomos de carbono, los grupos alquilo (3), de  
1 a 6 átomos de carbono y el grupo halo (2), puede ser clo  
ro, bromo o yodo]. Se evapora luego la solución resultante  
a sequedad al vacío y se recristaliza el concentrado obteni  
do en etanol hirviente. El producto obtenido será una sal  
metálica de 2-alquil-2-(p-sulfofenoxi)malonato dialquílico.  
Si se desea preparar una sal metálica de 2-(p-sulfofenoxi)  
malonato dialquílico, entonces obviamente el reactivo usado  
(II) anteriormente, sería un 2-halo-malonato dialquílico en  
vez de 2-alquilo substituído-malonato.

15 Si se desea una contraparte diácido de los diéste  
res de sulfofenoximalonato descritos anteriormente, éste se  
puede preparar a partir de los diésteres descritos anterior  
mente usando técnicas de saponificación standard, conocidas  
por aquellos entendidos en la presente materia. Entre los  
20 reactivos malonatos (II), que se pueden usar para preparar  
los presentes monómeros sulfonados, están 2-bromo-2-etil-  
malonato-dimetílico, 2-cloro-2-propil-malonato dibutílico,  
2-cloro-2-pentil-malonato dimetílico, 2-yodo-2-hexil-malona  
to dibutílico, 2-bromo-2-metilmalonato dimetílico, 2-bromo-  
25 malonato dietílico, 2-cloromalonato dipropílico, 2-bromoma  
lonato dimetílico.

Para una ilustración más específica, se puede pre  
parar la sal sódica de 2-metil-2-(p-sulfofenoxi)malonato  
dietílico, como sigue:

384352

EJEMPLO A

(a) Se tituló una solución de 236 gramos (1,0 moles) de un ácido p-hidroxibencenosulfónico acuoso al 65% con una solución de hidróxido de sodio 4N, hasta un pH de 10,5. Se filtró la solución resultante y luego se evaporó a sequedad a presión reducida. El residuo se lechareó luego en acetona y se filtró. Se secó al vacío el precipitado obtenido a 110-120°C durante tres días, para dar 236 gramos de la sal disódica de ácido p-hidroxibencenosulfónico. (b) Se calentó a 90°C durante cuatro horas aproximadamente una mezcla de 54,5 gramos (0,25 moles) de sal disódica de ácido p-hidroxibencenosulfónico y 111 gramos (0,3 moles) de 2-bromo-2-metilmalonato dietílico en 500 ml. de dimetilformamida seca y luego se conservó a temperatura ambiente durante la noche. Se evaporó la solución resultante a sequedad al vacío. Se lechareó luego el residuo en etanol hirviente y se filtró para dar un precipitado blanco al enfriarse. El compuesto resultante se identificó como sal sódica de 2-metil-2-(p-sulfofenoxi)malonato dietílico.

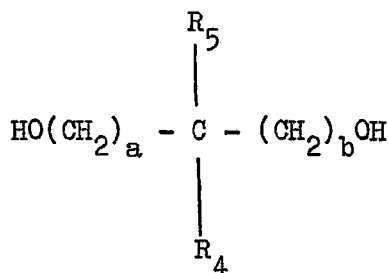
La contraparte ácido dicarboxílico del 2-metil-2-(p-sulfofenoxi)malonato dietílico, sal sódica, preparado anteriormente, se prepara como sigue: Se toman 21,8 gramos de sal sódica de 2-metil-2-(p-sulfofenoxi)malonato dietílico y se mezclan con una solución de 28 gramos de hidróxido de potasio disuelto en 150 ml. de glicol dietilénico. Se refluxa durante cuatro horas. Se enfría a temperatura ambiente y se acidifica a pH 1,0, usando ácido clorhídrico diluido. Se filtra luego el precipitado resultante y se seca al vacío, para dar ácido 2-metil-2-(p-sodio-sulfofenoxi)malónico.

**384352**



Los segmentos éster designados (3) anteriormente, se pueden preparar a partir de cualquier glicol gem-dialquílico, que caiga dentro de la fórmula:

5



10

en donde a y b representan enteros positivos de 1 a 3 y R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan radicales alquilo inferior que contienen

de 1 a 6 átomos de carbono. Entre aquéllos que se pueden usar están, por ejemplo, 3,3-dipropil-1,5-pentanodiol, 2,2-

15

-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,4-butanodiol, 3,3-dimetil-1,5-pentanodiol, 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol y 2,2-dibutil-1,3-propanodiol.

20

Cualquier ácido dicarboxílico aromático saturado adecuado, conocido en la técnica de poliésteres, se puede usar para preparar los segmentos éster (3) anteriores. El término "ácido dicarboxílico aromático saturado", se usa aquí para definir cualquier ácido dicarboxílico aromático que no contenga ninguna insaturación etilénica. Entre los ácidos dibásicos que se pueden usar están: ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 4,4'-dibenzoico, p,p'-dicarboxi-

25

difenil-propano, ácido 4,4'-difenil-sulfona-dicarboxílico y ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico o cualesquiera ésteres dialquílicos inferiores de los mismos y cualquier combinación de éstos.

30

En el caso del método de intercambio de éster o trans-esterificación, se puede usar una proporción molar de

384352



diol a diéster adecuado, de 1:1 a 15:1 aproximadamente, pero de preferencia de 1,5:1 a 2,6:1 aproximadamente. La reacción de trans-esterificación se lleva a cabo generalmente a presión atmosférica en una atmósfera inerte, tal como, nitrógeno, inicialmente en una relación de temperatura desde 125°C hasta 250°C aproximadamente, pero de preferencia, desde 150°C hasta 200°C aproximadamente, en la presencia de un catalizador de trans-esterificación. Se desprende un alcohol alquílico correspondiente al éster dialquílico del ácido dicarboxílico usado y se remueve continuamente por destilación. Después de un período de reacción de una a dos horas, se eleva la temperatura de la mezcla de reacción de 200°C a 230°C aproximadamente, durante 1 a 3 horas aproximadamente, con objeto de completar la reacción, formar el prepolímero del poliéster deseado y destilar cualquier exceso de diol que esté presente.

Se puede usar cualquiera de los catalizadores de trans-esterificación o intercambio de éster bien conocidos y adecuados, por ejemplo, amida de litio, hidruro de litio o acetato de zinc, para catalizar la presente reacción de trans-esterificación. En la mayoría de los casos, se usa el catalizador de trans-esterificación, en concentraciones que fluctúan desde 0,1% hasta 0,20% aproximadamente, con base en el peso del éster dialquílico del ácido dicarboxílico usado en la mezcla inicial de reacción.

Alternativamente, la preparación de las presentes resinas de prepolímeros o poliésteres, se puede lograr por medio del método de esterificación directa. En el caso del método de esterificación directa, se usa una proporción molar de diol a ácido dicarboxílico de 1,2:1 a 15:1 aproxima

**384352**



damente, pero de preferencia, de 1,5:1 a 2,6:1 aproximadamente. Las etapas iniciales de la reacción de esterificación directa, generalmente se llevan a cabo a temperaturas que fluctúan desde 180°C hasta 280°C aproximadamente, en la ausencia de una atmósfera que contenga oxígeno, a presión atmosférica o elevada, durante dos a cuatro horas aproximadamente, para formar el prepolímero de poliéster deseado. Por ejemplo, se puede llevar a cabo la reacción en una atmósfera de hidrógeno.

Se pueden usar cualesquiera de los aditivos catalíticos para la primera etapa de esterificación directa, que son bien conocidos y adecuados en la preparación de las presentes resinas de copoliéster, por medio del método de esterificación directa. Por ejemplo, se puede usar trietilamina o acetato de calcio. Los aditivos catalíticos para la primera etapa, se emplean generalmente en concentraciones que fluctúan desde  $5 \times 10^{-5}$  moles a  $5 \times 10^{-2}$  moles aproximadamente de aditivo catalítico, por mol de ácido dicarboxílico usado en la mezcla inicial de reacción.

La policondensación de los prepolímeros preparados por uno de los procesos anteriores, se realiza agregando un catalizador de policondensación adecuado al prepolímero del poliéster o prepolímeros como se definieron anteriormente y calentando la combinación de los mismos bajo presión reducida, dentro de la relación de 0,05 mm. a 20 mm. de mercurio mientras se encuentran bajo agitación, a una temperatura de 260 a 325°C aproximadamente, durante dos a cuatro horas. Se puede usar cualquier catalizador de policondensación adecuado, por ejemplo, oxalato de antimonio, trióxido de antimonio o tetra-acetato etileno-diamina disódico

384 352



de plomo.

Se ilustran adicionalmente varias incorporaciones preferidas de las resinas de la presente invención, por medio de los siguientes ejemplos.

5

EJEMPLO I

10

15

20

Se cargaron en un recipiente de reacción equipado con una entrada de nitrógeno, un brazo de destilación, medios de calentamiento y agitación, 146 gramos de tereftalato dimetílico, 9,4 gramos de sal sódica de 2-metil-2-(p-sulfofenoxi)malonato dietílico, 99 ml. de glicol etilénico y 0,06 gramos de hidruro de litio. Se agitó la mezcla resultante y se calentó a presión atmosférica a 198°C aproximadamente bajo un manto de nitrógeno, con agitación. Se mantuvo la mezcla de reacción a 198°C, durante dos horas aproximadamente, tiempo durante el cual se destilaron el alcohol metílico y otros sub-productos. Posteriormente se dejó elevar la temperatura de la mezcla de reacción a 230°C aproximadamente, durante un período de una hora aproximadamente, para destilar cualquiera de los subproductos remanentes y formar por lo tanto el prepolímero del copoliéster deseado. Posteriormente se dejó enfriar el prepolímero, bajo una atmósfera de nitrógeno.

EJEMPLO II

25

30

Se mezclaron 50 gramos del producto prepolímero del Ejemplo I, con 0,02 gramos de trióxido de antimonio y se colocaron en un recipiente de reacción. Se calentó luego esta mezcla de reacción a 280°C aproximadamente, bajo presión reducida de 0,1 mm. de mercurio aproximadamente, mientras se encontraba bajo agitación durante dos horas aproximadamente, para realizar la policondensación del prepolímero.

384352



ro y formación de una resina de copoliéster. El producto re  
sina de copoliéster formado tuvo una viscosidad intrínseca  
de 0,61, un contenido de glicol dietilénico de 0,93% por pe  
so, un valor de contenido de carboxilo de 14 meq/kg y un va  
lor de color Y (C.I.E.) de 59,5.

Con propósitos de ilustración, se probaron las ca  
racterísticas de teñido de los productos resina de copoliés  
ter. preparados en los ejemplos anteriores, con colorantes  
catiónicos o de tipo básico. Los valores numéricos dados  
abajo del nombre "valor colorante catiónico", se obtuvieron  
midiendo la reflectancia de la resina teñida, con un "ojo  
de color" (color-Eye Model D-1), que es la marca de un colo  
rímetro diferencial manufacturado por "Instrument Develop  
ment Laboratories, Attleboro, Mass.". Los valores de color  
obtenidos, están basados en la luminiscencia (Y en el Siste  
ma C.I.E.), que es una medida de la proporción de la inci  
dencia de luz reflejada con relación a un patrón de vitrolit  
to blanco y por consiguiente, una medida de la blancura del  
producto resina de copoliéster que está siendo evaluado. Con  
base en un valor Y de 100 teóricamente posible, tan alto co  
mo sea el valor Y, más blanco será el producto de resina.  
Correspondientemente, tan bajo como sea el valor o número  
Y, más profundo o intenso es el color del producto de resi  
na teñida. La determinación de Y en el Sistema C.I.E. como  
se indica en los ejemplos y más adelante, se llevó a cabo  
usando placas moldeadas de un producto de resina de poliés  
ter, teniendo las dimensiones de 25 x 25 x 1,5 mm., las cua  
les se prepararon sobre una Prensa Carver.

Las placas moldeadas preparadas de las muestras  
de resina de poliéster que se iban a evaluar en sus caracte

384 352

rísticas de teñido, se sujetaron a los siguientes procedimientos de teñido.

Prueba Colorante Catiónico

5 Se preparó un baño de colorante conteniendo 1,25 g. de azul Sevron ER, 10 g. de un portador "Carolid" 3F, 12,5 g. de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 225 ml. de agua. Se calentó este baño a 48,89°C y se sumergieron las muestras. Se elevó el baño conteniendo las muestras a ebullición, durante un período de 30 minutos y se mantuvo a ebullición durante otros sesen  
10 ta minutos. Se prepararon dos baños marcados conteniendo 6,25 ml. de una solución al 1% de "IGEPOX T-51", 3,1 ml. de una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 1% y 240 ml. de agua, respectivamente. Se marcaron las muestras en estos baños a 60°C duran  
te 15 minutos cada uno y luego se secaron al aire.

15 El producto resina de copoliéster del Ejemplo II anterior, cuando se tiñó de acuerdo con el procedimiento de teñido catiónico descrito anteriormente, tuvo un valor de colorante catiónico o valor Y de 9,7. Un homoprepolímero de tereftalato de polietileno, preparado con el mismo sistema  
20 de catalizador y bajo las mismas condiciones del Ejemplo II, tuvo un valor de colorante catiónico o valor Y de 17,5.

Se prepararon otras resinas de copoliéster a partir de tereftalato dimetílico, glicol etilénico y una cantidad menor de 2-hexil-2-(p-sulfofenoxi)malonato dibutílico  
25 y en otro caso, una cantidad menor de 2-propil-2-(p-sulfofenoxi)malonato dibutílico por el mismo procedimiento indicado anteriormente en los Ejemplos I y II y los productos de resina de copoliéster resultante, muestran excelente afinidad al colorante catiónico.

30 Se hilaron fibras a partir del producto de resina

384352



de copoliéster del Ejemplo II y la fibra resultante mostró una afinidad al colorante y retención excelentes.

5 Los resultados en el ejemplo anterior, muestran claramente los resultados novedosos y excelentes alcanzados por las resinas de copoliéster de la presente invención, las cuales son particularmente bien adecuadas para los pro pósitos de formación de filamentos y películas.

10 Los productos resina de copoliéster de la presen te invención se consideran que son deseables particularmente, debido al hecho de que las unidades de éster primario comprenden tereftalato de etileno y estructuras monoméricas similares, necesitan modificarse solamente en un pequeño grado, con otras unidades de éster modificadas especifica-  
15 das de la presente invención, para lograr los resultados de seados.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 17 de Octubre de 1.969, bajo el N<sup>o</sup> 867.375 y el 15 de Mayo de 1.970, bajo el N<sup>o</sup> 37.838, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigen te Estatuto sobre Propiedad Industrial.  
20

N O T A

25

Los puntos de invención propia y nueva que se pre sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

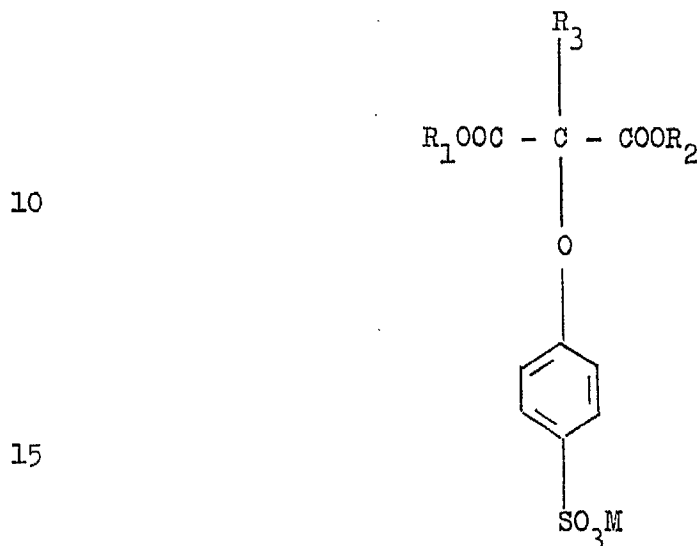
30 1.- Un procedimiento para preparar una resina de copoliéster, caracterizado por condensación y copolimeriza

384352

5.10.70



ción de un primer componente que consiste de un ácido dicarboxílico aromático o su diéster alcohólico inferior, un segundo componente que consiste de un glicol alifático y un tercer componente que consiste de un ácido sustituido o un éster del mismo, representados por la fórmula



en donde  $R_1$  y  $R_2$  son ambas hidrógeno o radicales alquilo inferior que contienen de 1 a 4 átomos de carbono,  $R_3$  es hidrógeno o un radical alquilo inferior que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y M es un metal.

20 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que el ácido dicarboxílico es ácido tereftálico.

25 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado en que el primer componente contiene también una cantidad menor de otro ácido dicarboxílico aromático saturado.

30 4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado en que el glicol

**384 352**

25 ENE 1972



alifático está representado por la fórmula  $\text{HO}(\text{CH}_2)_z\text{OH}$ , en donde z es un entero positivo de 2 a 6, tal como glicol etilénico.

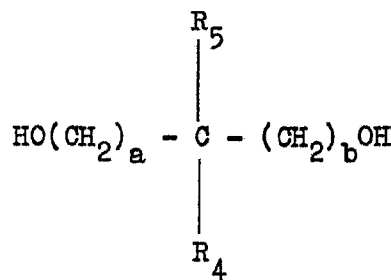
5 5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado en que el metal se selecciona del grupo que consiste de metales alcalinos y metales alcalino-térreos.

10 6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2, 4 y 5, caracterizado en que el tercer componente es la sal sódica de 2-metil-2-(p-sulfofenoxi)malonato dietílico.

15 7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 4 y 5, caracterizado en que el primer componente es tereftalato dimetílico y el tercer componente es la sal sódica de 2-metil-2-(p-sulfofenoxi)malonato dietílico.

8.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado en que el segundo componente contiene también una cantidad menor de otro glicol, representado por la fórmula:

20



25

en la que a y b representan números enteros positivos de 1 a 3.

9.- Un procedimiento para preparar una resina de copoliéster.

30

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante

**384352**

- 18 -

21.1.72

25



cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

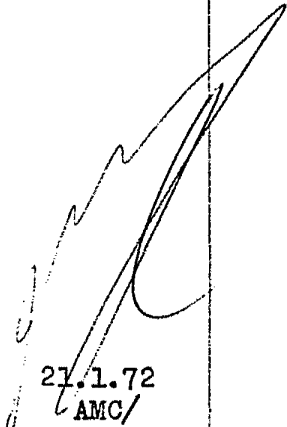
19 FEB. 1972

P.A.

Alberto de Lizasoain  
Por Poder

384352

- 19 -



21.1.72  
AMC/