

40 P. 1132
No. 296

File 3781

Int. Cl. ² : <u>C08G</u>

24 MAR 1972

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de FMC CORPORATION

entidad / de nacionalidad ~~XXXXXXXXXXXX~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLI(TEREFTALATO DE ALCOHILENO DE C₄ A C₁₂)"

(Clase Internacional C08g)

Esta invención se refiere a una mejora en la fabricación conocida en general de prepolímeros de tereftalato de bis(hidroxi-alcoholo de C_4 a C_{12}) y sus productos de policondensación, poli(tereftalatos de alcoholeno de C_4 a C_{12}). En el método de intercambio de éster o método de transesterificación de preparar tales productos, se combinan en primer lugar un tereftalato de dialcoholo inferior, tal como el tereftalato de dimetilo, y un glicol adecuado, tal como el 1,4-butanodiol, y después se somete a una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador, a temperatura elevada y presión atmosférica. El producto prepolímero que resulta o tereftalato de bis(4-hidroxibutilo) se somete después a policondensación para formar resina de poli(tereftalato de tetrametileno).

Se han sugerido diversos catalizadores y combinaciones de los mismos para catalizar la reacción de transesterificación entre dicarboxilatos de alcoholo inferior y glicoles, que engloban los tereftalatos de dialcoholo inferior y los alcoholenglicoles de C_4 a C_{12} , $\text{[HO(CH}_2\text{)}_n\text{OH donde n es 4 a 12]}$, utilizados en el procedimiento de la presente invención. Desde el punto de vista comercial, se prefiere que el prepolímero de poliéster así como la resina poliéster que resulta, se produzcan en el tiempo más corto posible y que se obtenga consecutivamente el grado deseado de intercambio de éster y de policondensación. En general, se considera que una resina de poli(tereftalato de alcoholeno de C_4 a C_{12}), por ejemplo, poli(tereftalato de tetrametileno), adecuada para conformar por fusión en películas y filamentos, debe tener un va-

lor de contenido en carboxilo, inferior a 50 equivalentes por millón de gramos ($\text{eq}/10^6 \text{ g}$ o meq./kg.). Adicionalmente tal resina debe tener un punto de fusión suficientemente elevado para que la resina sea adecuada para emplear como filamento o fibra y una viscosidad intrínseca preferiblemente no menor de 0,50 cuando se determina en una solución de 60% de fenol-40% de tetracloroetano, peso en peso, a 30°C.

La forma más conveniente de evaluar la eficacia de un catalizador de transesterificación es midiendo el "semi-periodo" del catalizador. El "semi-periodo" se define como el tiempo necesario para que la primera mitad de la cantidad teórica de alcohol que se produce durante la reacción de transesterificación, destile partiendo de la mezcla de reacción. Obviamente, por razones económicas así como por otras razones que se refieren a la calidad del producto, se desea que el "semi-periodo" sea tan corto como sea posible.

Al discutir los catalizadores de transesterificación útiles, la técnica anterior, en muchos casos, sugiere que puede emplearse un catalizador de transesterificación particular para catalizar la reacción entre cualquier tereftalato de dialcoholo y cualquier alcoholenglicol que tenga de 2 a 10 átomos de carbono. Sin embargo, se ha encontrado que los catalizadores de transesterificación sugeridos en la técnica anterior no catalizan satisfactoriamente, de hecho, la reacción entre alcoholenglicoles de C_4 a C_{12} y tereftalatos de dialcoholo inferior (C_1 a C_4) en un grado suficiente para que sea aceptable para la moderna producción comercial. Además, el empleo

de catalizadores de transesterificación descritos en la técnica anterior para tales reacciones da por resultado, a menudo, la formación o estimulación de reacciones secundarias indeseables.

5 Por ejemplo, en la preparación del prepolí-
mero tereftalato de bis(4-hidroxibutilo) en que se calien-
ta tereftalato de dimetilo con 1,4-butanodiol en presencia
de 0,04 % en peso de acetato manganoso $[Mn(C_2H_3O_2)_2]$ a
200°C, sólo se produce 46% del destilado (metanol) en 200
10 minutos, mientras que en la preparación de tereftalato de
bis(2-hidroxietilo), este nivel de catalizador de acetato
manganoso daría como resultado, según la experiencia ante-
rior, un "semi-periodo" de unos 20 minutos. En la reacción
de transesterificación entre tereftalato de dimetilo y
15 1,4-butanodiol, aumentando la concentración de acetato man-
ganoso a 0,1% en peso, basado en el tereftalato de dimeti-
lo, aumenta el grado de reacción, estimado por la formación
del destilado de alcohol. Sin embargo tal aumento en la
concentración de catalizador da como resultado la forma-
20 ción de un prepolímero que contiene un elevado porcentaje
de grupos metoxi. Una elevada concentración de grupos
metoxi indica una transesterificación incompleta. Además,
el calentamiento de tereftalato de bis(4-hidroxibutilo)
durante períodos largos de tiempo en presencia de concen-
25 traciones tan elevadas de catalizador intentando conducir
la reacción de transesterificación hasta su término, da
como resultado la formación de tetrahidrofurano como sub-
producto. La presencia de concentraciones excesivas de
tetrahidrofurano puede producir una condición peligrosa
30 ya que esta sustancia forma fácilmente peróxidos. Además,

las concentraciones excesivas de tetrahidrofurano durante la etapa de condensación previa tendrán un efecto adverso en la retención del vacío deseado.

Es uno de los objetos de la presente invención preparar prepolímeros de tereftalato de bis(hidroxi-alcoholo de C_4 a C_{12}) y policondensar dichos prepolímeros para formar el correspondiente poliéster que forma filamentos y películas, con reacciones secundarias mínimas y en un período de reacción corto.

Estos y otros objetos se consiguen según la presente invención que lleva consigo un método de preparación de resinas de poli(tereftalato de alcoholeno de C_4 a C_{12}) muy polimerizadas, en las que un alcoholen-glicol de C_4 a C_{12} $\left[\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH} \right]$ en donde n es un número entero de 4 a 12, y un tereftalato de dialcoholo inferior (C_1 a C_4) se transesterifican para formar un prepolímero de poliéster y después el prepolímero que resulta se somete a policondensación, comprendiendo la mejora llevar a cabo la reacción de transesterificación en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador que tiene la fórmula $(A) M_x\text{TiF}_6$ en la que M se selecciona del grupo que consta de un radical NH_4 , un metal alcalino o un metal alcalino térreo, x es 2 cuando M es monovalente y x es 1 cuando M es bivalente.

Según el procedimiento de la presente invención, las resinas de poli(tereftalato de alcoholeno de C_4 a C_{12}) pueden prepararse utilizando uno o más de los catalizadores antes descritos para llevar a cabo la reacción de transesterificación y policondensación del prepolímero que resulta formando la resina deseada muy poli-

merizada. Por consiguiente, sólo necesita añadirse uno de los catalizadores anteriormente sugeridos al comienzo de la reacción de transesterificación y el mismo catalizador actuará también como catalizador de policondensación en el presente procedimiento.

Al llevar a cabo el presente procedimiento, otros catalizadores seleccionados del grupo que consta de una sal de litio, calcio, plomo, zinc o manganeso de un ácido monocarboxílico alifático de C_2 a C_6 , óxido de zinc y óxido de plomo, pueden combinarse con el catalizador anterior representado mediante la fórmula (A) para obtener los resultados deseados.

Entre los catalizadores incluidos en la descripción anterior se encuentran hexafluorotitanato de diamonio, hexafluorotitanato de calcio, hexafluorotitanato de dilitio y hexafluorotitanato de disodio. Los otros compuestos catalíticos que pueden emplearse en combinación con los compuestos de tipo hexafluoro citados, si está indicado, son, por ejemplo, acetato de plomo, óxido de plomo, acetato de litio, acetato de zinc, óxido de zinc, acetato de calcio y acetato de manganeso o acetato manganeso.

En general, los catalizadores antes descritos son eficaces cuando se emplean en concentraciones comprendidas entre 0,005% y 0,2% aproximadamente, basadas en el peso del tereftalato de dialcoholo en la mezcla de reacción inicial utilizada. En vista de los grados de reacción y los productos obtenidos, se ha encontrado que se prefiere de 0,01% a 0,1% aproximadamente de los catalizadores presentes, basado en el peso del tereftalato de dial

cohilo en la mezcla de reacción. Los intervalos anteriores de los tantos por ciento en peso de los catalizadores, se refieren al contenido de compuesto catalítico total independientemente de si se emplean uno o más compuestos catalíticos. Si se emplean concentraciones inferiores a las anteriores, el efecto catalítico se reduce proporcionalmente, en general, mientras que si se emplean concentraciones superiores, no se obtiene mejora adicional en el presente método o producto deseado.

Cuando se emplea un catalizador identificado mediante la fórmula (A) anterior en combinación con una sal de litio, calcio, plomo, zinc o manganeso de un ácido monocarboxílico alifático de C_2 a C_6 , óxido de zinc u óxido de plomo, tal combinación es eficaz cuando se emplea en proporciones no superiores a 3:1. Sin embargo, se prefiere que la proporción del primer compuesto respecto del segundo de esta combinación catalítica, no sea superior a 4:1 aproximadamente, para obtener resultados óptimos.

En general, la preparación de los poliésteres que forman filamentos de la presente invención mediante la reacción de intercambio de éster, se lleva a cabo con una proporción molar de alcoholenglicol de C_4 a C_{12} $[HO(CH_2)_{4-12}OH]$ a tereftalato de dialcoholo (C_1 a C_4) comprendida entre 1:1 aproximadamente y 15:1 aproximadamente, de preferencia entre 1,2:1 aproximadamente y 2,6:1 aproximadamente. La reacción de intercambio de éster se lleva a cabo generalmente a la presión atmosférica, en una atmósfera inerte tal como nitrógeno, inicialmente, en un intervalo de temperatura comprendido entre unos $125^{\circ}C$

y unos 250°C, preferiblemente entre 175°C y 225°C aproximadamente, en presencia de uno o más de los catalizadores de intercambio de éster antes descritos. Durante esta etapa de la reacción, se desprende un alcanol, según sea el tereftalato de dialcoholo en particular que se haya utilizado, y se separa continuamente por destilación. Después de un período de reacción de una hora aproximadamente, la temperatura llega, habitualmente, a unos 200°C, en cuya temperatura aproximada se mantiene la reacción hasta que la transesterificación es completa, como indica la producción del subproducto de alcanol. La segunda etapa o etapa de policondensación se lleva a cabo generalmente bajo presión reducida comprendida entre 0,05 y 20 mm de mercurio aproximadamente, dentro del intervalo comprendido entre 225°C y 325°C aproximadamente, durante 2 a 4 horas.

Entre los alcoholen-glicoles de C₄ a C₁₂ que pueden utilizarse en el procedimiento presente se encuentran 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol.

Entre los tereftalatos de dialcoholo inferior (C₁ a C₄) que pueden emplearse como reactivos en el procedimiento presente, se encuentran, por ejemplo, el tereftalato de dimetilo y el tereftalato de dibutilo.

Los ejemplos siguientes de realizaciones preferidas de la presente invención sirven adicionalmente para ilustrar la presente invención.

Ejemplos 1-21

Un recipiente de reacción de 250 ml provisto de una cabeza de tres bocas con agitador, termómetro y pie-

za de destilación Claisen con condensador, se cargó sucesivamente con 97 gramos (0,5 moles) de tereftalato de dimetilo, 108 gramos (1,2 moles) de 1,4-butanodiol (excepto los Ejemplos 6, 9 y 14 en que los pesos de reactivos fueron 48,5 gramos y 54 gramos respectivamente, y los Ejemplos 20 y 21 en que los pesos de reactivos fueron 97 gramos y 103,5 gramos, respectivamente, y se utilizó un catalizador de transesterificación según se indica en la Tabla siguiente con sus concentraciones en tanto por ciento. Las mezclas de reacción, mientras se agitaban a presión atmosférica, se calentaron a unos 200°C durante un período de tiempo de unos 20 minutos. Después, la temperatura de reacción se mantuvo en unos 200°C hasta que cesó de destilar metanol. El prepolimero producido, tereftalato de bis(4-hidroxibutilo), se dejó enfriar bajo atmósfera de nitrógeno.

Los "semi-periodos" de los catalizadores indicados en la Tabla y Ejemplos siguientes, fueron medidos desde la aparición de la primera gota de destilado de metanol hasta que se recogió la mitad de la cantidad teórica de subproducto de metanol.

Algunos de los prepolimeros antes preparados, como se indica en la Tabla siguiente, fueron policondensados para formar poli(tereftalato de tetrametileno) sin la adición de otros catalizadores. Los prepolimeros fueron policondensados colocándoles en un reactor adecuado y aplicando calor junto con la disminución de la presión dentro del recipiente de reacción hasta 0,2 mm de mercurio durante un periodo de tiempo de cinco horas aproximadamente. Después de reducir la presión a 5,0 mm de mercurio, la mezcla de reacción se calentó a 240°C y se.

mantuvo en esta temperatura durante dos horas aproximadamente para formar poli(tereftalato de tetrametileno). Las propiedades de las resinas producidas se enumeran en la Tabla siguiente.

TABLA

Ejem- plo Nº	Catalizador de transesterificación	Tanto por ciento en peso de cataliza- dor utili- zado (1)	T 1/2 (2)	Contenido en metoxi del prepo- límero (3)	Contenido en carboxi del prepo- límero (meg/kg) (5)	Punto de fusión del po- límero	Contenido de en carboxi del polí- mero (5) (meg/kg)	P.B.T. I.V. (4)	Color del polímero
1	$Pb(C_2H_3O_2) \cdot 3H_2O$ $(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,04 0,01	15,6	0,27	159	230°C.	3,0	0,63	Blanco
2	PbO $(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,04 0,01	15,6	0,28	135	221°C.	4,3	0,72	Blanco
3	$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ $(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,04 0,01	17,1	0,46	135	230°C.	8,7	0,88	Blanco
4	ZnO $(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,04 0,01	16,0	0,46	118	229°C.	14,0	0,92	Blanco
5	$Ca(C_2H_3O_2) \cdot 2H_2O$ $(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,04 0,01	11,8	0,17	102	227°C.	4,0	0,76	Blanco
6	$Mn(C_2H_3O_2)_2$ $(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,04 0,01	15,9	0,33	139	225°C.	8,0	0,54	Blanco
7	$Mn(C_2H_3O_2)_2$ $(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,03 0,01	20,1	0,61	165	-	-	-	-

TABLA (continuación)

Ejem- plo Nº	Catalizador de transesterificación	Tanto por ciento en peso de cataliza- dor uti- lizado (1)	T 1/2 (2)	Contenido en metoxi del prepo- límero (3)	Contenido en carbo- xi del prepoli- mero (meq/ kg) (5)	Punto de fusión del polí- mero (4)	Contenido en carboxi del polí- mero (5) (meq./kg.)	P.B.T. I.V. (4)	Color del polímero
8	$Mn(C_2H_3O_2)_2$ $(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,01 0,01	21,8	0,56	151	231°C.	3,0	0,68	Blanco
9	$Mn(C_2H_3O_2)_2$	0,04	> 200	8,71	169	-	-	-	-
10	$CaTiF_6$	0,01	28,8	0,10	108	221°C.	3,0	0,48	Blanco
11	Li_2TiF_6	0,01	17,3	0,44	161	224°C.	4,0	0,59	Blanco
12	Na_2TiF_6	0,01	37,8	0,94	238	-	-	-	-
13	$(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,04	21,3	0,10	115	-	-	-	-
14	$(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,01	23,1	0,02	179	226°C.	3,0	0,73	Blanco
15	$Mn(C_2H_3O_2)_2$ Li_2TiF_6	0,04 0,01	15,8	0,91	106	223°C.	8,0	0,70	Blanco
16	$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ $CaTiF_6$	0,04 0,01	17,2	1,53	138	225°C.	> 3,0	0,67	Blanco

TABLA (continuación)

Ejem- plo Nº	Catalizador de transesterificación	Tanto por ciento en peso de cataliza- dor uti- lizado (1)	T 1/2 (2)	Contenido en metoxi del prepo- limerio (3)	Contenido en carbo- xi del prepoli- mero (meq/kg) (5)	Punto de fusión del polí- mero (meq/kg.) (4)	Contenido en carboxi del polí- mero (5) (meq./kg.)	P. B. T. I. V. (4)	Color del polímero
17	$Pb(C_2H_3O_2) \cdot 3H_2O$ Li_2TiF_6	0,04 0,01	18,7	1,15	131	-	-	-	-
18	$Mn(C_2H_3O_2)_2$ $CaTiF_6$	0,04 0,01	28,0	1,42	139	224°C.	9,0	0,68	Blanco
19	$Ca(C_2H_3O_2) \cdot 2H_2O$ $CaTiF_6$	0,04 0,01	32,4	0,91	134	-	-	-	-
20	$Mn(C_2H_3O_2)_2$ $(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,01 0,04	18,0	0,27	64	-	-	-	-
21	$Mn(C_2H_3O_2)_2$ $(NH_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$	0,04 0,005	24,8	1,0	184	-	-	-	-

TABLA (continuación)

Ejem- plo Nº	Catalizador de transesterificación	Tanto por ciento en peso de cataliza- dor uti- lizado (1)	T 1/2 (2)	Contenido en metoxi del prepo- límero (3)	Contenido en carbo- xi del prepolí- mero (meq/ kg)(5)	Punto de fusión del polí- mero (5)	Contenido en carboxi del polí- mero (5) (meq./kg.)	P.B.T. I.V. (4)	Color del polímero
22	Li(C ₂ H ₃ O ₂) Li ₂ TiF ₆	0,04 0,01	24,5	0,77	109	222°C.	7,0	0,59	Blanco

(1) Tanto por ciento en peso de catalizador utilizado, basado en el peso de tereftalato de dimetilo en la mezcla de reacción.

(2) Semi-período del catalizador en minutos

(3) Índice de metoxilo- tanto por ciento en peso basado en el prepolímero

(4) P.B.T.- Poli(tereftalato de tetrametileno)

I.V. -Viscosidad intrínseca

(5) Índice de carboxilo libre - equivalentes por millón de gramos o meq./kg.

Ejemplo 23

Un recipiente de reacción de 250 ml provisto de una cabeza de tres bocas con agitador, termómetro y pieza de destilación Claisen con condensador, se cargó con 48,5 gramos (0,25 moles) de tereftalato de dimetilo, 68 gramos (0,575 moles) de 1,6-hexanodiol y 0,050 gramos (0,01 por ciento en peso) de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La mezcla de reacción mientras se agitaba a presión atmosférica se calentó a 198°C aproximadamente durante un período de unos 60 minutos y se mantuvo a una temperatura comprendida entre 198°C y 202°C aproximadamente durante unos 200 minutos cuando cesó la destilación de metanol. El prepolímero producido, tereftalato de bis(6-hidroxihexilo) se dejó enfriar entonces bajo atmósfera de nitrógeno. El "semi-período" de esta reacción fué 20,3 minutos. El prepolímero producido tenía un contenido en metoxilo (% en peso) de 0,02 y un contenido en carboxilo de 3 meq/kg.

Ejemplo 24

Un recipiente de reacción de 250 ml como el utilizado en el Ejemplo 23, se cargó con 48,5 gramos de tereftalato de dimetilo, 100 gramos (0,575 moles) de 1,10-decanodiol y 0,0049 gramos (0,01 por ciento en peso) de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mientras se agitaba la mezcla de reacción a presión atmosférica se calentó a 195°C aproximadamente, durante un período de tiempo de unos 60 minutos y se mantuvo en una temperatura comprendida entre 195°C y 201°C aproximadamente durante unos 203 minutos, cuando cesó la destilación de metanol. El producto prepolímero, tereftalato de bis(10-hidroxidecilo) se dejó enfriar en-

tonces bajo atmósfera de nitrógeno. El "semi-período" de esta reacción fué 17,6 minutos. El prepolímero producido tenía un contenido en metoxilo (% en peso) de 0,09 y un contenido en carboxilo de 3 meq./kg.

5

Ejemplo 25

Un recipiente de reacción de 250 ml como el utilizado en el Ejemplo 23 se cargó con 97 gramos (0,5 moles) de tereftalato de dimetilo, 114 gramos (1,1 moles) de 1,5-pentanodiol y 0,0099 gramos (0,01 por ciento en peso) de $(\text{NH}_4)_2\text{TlF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La mezcla de reacción, mientras se agitaba a presión atmosférica, se calentó a 198°C aproximadamente durante un periodo de tiempo de unos 60 minutos y se mantuvo en 198°C aproximadamente durante 153 minutos, cuando el metanol cesó de destilar. El producto prepolímero, tereftalato de bis(5-hidroxipentilo) se dejó enfriar entonces bajo atmósfera de nitrógeno. El "semi-período" de esta reacción fué 21,2 minutos. El prepolímero producido tenía un contenido en metoxilo de 0,08 y un contenido en carboxilo de 7 meq./kg.

15

20

Ejemplo 26

Se llevó a cabo una reacción de transesterificación utilizando el mismo procedimiento empleado en el Ejemplo 23, excepto que la carga fué de 40,7 gramos (0,21 moles) de tereftalato de dimetilo, 100,0 gramos (0,495 moles) de 1,12-dodecanodiol y 0,01 por ciento en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{TlF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ basado en el contenido en tereftalato de dimetilo. El "semi-período" de esta reacción fué 23,2 minutos. El producto prepolímero, tereftalato de

25

30

bis(12-hidroxidecilo) tenía un contenido en metoxilo de 1,35 y un contenido en carboxilo de 3 meq./kg.

Los valores de viscosidad intrínseca indicados en los ejemplos anteriores fueron determinados en una solución de 60% de fenol-40% de tetracloroetano, peso en peso, a 30°C. Los otros valores analíticos indicados fueron obtenidos mediante procedimientos convencionales de laboratorio.

Los resultados de los ejemplos anteriores indican que la presencia de catalizadores representados por la fórmula (A) anterior, por sí mismos o en combinación con los otros catalizadores citados, es muy eficaz para catalizar las etapas de transesterificación y policondensación del presente método. Los productos poliéster de la presente invención poseen pesos moleculares altos, como indican sus viscosidades intrínsecas, lo que les hace particularmente adecuados para el propósito de formación de fibras.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 24 de Mayo de 1971, bajo el N° 146.484 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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 siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar un poli(tereftalato de alcoholeno de C₄ a C₁₂) en que se transesterifica un tereftalato de dialcoholo inferior, por ejemplo tereftalato de dimetilo, y un alcoholenglicol de C₄ a C₁₂, por ejemplo 1,4-butanodiol, para formar un prepolimero y el prepolimero se somete después a policondensación, caracterizado porque la reacción de transesterificación se lleva a cabo en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador que tiene la fórmula M_xTiF₆ en donde M se selecciona del grupo que consta de un radical NH₄, un metal alcalino o un metal alcalino térreo, x es 2 cuando M es monovalente y x es 1 cuando M es bivalente.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se encuentra presente en una concentración comprendida entre 0,01 y 0,1 por ciento en peso, basada en el contenido en tereftalato de dialcoholo inferior.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el catalizador es hexafluorotitanato de diamonio.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador es una combinación del compuesto que tiene la fórmula M_xTiF₆ con un compuesto seleccionado del grupo que consta de sales de litio, calcio, plomo, zinc o manganeso de un ácido monocarboxílico alifático de C₂ a C₆, óxido de zinc y óxido de plomo.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el segundo compuesto es ace-

tato de zinc, o acetato de manganeso o acetato manganoso.

5 6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque la proporción del primer compuesto respecto del segundo compuesto es de 8:1, aproximadamente.

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque las reacciones de transesterificación y policondensación se llevan a cabo en presencia del mismo catalizador.

10 8.- Un procedimiento para preparar un poli(tereftalato de alcoholeno) de C_4 a C_{12}).

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

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

Madrid,

P.A.

24 MAR 1972

Alberto de Eizaburu
For Fodety

17.3.72

f.b.