



PATENTE DE INVENCION

Ref. ICI CASE F.26293-SPAIN.

428298

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIESTERES Y COPOLIESTERES

2. COXG

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.L., Inglaterra.

La presente invención se relaciona con la producción de poliésteres y copoliésteres por reacción de por lo menos un ácido dicarboxílico aromático con por lo menos un glicol.

5

Es conocido, por ejemplo por la Patente Británica



No. 851.600, el preparar ésteres de ácidos carboxílicos y alcoholes polihídricos por reacción en la fase líquida a temperatura elevada en presencia de una cantidad catalítica de una variedad de compuestos de titanio. En reacción adicional
5 bajo condiciones de policondensación el catalizador de titanio es efectivo para catalizar la policondensación con producción de poliésteres. No obstante, nos hemos encontrado que cuando se emplean dichos catalizadores en la producción de poliésteres, los productos son de color pobre y de bajo
10 punto de reblandecimiento debido al contenido relativamente alto de dietilenglicol que contienen enlaces. Es conocido, por ejemplo por las especificaciones de las Patentes Británicas Nos. 588.833 y 769.220, emplear una variedad de compuestos de fósforo trivalentes y pentavalentes como inhibidores de formación de color en la fabricación de poliésteres. Hemos
15 encontrado que cuando se utiliza un compuesto de titanio como catalizador el uso de compuestos de fósforo trivalente como inhibidores de formación de color ha sido inadecuado. Por otro lado, el efecto de ácido fosfórico o un éster de fosfato en cantidad adecuada para efectuar el grado de formación de color es inhibir el catalizador de titanio. Ahora
20 hemos encontrado un método de obtener los efectos beneficios del catalizador de titanio sin las desventajas que normalmente la acompañan.

25 Según la presente invención proporcionamos un procedimiento para producir poliésteres y copoliésteres mediante la reacción de por lo menos un ácido dicarboxílico aromático con por lo menos un diol en presencia como catalizador de un compuesto de titanio soluble en la mezcla de reacción,
30 hasta que la esterificación se haya completado sustancialmen



te, desactivación del compuesto de titanio por reacción con ácido fosfónico o un ester de fosfato y policondensación en presencia como catalizador de un compuesto de antimonio y/o germanio soluble en la mezcla de reacción.

5. Acidos dicarboxílicos aromáticos adecuados para su uso en el procedimiento de esta invención son, por ejemplo,, ácido tereftálico, ácido naftalen-2:6-dicarboxílico, ácido 1:2-difenoxietano-4:4'-dicarboxílico y ácido bifenil-4:4'-dicarboxílico. Se prefiere ácido tereftálico. En los casos en
10 que se reacciona un segundo ácido dicarboxílico, el segundo ácido dicarboxílico puede ser ácido isoftálico o ácido adípico.

15 Dioles adecuados para su uso en el procedimiento de esta invención son, por ejemplo, aquellos de fórmula $\text{OH}/\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en el cual n no es inferior a 2 y no superior a 10. Preferentemente se utiliza etilenglicol y butaldiol. Más preferentemente se prefiere etilenglicol.

20 Compuestos de titanio adecuados para su uso en el procedimiento de esta invención son titanatos orgánicos, particularmente titanatos alquílicos, por ejemplo titanato tetraalquílico donde del alquilo es de entre 1 y 4 átomos de carbono, los titanatos de etilenglicol, hexilenglicol y octilenglicol, titanato de isopropiltrietaanolamina, titanatos inorgánicos, por ejemplo titanato sódico y titanato de litio,
25 y los compuestos contenedores de titanio descritos en las especificaciones de la Patente Británica No. 1.342.489. La proporción de compuesto de titanio utilizado como catalizador puede ser tan poco como 0,0005 % o tanto como 0,05 % expresado en términos de titanio basado en el peso de ácido tereftálico
30 lico equivalente al ácido o ácidos tereftálicos reaccionados.



La deactivación del catalizador de compuesto de ti
tanio se efectúa mediante la adición a la mezcla de reacción,
después de la esterificación, de ácido fosfórico o ester de
fosfato en tal proporción con relación al compuesto de tita-
nio para rendirlo sustancialmente, o preferiblemente en su
totalidad, inactivo catalíticamente. Hemos encontrado que el
uso de una molécula de ácido fosfórico por átomo de titanio,
es satisfactorio. No obstante, se puede útilmente añadir áci-
do fosfórico o ester de fosfato para que actúe como estabili-
zante, por ejemplo una totalidad de 1.160 partes por millón
expresado como ácido fosfórico basado en el ácido ó ácidos
dicarboxílicos expresados como ácido tereftálico.

La terminación de esterificación se puede juzgar
por la evolución, en forma de vapor, de la cantidad de agua
teóricamente obtenible.

La esterificación se puede efectuar convenientemente
a la temperatura de ebullición a presión atmosférica
de la mezcla de reacción, o a una temperatura superior a es-
ta. Si se efectúa la reacción a presión superatmosférica, el
vapor de agua preferentemente se purga continuamente del sis-
tema.

En el procedimiento de esta invención se puede
utilizar cualquier relación apropiada de diol a ácido dicar-
boxílico, por ejemplo molecularmente tan bajo como 1,05:1 ó
tan alto como 3:1.

En este procedimiento, bien cualquiera o bien am-
bas etapas se pueden efectuar continuamente.

El antimonio y germanio puede estar en forma solu-
ble cuando se añade a la mezcla de reacción, por ejemplo en
forma de trióxido de antimonio, ácido antimónico, glicolóxi-



do de antimonio, triacetato de antimonio o tricloruro de antimonio, o dióxido de germanio en forma amorfa, tetracloruro de germanio, sales de ácidos de germanio o compuestos derivados de etilenglicol y germanio. De otro modo se puede añadir una forma adecuada del metal o de un compuesto que es insoluble que forma un compuesto soluble por reacción con el etilenglicol utilizado como reactante, por ejemplo antimonio o germanio metálico en forma finamente dividida o dióxido de germanio en la forma hexagonal cristalina en estado finamente dividido. Aunque el catalizador de policondensación se puede añadir en una etapa anterior, se prefiere añadir después de que la etapa de esterificación se haya completado.

Utilizando el procedimiento según nuestra invención se han producido poliésteres con colores muy buenos, altos puntos de reblandecimiento y bajo contenido de etilenglicol que contiene enlaces.

Si se desea, puede estar presente el tereftalato de una base durante la etapa de esterificación con el fin de minimizar el grado de formación de distilenglicol que contiene enlaces en el poliéster resultante. Preferentemente la proporción de tereftalato utilizada es de entre 10 y 500 partes por millón, expresada como hidróxido de sodio equivalente al tereftalato, o ácido tereftálico equivalente al ácido o ácidos decarboxílicos reaccionados. El tereftalato se puede formar por adición de una base, preferentemente hidróxido de sodio a la mezcla de reacción de esterificación.

Se puede efectuar por lo menos parte de la policondensación por policondensación en fase sólida.

El procedimiento de nuestra invención es particularmente útil en la fabricación de poli(tereftalato de etile



no) y particularmente para uso en la fabricación de fibras o películas.

En los siguientes Ejemplos, en los que las partes son en peso, los Ejemplos 5, 16, 19 a 22 y 26 son comparativos.

EJEMPLO 1

Se calentaron juntamente ácido tereftálico (85,5 partes) y etilenglicol (40 partes) en presencia de hidróxido de sodio (58 partes por millón, basado en ácido tereftálico) hasta una temperatura de 230°C y se reaccionaron con una temperatura gradualmente ascendente hasta una temperatura final de 250°C con extracción periódica de vapor de agua formado por la reacción con el fin de mantener una presión total de 2,812 Kg/cm². El tiempo total de reacción fue de 140 minutos. Durante los últimos 20 minutos se redujo la presión por emisión para acabar a presión atmosférica. Se añadió al producto de reacción de esterificación ácido fosfórico (0,035 % en peso, basado en el ácido tereftálico) y se agitó el producto de reacción durante 2 minutos. Se añadió dióxido de titanio en grado de pigmento (en un poco de etilenglicol) en la proporción de 0,58 % en peso basado en el ácido tereftálico seguido por trióxido de antimonio (0,058 % en peso). Entonces se subió la temperatura de la mezcla de reacción hasta 290°C y se continuó la reacción bajo una presión de 0,2 mm de Hg. El grado de policondensación se estimó de la potencia requerida para activar el agitador y se juzgó haber llegado al punto deseado. El tiempo de policondensación se calcula desde el punto en que se inicia la reducción de presión.

EJEMPLOS 2, 3 Y 4



5

Se repitió el Ejemplo 1 con la adición de cantidades variadas de titanato de tetraisopropilo según se indica en la Tabla. El tiempo total de reacción para la esterificación en cada caso fue 100 minutos. Se añadió ácido fosfórico en las cantidades indicadas en la Tabla del mismo modo que en el Ejemplo 1, seguido por trióxido de antimonio en las cantidades indicadas en la Tabla. Se indican los resultados en la Tabla.



100

T A B L A 1

Ejemplo No.	Titanato de isopropilo (%)	Tiempo de esterificación (min.)	Tiempo de policondensación (min.)	H ₃ P ₄ (%)	Sb ₂ O ₃ (%)	VR	L	Y	SP (°C)	DEG
1	0	140	105	035	058	1.80	70	5	258.1	2.8
2	058	100	102	035	058	1.79	69	15	261.2	1.4
3	029	100	98	035	058	1.81	68	7	260.8	1.6
4	0116	100	95	047	047	1.80	77	12	260.3	2.0

SP significa punto de reblandecimiento
 DEG significa dietilenglicol

T A B L A 1

Ejemplo No.	Titanato de isopropilo (%)	Tiempo de esterificación (min.)	Tiempo de policondensación (min)	H ₃ (%)
1	0	140	105	03
2	058	100	102	03
3	029	100	98	03
4	0116	100	95	04

SP significa punto de reblandecimiento

DEG significa dietilenglicol



1

H_3PO_4 (%)	Sb_2O_3 (%)	VR	L	Y	SP (°C)	DEG
035	058	1.80	70	5	258.1	2.8
035	058	1.79	69	15	261.2	1.4
035	058	1.81	68	7	260.8	1.6
047	047	1.80	77	12	260.3	2.0



L e Y representan liminocidad y amarillamiento según se determina utilizando un colorímetro diferencial "Colormaster" fabricado por la Manufacturer's Engineering and Equipment Corporation. Un valor elevado de L-Y acompañado por un valor elevado de L es una medida de apariencia visual superior, y también correlaciona con apariencia visual superior de artículos fabricados a partir del poliéster por extrusión de fundido, por ejemplo fibras y películas. La relación de viscosidad (VR) es según se mide en ortoclorofenol a 1 g por 100 ml. de disolvente concentrado a 25°C. El contenido de dietilenglicol (DEG) del polímero se expresa como mol-% de los glicoles totales producidos por hidrólisis del polímero.

EJEMPLO 5

Se repitió el Ejemplo 2 con la excepción de que no se añadió trióxido de antimonio. No hubo incremento aparente en peso molecular en la etapa de policondensación, demostrando que el titanato de tetraisopropilo no fue efectivo como catalizador de policondensación.

EJEMPLOS 6 A 16

Estos Ejemplos muestran el uso de varios compuestos de titanio. En cada Ejemplo los detalles experimentales son según el Ejemplo 1 excepto donde se indica lo contrario en la Tabla 1, en el que se detallan los resultados. En los Ejemplos 13 a 16 no se añadió ninguna base de tereftalato. En el Ejemplo 16, se añadió 0,05 % de tricresilfosfato al principio de la esterificación.

EJEMPLOS 17 A 20



5
10
Estos Ejemplos, cuyos resultados se detallan en la Tabla 2, muestran el uso de varios compuestos de fósforo. El Ejemplo 19 detalla el uso de trifenilfosfito, lo que no es según el procedimiento de esta invención. Se puede apreciar por el bajo valor de L - Y que el trifenilfosfito no es efectivo para inhibir la formación de color. En cada Ejemplo los detalles experimentales fueron como en el Ejemplo 1 a excepción de donde se indique lo contrario en la Tabla 2, y con la excepción de que en el Ejemplo 20 se añadió el trifenilfosfato al principio de la esterificación.

EJEMPLOS 21 Y 22

15
Estos Ejemplos, cuyos resultados se detallan en la Tabla 3, muestran el efecto inhibitor sobre el catalizador de titanio de ácido fosfórico. En el Ejemplo 22 se añadió del ácido fosfórico al final de la etapa de esterificación. Los detalles experimentales fueron según los detallados para el Ejemplo 1 excepto donde se indica en la Tabla 3, y que no se añadió ningún compuesto de antimonio.

20
EJEMPLOS 23 Y 24

25
30
Estos Ejemplos demuestran la preparación de un copoliéster en el que el componente ácido dicarboxílico es ácido tereftálico y el componente ácido dicarboxílico menor es ácido isoftálico. En cada Ejemplo, en la etapa de esterificación, se hicieron reaccionar 79,1 partes de ácido tereftálico y 6,4 partes de ácido isoftálico con 40 partes de etilenglicol. A excepción de esto, los otros detalles fueron según el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de ácido fosfórico utilizado fue 0,047 % basado en la suma de los ácidos dicarboxi



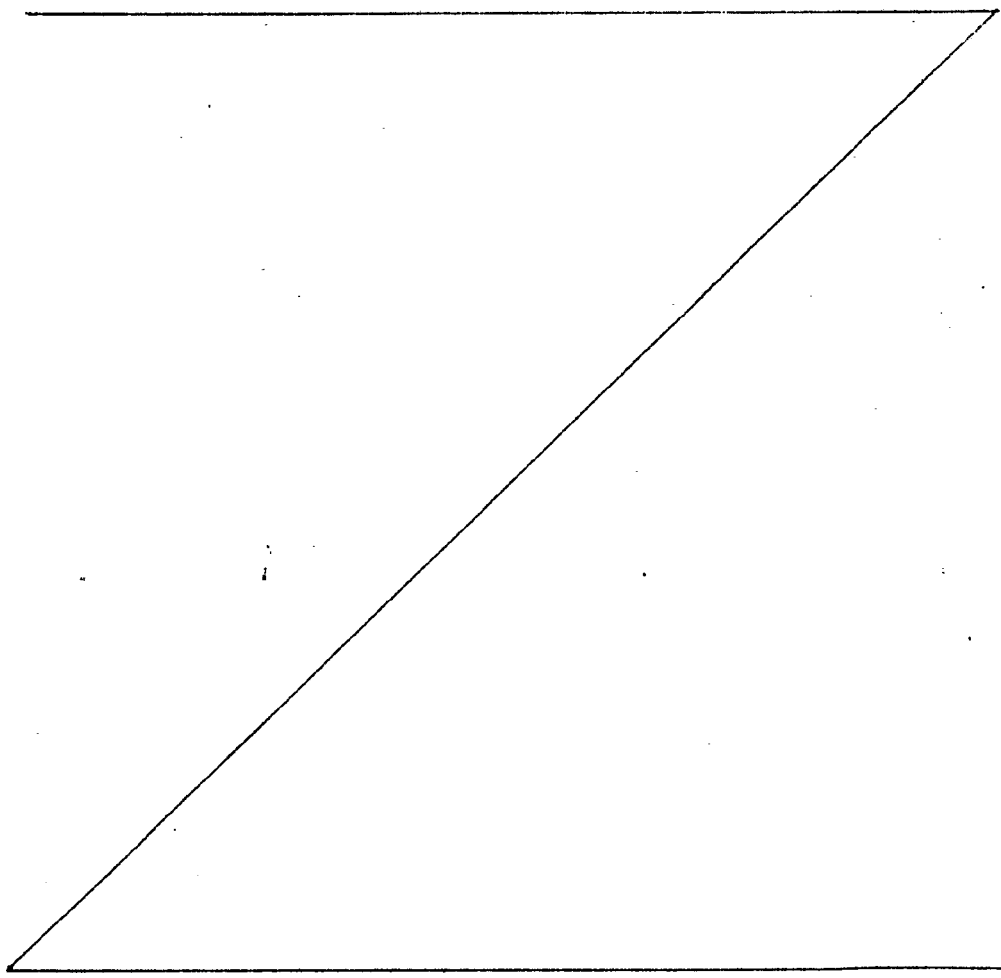
licas, y a excepción de donde se indique lo contrario en la Tabla 4, en la que se detallan los resultados.

EJEMPLOS 20 A 26

5

Estos Ejemplos demuestran el uso de dióxido de germanio como catalizador de policondensación. Los detalles experimentales fueron según se detallan en el Ejemplo 1, excepto donde se detalla lo contrario en la Tabla 5, donde se indican los resultados, y que se utilizó dióxido de germanio en vez de compuesto de antimonio.

10



T A B L A 1 Escala de polimeros - 45,4 Kg :

Ejemplo	Compuesto Ti	H ₃ PO ₄ (%)	Sb ₂ O ₃ (%)	TA (partes)	Etilenglicol (partes)
6	.035 % titanato de tetra- n-butilo	.035	.058	85.5	40
7	.029 % titanato de etil- englicol	.035	.058	85.5	40
8	.058 % titanato de iso- propiltrietaenolamina	.035	.058	85.5	40
9	.045 % titanoxilano	.035	.058	85.5	40
10	.062 % lactato de tita- nio	.047	.058	85.5	45
11	.029 % titanato de litio	.047	.058	85.5	45
12	.029 % titanato de tetra- octilenglicol	.047	.058	85.5	45
13	.022 % titanato de sodio	.047	.058	85.5	45
14	.029 % titanato de tetra- etilenglicol	.035	.058	85.5	40
15	.058 % titanato de tetra- isopropilo	.047	.047	85.5	40
16	.050 % titanato de tetra- octilenglicol	None	.058	85.5	45

Estⁿ = esterificación
P/C = policondensación

compuestos Ti alternativos

Tiempo Esti. (min.)	Tiempo P/C (min.)	VR	L	Y	S.Pt (gC)	DEG (mol %)
100	104	1.80	71	12	260.5	1.73
100	102	1.79	74	9	260.2	1.76
100	102	1.80	71	15	261.0	1.39
100	105	1.80	71	9	259.9	1.78
120	94	1.77	67.5	13	259.2	2.02
120	109	1.80	66	6	259.6	2.24
120	99	1.79	72	7	259.0	2.2
140	112		70	5	258.0	2.8
100	108	1.79	73	10	260.7	1.85
100	90	1.79	73	23	258.8	3.4
140	138	1.84	62	19	251.4	6.5

T A B L A 1 Escala de polimeros - 45,4 Kg :

compue

Ejemplo	Compuesto Ti	H ₃ PO ₄ (%)	Sb ₂ O ₃ (%)	TA (partes)	Etilengli- col (partes)	Tiempo Est ⁿ (min.)
6	.035 % titanato de tetra- n-butilo	.035	.058	85.5	40	100
7	.029 % titanato de exil- englicol	.035	.058	85.5	40	100
8	.058 % titanato de iso- propiltrieta ⁿ olamina	.035	.058	85.5	40	100
9	.045 % titanoxilano	.035	.058	85.5	40	100
10	.062 % lactato de tita- nio	.047	.058	85.5	45	120
11	.029 % titanato de litio	.047	.058	85.5	45	120
12	.029 % titanato de tetra octilenglicol	.047	.058	85.5	45	120
13	.022 % titanato de sodio	.047	.058	85.5	45	140
14	.029 % titanato de tetra etilenglicol	.035	.058	85.5	40	100
15	.058 % titanato de tetra isopropilo	.047	.047	85.5	40	100
16	.050 % titanato de tetra octilenglicol	None	.058	85.5	45	140

Estⁿ = esterificación

P/C = policondensación



4 Kg : compuestos Ti alternativos

Clases	Tiempo Est ^a (min.)	Tiempo P/C (min.)	VR	L	Y	S. Pt (°C)	DEG (mol %)
	100	104	1.80	71	12	260.5	1.73
	100	102	1.79	74	9	260.2	1.76
	100	102	1.80	71	15	261.0	1.39
	100	105	1.80	71	9	259.9	1.78
	120	94	1.77	67.5	13	259.2	2.02
	120	109	1.80	66	6	259.6	2.24
	120	99	1.79	72	7	259.0	2.2
	140	112		70	5	258.0	2.8
	100	108	1.79	73	10	260.7	1.85
	100	90	1.79	73	23	258.8	3.4
	140	138	1.84	62	19	251.4	6.5



T A B L A 2 Escala de polimeros - 45,4 kg : compuestos de fósforo alternativo

Ejemplo	Titanato de tetra-isopropilo (%)	Compuestos de fósforo	Sb ₂ O ₃ (%)	TA (partes)	Etilen-glicol (partes)	Tiempo Estn (min.)	Tiempo P/C (min.)	VR	L	Y	S Pt (°C)	DBP (moles %)
17	.029	.047 % H ₃ PO ₄	.058	85.5	45	120	104	1.80	73	10	260.1	1.91
18	.029	.17 % trifenilfosfato	.058	85.5	45	120	110	1.79	66	9	260.3	1.65
19	.058	.17 % trifenilfosfito	.058	85.5	45	120	98	1.79	49	5	258.8	2.1
20	.029	.17 % trifenilfosfato	.058	85.5	45	120	116	1.8	64	23	258.5	2.65

T A B L A 2 Escala de polimeros - 45,4 Kg :

compue

Ejemplo	Titanato de tetra-isopropilo (%)	Compuestos de fbg foro	Sb ₂ O ₃ (%)	TA (partes)	Etilen-glicol (partes)
17	.029	.047 % H ₃ PO ₄	.058	85.3	45
18	.029	.17 % trifenilfosfato	.058	85.5	45
19	.058	.17 % trifenilfosfito	.058	85.5	45
20	.029	.17 % trifenilfosfato	.058	85.5	45



compuestos de fósforo alternativo

Etilen- glicol (partes)	Tiempo Est ⁿ (min.)	Tiempo P/C (min.)	VR	L	Y	S Pt (°C)	DEG (moles %)
45	120	104	1.80	73	10	260.1	1.91
45	120	110	1.79	66	9	260.3	1.65
45	120	98	1.79	49	5	258.8	2.1
45	120	116	1.8	64	23	258.5	2.65

T A B L A 3 Efecto de estabilizante sobre actividad catalítica de compuesto Ti

Ejemplo	Titanato de tetraisopropilo (%)	Compuesto de fósforo (Estabilizante)	TA (partes)	Etilenglicol (partes)	Tiempo Esta (min.)	Tiempo P/C (min.)	VR	L	Y	S Pt. (g)	DEG (mol %)
21	.058	Nada	85.5	40	100	79	1.78	75	37	261.6	1.98
22	.058	.047 % H ₃ PO ₄	85.5	40	100					no polimerizaron	



T A B L A 3 Efecto de estabilizante sobre actividad

Ejemplo	Titanato de tetraisopropilo (%)	Compuesto de fósforo (Estabilizante)	TA (partes)	Etilenglicol (partes)	Tier Est (min)
21	.058	Nada	85.5	40	100
22	.058	.047 % H_3PO_4	85.5	40	100

sobre actividad catalítica de compuesto Ti

licol (pes)	Tiempo Est ⁿ (min.)	Tiempo P/C (min.)	VR	L	Y	S Pt. (°C)	DEG (mol %)	
	100	79	1.78	75	37	261.6	1.98	
	100		no polimerizaron					



T A B I A 4 Escala de polimeros - 45,4 Kg : 7 1/2 mol % de copolimeros de isoftalato

No. de prueba	Titanato de tetraisopropilo (%)	NaOH (%)	Tiempo Esta (min.)	Tiempo P/C (min.)
23	.029	.017	100	100
24	.029	.0058	100	98

Las pruebas se hicieron con 79,1 partes de IA, 6,4 partes de IA,

VR	L	Y	S Pt (gC)	DEG (mol %)
1.79	69	8	244.3	1.5
1.77	73	13	244.0	1.7

0 partes de glicol, 0,047 % ácido fosfórico y 0,058 % Sb₂O₃.

T A B L A 4 Escala de polímeros - 45,4 Kg : 7 1/2 m

No. de prueba	Titanato de tetraisopropilo (%)	NaOH (%)	Tiempo Est ⁿ (min.)	Tiempo P/C (min.)	VR
23	.029	.017	100	100	1.79
24	.029	.0058	100	98	1.77

Las pruebas se hicieron con 79,1 partes de TA, 6,4 partes de IA, 0 parte



g : 7 1/2 mol % de copolímeros de isoftalato

VR	L	Y	S Pt (°C)	DEG (mol %)
1.79	69	8	244.3	1.5
1.77	73	13	244.0	1.7

A, 0 partes de glicol, 0,047 % ácido fosfórico y 0,058 % Sb_2O_3 .

T A B L A 5 Escala de polímeros - 45,4 Kg :

No. de prueba	Titanato de tetraisopropilo (%)	H ₃ PO ₄ (%)	GeO ₂ (%)	TA (partes)	Etilén-glicol (partes)
25	.029	.047	.027	85.5	45
26	0	.047	.027	85.5	45

GeO₂ como catalizador de policondensación

Tiempo Estu. (min.)	VR	L	Y	S Pt (°C)	DEG (mol %)
140	1.79	81	13	259.0	2.5
140	1.80	84	12	257.0	4.0



T A B L A 5 . Escala de polimeros - 45,4 Kg : GeO₂ c

No. de prueba	Titanato de tetraisopropilo (%)	H ₃ PO ₄ (%)	GeO ₂ (%)	TA (partes)	Etilen-glicol (partes)	Tiempo Est (mi)
25	.029	.047	.027	85.5	45	14
26	0	.047	.027	85.5	45	14



GeO₂ como catalizador de policondensación

Tiempo Estn (min.)	Tiempo P/C (min.)	VR	L	Y	S Pt (°C)	DEG (mol %)
140	103	1.79	81	13	259.0	2.5
140	104	1.80	84	12	257.0	4.0



EJEMPLO 27

5 Este Ejemplo se efectuó de acuerdo con el Ejemplo
3, con la excepción de que no se utilizó fosfato de trifeni-
lo. La relación de evolución de agua de la reacción, en for-
ma de vapor, se determinó durante la esterificación por con-
densación del vapor y medida del contenido de agua. Esta es
una medida de la velocidad de esterificación. Para compara-
ción, los resultados de las mismas medidas en el Ejemplo 20
10 se detallan en la Tabla 6.

T A B L A 6

15	Tiempo desde comienzo de destilación minutos	% de agua colectada según lo teórico	
		Ejemplo 20	Ejemplo 27
20		Fosfato de trifenilo presente	Fosfato de trifenilo ausente
	0	0	0
	30	20	33
	60	40	50
	80	52	70
	100	68	89
25	120	83	

N O T A

30 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-



to, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También debe hacerse constar que el presente invento corresponde a una Soli
5 citud de Patente presentada en Inglaterra, con fecha 16 de julio de 1.973, bajo el número 33716/73, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacio
nales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del refe
rido invento y por lo que se solicita Patente de Invención
10 por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICA
CION DE POLIESTERES Y COPOLIESTERES, caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la fabricación de poliésteres y copoliésteres, caracterizado porque comprende hacer
15 reaccionar por lo menos un ácido dicarboxílico aromático con por lo menos un diol en presencia, como catalizador, de un compuesto de titanio soluble en la mezcla de reacción, hasta la esterificación esté sustancialmente completa, desactivar
el compuesto de titanio por reacción con el ácido fosfórico
20 o un éster de fosfato y policondensación en presencia, como catalizador, de un compuesto de antimonio y/o germanio soluble en la mezcla de reacción.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los reactantes comprenden ácido tereftálico,
25 ácido naftalen-2:6-dicarboxílico, ácido 1:2-difenoxietano-4:4'-dicarboxílico ó ácido bifenil-4:4'-dicarboxílico.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido dicarboxílico es ácido tereftálico.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque los reactantes compren
30

129



den un diol de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en el cual n no es inferior a 2 ni superior a 10.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque n es preferentemente 2 ó 4.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el diol es etilenglicol.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéster es tereftalato de polietileno.

10 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende la fabricación de un copoliéster compuesto de unidades estructurales basadas en ácido dicarboxílico secundario que es ácido isoftálico o ácido adípico.

15 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el compuesto de titanio es un titanato orgánico, un titanato inorgánico o un titanosiloxano, según se describe en las especificaciones de la Patente Británica No. 1.342.489.

20 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el compuesto de titanio es un titanato de tetraalquilo en el que el alquilo comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, un titanato de etilenglicol, hexilenglicol u octilenglicol, o titanato de isopropil-trietanolamina.

25 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el compuesto de titanio es titanato de sodio o litio.

30 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el compuesto de titanio es un titanosiloxano según se describe en las especificacio-



nes de la Patente Britanica No. 1.342.489.

5 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la proporción de compuesto de titanio empleada es no inferior a 0,0005 % ni superior a 0,05 %, expresado en términos de titanio basado en el peso de ácido tereftálico equivalente al ácido dicarboxílico o ácidos reaccionados.

10 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la cantidad de ácido fosfórico o ester de fosfato añadido suma por lo menos una molécula por cada átomo de titanio.

15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la cantidad de ácido fosfórico o ester de fosfato no excede 1.160 partes por millón, expresado como ácido fosfórico basado en el equivalente de ácido tereftálico del ácido dicarboxílico o ácidos reaccionados.

20 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la etapa de esterificación se efectúa a una presión superatmosférica.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el vapor de agua producido durante la esterificación se purga continuamente del sistema.

25 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la relación de diol a ácido dicarboxílico no es inferior a 1,05:1 ni superior a 3:1, molecularmente.

30 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque el catalizador de

30
A



SEP. 1974

policondensación empleado es trióxido de antimonio, ácido de antimonio, glicolóxido de antimonio, triacetato de antimonio o tricloruro de antimonio.

5

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque el catalizador de policondensación empleado es dióxido de germanio en forma amorfa, tetracloruro de germanio, una sal de ácido de germanio o un compuesto derivado de etilenglicol y germanio.

10

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque el catalizador de policondensación se añade después de la etapa de esterificación se haya completado.

15

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque, durante la etapa de esterificación, el tereftalato de una base está presente en una cantidad no inferior a 10 ni superior a 500 partes por millón, expresado como hidróxido de sodio equivalente al tereftalato, en ácido tereftálico equivalente al ácido dicarboxílico o ácidos reaccionados.

20

23. Procedimiento para la fabricación de poliésteres y copoliésteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L. GÓMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: L. Gómez Fernández