



417134

PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI CASE E.25280/25611-SPAIN.

Int. Cl.<sup>2</sup>: **C07G**

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la producción de un poli(alquilen-  
arilendicarboxilato).

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Lon-  
dres, S.W.1., Inglaterra.

=====

La presente invención se relaciona con la produc-  
ción de poliésteres por reacción en fase sólida.

En la producción de poliésteres, la etapa inicial  
puede ser la reacción de un ácido dicarboxílico con un

5. diol o con óxido de etileno, siendo luego el éster o mez



cla de éster y oligómeros resultantes sometido a policondensación, por lo menos inicialmente en fase líquida, siendo las etapas finales posiblemente llevadas a cabo en fase sólida.

5. Hasta el presente la policondensación en fase sólida ha demandado una preparación previa de una forma apropiada del prepolímero, por ejemplo en la forma de partículas, requiriendo equipos especiales.

10. De acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para la producción de un poli(alquilenarilendicarboxilato) en donde un ácido dicarboxílico aromático en el estado sólido se hace reaccionar con un derivado formador de éster de un diol que no tiene ningún grupo hidroxilo libre para formar un poli(alquilenarilendicarboxilato), en donde las condiciones de reacción se controlan de manera tal que
15. a través de la reacción una parte principal de la masa de reacción forma una fase sólida.

Preferiblemente el ácido dicarboxílico aromático debe estar en forma de partículas. Preferiblemente la forma de partículas debe mantenerse a través de la reacción.

20. Preferiblemente el total del medio de reacción aparte del derivado formador de éster del diol, debe ser un sólido. Preferiblemente el derivador formador de éster debe estar en el estado de vapor.

25. Sin embargo, se incluye el caso en donde una porción menor de la fase condensada es líquida, siempre que el grueso de la fase condensada retiene una forma en partículas a través de la reacción. Este componente líquido, cuando existe, puede consistir en una cantidad menor de un éster intermedio de bajo punto de fusión o éster oligómero o en una cantidad menor de derivado formador de éster de un diol absorbido
- 30.

417034

- 3 -



o condensado en partículas sólidas. Similarmente, pueden estar presentes cantidades menores de aditivos catalíticos como líquido siempre que el grueso de la fase condensada retenga una forma en partículas.

5. Ventajosamente, la reacción puede llevarse a cabo bajo condiciones de lecho fluidizado de manera de mejorar la uniformidad de las condiciones de reacción, para facilitar el contacto íntimo entre el ácido dicarboxílico aromático sólido en partículas y el derivado formador de éster cuando está en el estado de vapor y para reducir al mínimo la adhesión de las partículas por sinterización.

10. La expresión "poli(alquilenarilendicarboxilato)" se incluyen homopoliésteres y también copoliésteres en donde una proporción menor de los grupos alquileno y/o grupos arilendicarboxilato son de estructura diferente de aquella de la proporción principal.

15. Las ventajas de policondensación en fase sólida son bien conocidas. Una ventaja del procedimiento de la presente invención es que dado que la reacción de esterificación también tiene lugar en la fase sólida, la policondensación para formar poli(alquilenarilendicarboxilato) de elevado peso molecular puede llevarse a cabo sin la necesidad de solidificación intermedia de la fusión de reacción seguido por trituración a un tamaño apropiado de partícula. Esto es particularmente ventajoso cuando la fase sólida está en forma de partículas.

20. Acidos dicarboxílicos aromáticos para uso en el procedimiento de la presente invención deben fundir a una temperatura por encima de la temperatura de reacción, preferiblemente a una temperatura de por lo menos 100°C por encima de

25.  
30.



- la temperatura de reacción. Particularmente preferidos para uso en la presente invención son ácidos dicarboxílicos aromáticos con puntos de fusión por encima de  $300^{\circ}\text{C}$ , como ser ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido naftalen-2,7-dicarboxílico, ácido 1,2-difenoxietan-p,p'-dicarboxílico, ácido 1,4-difenoxibutan-p,p'-dicarboxílico, ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilsulfon-4,4'-dicarboxílico, ácido bibencil-4,4'-dicarboxílico, ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, 1,2-di-p-carboxibenzoiloxietano y 1,6-di-p-carboxibencamido hexano. Puede estar presente más de uno de tales ácidos dicarboxílicos aromáticos de elevada fusión, sometido a ciertas limitaciones especificadas más adelante. Pueden estar presentes cantidades menores de ácidos dicarboxílicos de inferior fusión, incluyendo ácidos alifáticos como ser ácido adípico, pero si está presente más de aproximadamente 10 % de un ácido de fusión por debajo de la temperatura de reacción no puede mantenerse adicionalmente una estructura en partículas sólidas.
- Derivados apropiados formadores de éster de dioles son, por ejemplo, óxidos de alquileno, particularmente óxido de etileno, carbonato de diol, particularmente carbonato de etileno, diacilatos de diol, particularmente diacetato de etilenglicol y sulfitos de diol, particularmente sulfito de etileno.
- El poliéster producido por el procedimiento debe fundir a una temperatura por encima de la temperatura de polimerización final. En la práctica esto significa que el poliéster debe preferiblemente fundir a una temperatura por encima de  $200^{\circ}\text{C}$ . Por consiguiente no todas las combinaciones de ácidos dicarboxílicos aromáticos apropiados y derivados formado

- 5417034



res de éster de dioles son apropiados para uso en el procedimiento de la presente invención. Dentro de las combinaciones que son apropiadas son las siguientes:

	<u>Acido</u>	<u>Derivado de diol formador de éster.</u>
5.	Acido tereftálico	Oxido de etileno
	Acido naftalen-2,6-dicarboxílico	Oxido de etileno
	Acido naftalen-2,7-dicarboxílico	Oxido de etileno
	Acido 1,2-difenoxietan-p,p'-dicarboxílico	Oxido de etileno
10.	Acido 1,4-difenoxibutan-p,p'-dicarboxílico	Oxido de etileno
	Acido bifenil-4,4'-dicarboxílico	Oxido de etileno
		Oxetano
		3,3-dimetiloxetano
15.	Acido difenilsulfon-4,4'-dicarboxílico	Oxido de etileno
		Oxetano
		3,3-dimetiloxetano
	Acido bibencil-4,4'-dicarboxílico	Oxido de etileno
	Acido estilben-4,4'-dicarboxílico	Oxido de etileno
20.	1,2-di-p-carboxibenzoiloxietano	Oxido de etileno
	1,6-di-p-carboxibenzamido hexano	Oxido de etileno

Es un aspecto del procedimiento de la presente invención que la reacción del ácido dicarboxílico con el derivado del diol y policondensación ocurren simultáneamente dentro del lecho, de manera que polímero y ácido aromático no transformado estén ambos presentes en una etapa intermedia del procedimiento, con solo una cantidad menor de especies oligómeras de baja fusión. Esta situación contrasta con los procedimientos convencionales para la producción de poliésteres, en donde una elevada concentración de especies oligómeras de baja fusión se acumula en una etapa intermedia, y virtualmen-



te todo el ácido dicarboxílico aromático libre es consumido antes de comenzar la producción de especies polímeras.

- En el caso particular del uso de óxido de etileno como un reactivo, la presencia de un compuesto básico como catalizador para la reacción de esterificación inicial es ventajosa. Compuestos básicos apropiados incluyen bases orgánicas como ser aminas terciarias, fosfinas terciarias, hidróxido de amonio cuaternario, e hidróxidos de fosfonio cuaternario. Pueden utilizarse bases polímeras y no polímeras. Cuando se utiliza una base no polímera volátil, la misma es gradualmente eliminada del lecho de reacción por volatilización. En estos casos una base volátil adicional puede suministrarse al lecho volatilizándola en la corriente de gas antes de que alcance el lecho. No es esencial incorporar el compuesto básico en el sólido antes de comenzar la reacción, por ejemplo un compuesto básico volátil puede ser suministrado en la corriente de gas y luego ser absorbido por el sólido. La policondensación puede catalizarse mediante catalización de policondensación conocidos, por ejemplo, compuestos de antimonio, germanio, estaño o titanio.
- Es importante para obtener un equilibrio entre las reacciones de esterificación por el derivado formador de éster del diol y policondensación de manera tal que la concentración de las especies oligómeras de baja fusión permanece baja. La temperatura a la cual puede lograrse dicho equilibrio depende de la estructura del polímero, régimen de alimentación de vapor, y concentración de catalizador, pero generalmente estará dentro de la gama de 160-240°C. Se comprenderá que cuando se lleva a cabo una polimerización de polvo final separada la temperatura de esta etapa puede estar por
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



5. encima de  $240^{\circ}\text{C}$ , si el punto de fusión del producto es suficientemente elevado, y que el presente procedimiento también puede llevarse a cabo de manera tal que la temperatura de reacción es aumentada a medida que aumenta el grado de conversión al polímero, y en estos casos la temperatura en las últimas etapas puede exceder  $240^{\circ}\text{C}$ .

10. El procedimiento puede llevarse a cabo ya sea en tanda o continuamente. Los poli(alquilenarilendicarboxilatos) de la presente invención son útiles para la producción de fibras, películas o molduras.

En los siguientes ejemplos de la presente invención todas las partes son en peso.

#### EJEMPLO 1

15. Acido tereftálico (100 partes) en la forma de partículas de un tamaño que atraviesa un tamiz de abertura de malla de  $30\ \mu$  y que se mantiene en un tamiz de abertura de malla de  $30\ \mu$  se suspendió en una solución de fosfina de trifenilo (1 parte) en cloroformo seco. Se agregó titanato de tetra-isopropilo (0,2 partes) y el cloroformo se separó por

20. evaporación con agitación continua. El residuo sólido se se<sub>co</sub> a  $60^{\circ}\text{C}$  y una presión de 15 mm Hg y luego se introdujo en un reactor con lecho fluido precalentado que consistía esencialmente en un cilindro vertical con un soporte de vidrio sinterizado cerca del pié, una entrada de gas por debajo del

25. soporte de vidrio sinterizado, y un desviador cerca de la parte superior para evitar el arrastre de partículas sólidas fuera del reactor.

30. Un receptáculo de termocupla justo por encima del soporte de vidrio sinterizado permitió la medición de la temperatura en el lecho fluidizado. El reactor estaba rodeado



por un horno cilíndrico.

5. Se hizo pasar nitrógeno calentado a través del reactor a presión atmosférica a un régimen de 7,5 partes por minuto hasta que la temperatura del lecho se fijó a 210°C, luego se hizo pasar una mezcla de nitrógeno caliente (3,75 partes por minuto) y óxido de etileno (5,89 partes por minuto) a través del reactor durante 4 hr, siendo la temperatura mantenida a 210°C durante todo el tiempo. Finalmente el lecho se dejó enfriar a temperatura ambiente con pasaje de nitrógeno.

10. El producto se trató extrayéndolo sucesivamente con cloroformo caliente, solución de carbonato de sodio al 10 % fría, agua, ácido clorhídrico 2N frío y agua, y se secó. El residuo (4,2 partes era poli(etilentereftalato) de punto de fusión 244°C y viscosidad intrínseca de ( $\eta$ ) 0,33.

15.

#### EJEMPLO 2

A ácido tereftálico (100 partes) de tamaño de partícula de acuerdo con el Ejemplo 1, 30 - 300  $\mu$  se agregó una solución de la poliamida de N,N'-bis-3-amino-propilpiperazina y ácido adípico (Relación de Viscosidad 1,70) (1,5 partes) en agua (100 partes). La mezcla se mezcló acabadamente, luego se secó a 60°C y una presión de 15 mm Hg. Se mezcló acabadamente titanato de tetra-isopropil (0,2 partes) en cloroformo (10 partes) y el cloroformo se separó por evaporación. El residuo sólido se secó a 60°C y una presión de 15 mm Hg, luego se hizo reaccionar con óxido de etileno según se describió en el Ejemplo 1 pero durante 8 hr a 210°C en lugar de 4 hr. El producto se trató como en el Ejemplo 1. El residuo (76 partes) era poli(etilentereftalato).

25.

#### EJEMPLO 3

30.

A ácido tereftálico (100 partes) de diámetro de tamaño

417034

- 9 -



- de partícula de acuerdo con el Ejemplo 1 se agregó una solución de hidróxido de 2-hidroxiethyltrimetilamonio (1 parte) en metanol (100 partes). La mezcla se mezcló acabadamente, luego se secó a 60°C y una presión de 15 mm Hg. Se agregó
5. titanato de tetra-isopropilo (0,2 partes) en cloroformo (100 partes), se efectuó una mezcla acabada y el cloroformo se separó por evaporación. El residuo sólido se secó a 60°C y una presión de 15 mm Hg, luego se hizo reaccionar con óxido de etileno según se describió en el Ejemplo 1. El producto
10. se trató como en el Ejemplo 1. El residuo (18 partes) era poli(etilentereftalato).

#### EJEMPLO 4

- Acido tereftálico (100 partes) de diámetro de partícula de 2-150  $\mu$  se mezcló con fosfina de trifenilo (1 parte) y titanato de tetra-isopropilo (0,2 parte) según se describió en el Ejemplo 1.
- 15.

- El procedimiento de reacción fué como se describió en el Ejemplo 1 con la excepción de que la temperatura del reactor se mantuvo a 228°C, y el óxido de etileno, diluido con nitrógeno, se hizo pasar durante 5 hr. Luego del procedimiento de tratamiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvo
20. poli(etilentereftalato) (51 partes) como un polvo.

- El polvo se retornó al reactor fluidizante y se calentó a 228°C durante 2 hr en una corriente de nitrógeno (7,5 partes por minuto) antes de dejar enfriar bajo nitrógeno.
- 25.

- El producto en polvo se hiló por fusión, a través de una hilandera de agujero único para dar un filamento continuo, que podía fácilmente estirarse sobre un pasador caliente.
- 30.



EJEMPLO 5

5. Acido tereftálico (100 partes) de diámetro de partícula de 2-150  $\mu$  se mezcló con fosfina de trifenilo (1 parte) según se describió en el Ejemplo 1, pero sin la adición de titanato de tetra-isopropilo.

Luego de llevar a cabo la reacción y procedimiento de tratamiento según se describió en el Ejemplo 1 pero utilizando una temperatura de reacción de 206°C, se obtuvo poli(etilentereftalato) (52 partes) en forma de polvo.

10.

EJEMPLO 6

15. 65 partes de ácido tereftálico en polvo de tamaño de partícula medio de 27  $\mu$  se mezcló con 0,65 parte de fosfina de trifenilo y 0,13 parte de titanato de tetra-isopropilo. La mezcla se introdujo en un reactor fluidizante y se calentó a 200°C en una corriente de nitrógeno (7,5 partes  $\text{min}^{-1}$ ). La corriente de nitrógeno se reemplazó por una corriente de gas reactivo que consistía en 5,63 partes  $\text{min}^{-1}$  de nitrógeno y 2,95 partes  $\text{min}^{-1}$  de óxido de etileno. Luego de 10 hr estaban presentes 58 partes de poli(etilentereftalato) de V.I. 0,30 (1 % solución en O-clorofenol a 25°C) junto con ácidos carboxílicos. Luego de 11 hr todo el ácido tereftálico se había convertido al polímero. Continuando la exposición del gas reactivo de un polímero V.I. de 0,44 luego de 15 hr y V.I. de 0,49 luego de 20 hr. Una polimerización de polvo adicional durante 16 hr bajo nitrógeno solamente dió un polímero de V.I. de 0,57. El polímero se separó del reactor y se hiló por fusión. El hilado se estiró a una relación de 3:1; el hilado estirado tenía una tenacidad de 1,92 g p decitex y una extensibilidad de 30 %.

20.

25.



5. 30 partes de ácido tereftálico en polvo de tamaño de partícula medio de 27  $\mu$  se mezcló con 0,017 partes de trióxido de antimonio finemente dividido. Se calentó la mezcla a 200°C en un reactor fluidizante en una corriente de nitrógeno (7,5 partes  $\text{min}^{-1}$ ). La corriente de nitrógeno se reemplazó por una mezcla de gas reactivo que consistía en 5 partes  $\text{min}^{-1}$  de nitrógeno y 2,95 partes  $\text{min}^{-1}$  de óxido de etileno. Se alimentó 0,002 partes de fosfina de trifenilo en 0,62 partes de nitrógeno por minuto a la corriente de gas reactivo.
10. Luego de 5 hr estaban presentes 2,4 partes de poli(etilentereftalato) en la mezcla de reacción en partículas sólidas. Luego de 10 hr 50 % del ácido tereftálico se había convertido en poli(etilentereftalato), y luego de 15 hr todo el ácido tereftálico se había convertido al polímero de V.I. de 0,42.

Los Ejemplos 6 y 7 ilustran la conversión progresiva de ácido tereftálico a poli(etilentereftalato).

EJEMPLO 8

20. 65 partes de 1,2-bis(4-carboxifenoxi)etano se mezclaron con 0,65 partes de fosfina de trifenilo y 0,13 partes de titanato de tetraisopropilo. El ácido mezclado se calentó a 210°C en una corriente de óxido de etileno diluido durante 20 hr según se describió en el Ejemplo 1. Todo el ácido se convirtió al polvo polímero. Una muestra del polvo se comprimió a 270°C para dar una película clara de V.I. de 0,72; una muestra adicional se hiló por fusión a 300°C y se estiró para dar un hilado flexible fuerte.

EJEMPLO 9

30. 65 partes de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico se mez-



5. claron con 0,65 partes de fosfina de trifenilo y 0,13 partes de titanato de tetra-isopropilo. El ácido mezclado se calentó a 200°C en una corriente de óxido de etileno diluido durante 25 hr como se describió en el Ejemplo 1. Todo el ácido se convirtió al polvo polímero que era formador de película y fibra.

EJEMPLO 10

10. 65 partes de ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico se mezclaron con 0,65 partes de fosfina de trifenilo y 0,13 partes de titanato de tetra-isopropilo. El ácido mezclado se calentó a 210°C en una corriente de óxido de etileno diluido durante 20 hr como se describió en el Ejemplo 1. 15 partes del polímero fueron aisladas del ácido sin reaccionar por extracción del ácido por carbonato de sodio diluido.

EJEMPLO 11

15. 65 partes de ácido sulfonil-4,4'-dibenzoico se mezclaron con 0,65 partes de fosfina de trifenilo y 0,13 partes de titanato de tetra-isopropilo. El ácido mezclado se calentó a 200°C en una corriente de óxido de etileno diluido durante 20 hr como se describió en el Ejemplo 1. 42 partes del polímero fueron aisladas del ácido sin reaccionar por extracción del ácido con carbonato de sodio diluido.

- N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patentes, presentadas en Inglaterra, con fechas y números siguientes: 21 de ju-

30.



lio de 1972, nº 34202/72, y 14 de noviembre de 1972, nº 52551/72, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

5. PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLI(ALQUILENARILENDICARBOXILATO); caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la producción de un poli(alquilenarilendicarboxilato), mediante reacción de un ácido dicarboxílico aromático en estado sólido, con un derivado formador de éster de un diol que no tiene ningún grupo hidrosilo libre para formar un poli(alquilenarilendicarboxilato), caracterizado porque las condiciones de reacción se controlan de manera tal que a través de toda la reacción una parte principal de la masa de reacción forma una fase sólida.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático está en forma de partículas.

20. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la forma de partículas es retenida a través de toda la reacción.

25. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque todo el medio de reacción, aparte del derivado formador de éster del diol, es sólido.

5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el derivado formador de éster está en estado de vapor.

30. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque la reacción se lleva a



cabo bajo condiciones de lecho fluidizante.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático tiene un punto de fusión por encima de 300°C.

5. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático es ácido tereftálico, ácido naftalen-2:6-dicarboxílico, ácido naftalen-2:7-dicarboxílico, ácido 1:2-difenoxietan-4:4'-dicarboxílico, ácido 1:4-difenoxibutan-4:4'-dicarboxílico, ácido bifenil-4:4'-dicarboxílico, ácido difenilsulfon-4:4'-dicarboxílico, ácido bibencil-4:4'-dicarboxílico, ácido estilben-4:4'-dicarboxílico, 1:2-di-p-carboxibenzoiloxietano ó 1:6-di-p-carboxibenzamido.
- 10.

- 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el derivado de un diol es un óxido de alquileno.
- 15.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el derivado de un diol es un carbonato de diol.

20. 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el derivado de un diol es un diacilato de diol.

- 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el derivado de un diol es un sulfito de diol.
- 25.

13<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el derivado de un diol es óxido de etileno.

- 14<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque los reactivos se eligen de manera que el poliéster resultante es de un punto de fu
- 30.



sión por encima de 200°C.

- 15<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 ó 13, caracterizado porque está presente una cantidad catalítica de un compuesto básico.
5. 16<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la proporción del compuesto básico catalítico presente es de 0,05 a 2,0 % en peso, en base al ácido dicarboxílico.
10. 17<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, caracterizado porque el compuesto básico catalítico es una amina terciaria, una fosfina terciaria, un hidróxido de amonio cuaternario o un hidróxido de fosfonio cuaternario.
15. 18<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el derivado formador de éster de un diol es vaporizado en un gas químicamente inerte que se hace pasar a través de la masa de ácido dicarboxílico aromático.
20. 19<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el derivado formador de éster de un diol es vaporizado en un gas químicamente inerte que se hace pasar a través de la masa de ácido dicarboxílico aromático y la proporción de compuesto básico catalítico presente es lograda o mantenida por volatilización del catalizador en el gas inerte.
25. 20<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con la temperatura dentro de la gama de 160-240°C.
30. 21<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque está presente un cata-

417134



lizador de polieterificación.

22ª.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el catalizador de poliesterificación es un compuesto de antimonio, germanio, estaño o titanio.

5.

23ª.- Procedimiento para la producción de un poli(alquilenarilendicarboxilato), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid 15 SET. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L. GOMEZ ACEDO Y MORA  
Firmado: L. Gomez Feroñades