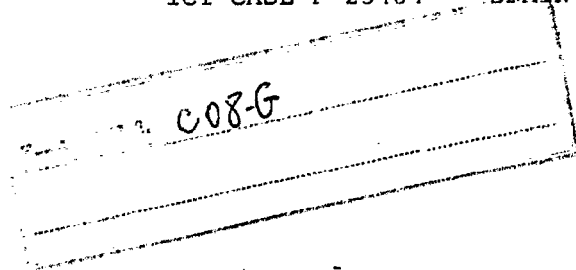




PATENTE DE INTRODUCCION

ICI CASE F 23464 - SPAIN

2



428578

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIESTERES Y

COPOLIESTERES.

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

La presente invención se relaciona
con la producción de poliésteres, más particularmente
con la etapa de policondensación de dicha producción
en presencia de catalizadores.

De acuerdo con la presente invención,



- se proporciona un procedimiento para la producción de un poliéster o copoliéster mediante la policondensación de un precursor de poliéster o copoliéster o una mezcla de precursores, en presencia de una proporción catalítica de una combinación de compuesto de germanio, como más adelante se definirá, y un compuesto de antimonio trivalente, como más adelante se definirá, y en presencia además de una proporción estabilizante de ácido fósfórico o éster fosfato.
- 5.
10. Por el término "precursor" se quiere dar a entender cualquier sustancia conocida que produce un poliéster o copoliéster bajo las condiciones conocidas de policondensación con liberación de un glicol. Ejemplos de tales sustancias es el éster bis-glicólico de un ácido dicarboxílico o un oligómero de dicho éster; la presencia en una molécula de oligómero de una proporción de unidades estructurales, basado en un segundo ácido dicarboxílico o en un segundo glicol, hará que dicho compuesto sea un precursor de un copoliéster.
- 15.
20. Mediante el término "mezcla de precursores" se quiere dar a entender cualquier mezcla de sustancias conocidas que produce un poliéster o copoliéster bajo las condiciones conocidas de policondensación con liberación de un glicol o glicoles. Por ejemplo, puede producirse un poliéster a partir de una mezcla de un éster bis-glicólico de un ácido bicarboxílico y de un oligómero de este éster; Por ejemplo, puede producirse un copoliéster a partir de un éster bis-glicólico de un ácido dicarboxílico en mezcla con un oligómero derivado de un éster bis-glicólico diferente de un ácido dicar-
- 25.
- 30.



boxílico:

- La proporción de compuesto de germanio empleada, expresado en términos de dióxido de germanio, deberá estar con preferencia dentro de la gama de 15 a 150 ppm, basado en el peso de equivalente de ácido tereftálico al ácido o ácidos dicarboxílicos en los cuales está basado el poliéster o copoliéster. La proporción de compuesto de antimonio empleado en combinación con el compuesto de germanio, expresada en términos de trióxido de antimonio, deberá caer con preferencia dentro de la gama de 100 a 1.000 ppm, basado en el peso de equivalente de ácido tereftálico al ácido o ácidos dicarboxílicos en los cuales está basado el poliéster o copoliéster. Más preferiblemente, la proporción de compuesto de germanio, como dióxido, deberá estar dentro de la gama de 30 a 100 ppm, y la proporción de antimonio, como trióxido, deberá caer dentro de la gama de 250 a 700 ppm.
- El compuesto de germanio en la presente invención, consiste en un compuesto de germanio soluble en el precursor o mezcla de precursores, por ejemplo, dióxido de germanio amorfo, tetracloruro de germanio, sales de ácidos de germanio y compuestos derivados de un glicol y germanio. Ejemplos de estos últimos son el producto obtenido mediante la reacción de dióxido de germanio de la forma cristalina hexagonal en el estado finamente dividido con etilenglicol y el producto obtenido mediante la reacción de metal de germanio en estado finamente dividido con etilenglicol. La reacción de dióxido o metal puede tener lugar en el pre-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



cursor o mezcla de precursores.

5. El compuesto de antimonio trivalente en la presente invención, consiste en un compuesto de antimonio trivalente soluble en el precursor o precursores, por ejemplo, trióxido de antimonio, triglicol óxido de antimonio (incluyendo el producto de reacción de metal de antimonio finamente dividido con un glicol), triacetato de antimonio y tricloruro de antimonio.

10. El compuesto de fosforo deberá estar presente con preferencia en la proporción representada por 0,005 a 0,6 %, expreado como ácido fosforico, basado en el equivalente de ácido tereftálico al ácido o ácidos dicarboxílicos en los cuales está basado el poliéster o copoliéster.

15. Ejemplos de ésteres fosfatos adecuados para emplearse en el procedimiento de esta invención son: fosfato de trifenilo, fosfato de trietileno, fosfato de difenilpropilo, fosfato de dibutilfenilo, fosfato de tri(2-hidroxi etilo), hidrógenofosfato de dibutilo y
20. dihidrógenofosfato de dibutilo.

25. El compuesto de germanio o el compuesto de antimonio o ambos, pueden estar presentes durante la preparación del precursor o precursores, si es apropiado, pero ventajosamente no se añadirá ninguno de ellos hasta completarse la preparación del precursor o precursores. Convenientemente, la adición del compuesto de germanio puede aplazarse hasta alcanzar un grado de
30. polimerización de 10 ó 20 preferiblemente, con el fin de reducir al mínimo la pérdida de germanio en forma de compuestos volátiles, y, de hecho, la adición de todos



estos compuestos, de fósforo, antimonio y germanio, puede aplazarse hasta alcanzar dicho grado de polimerización. Pueden estar presentes también, durante la producción del poliéster, otros aditivos, por ejemplo, deslustrantes.

5.

La presente invención es de una aplicación particular en la producción de poliésteres que se han de utilizar en la fabricación de fibras. Los poliéster o copoliésteres adecuados para esta finalidad pueden encontrarse entre los derivados de como mínimo

10.

un ácido dicarboxílico aromático y como mínimo un glicol. Los ácidos (dicarboxílicos aromáticos apropiados son, por ejemplo, ácido tereftálico, 1 : 2-bis-4-carboxi-

15.

fenoxi)etano, un segundo ácido dicarboxílico presente en una proporción menor de las unidades de la cadena poliéster puede ser, por ejemplo, ácido adípico, ácido isoftálico o ácido 5-sulfoisoftálico.

20.

Los glicoles apropiados, son por ejemplo, etilenglicol y 1 : 4-tetrametilenglicol. Una proporción menor de las unidades del poliéster puede estar también basada en un ácido hidroxilo, por ejemplo, ácido p-hidroxibenzoico. En el caso de un copoliéster, es deseable al objeto de lograr unas propiedades formadoras de fibras con éxito, que por lo menos el 75 % de las unidades estructurales sean de una fórmula simple,

25.

por ejemplo, tereftalato de etileno o tereftalato de 1 : 4-tetrametileno.

Adicionalmente, los poliésteres o copoliésteres para la producción de fibras deberán ser de un peso molecular formador de fibras.

30.

Los poliéster y copoliésteres fabri-



cados según la presente invención, poseen una apariencia visual particularmente aceptable que es observada también en las fibras fabricadas a partir de dichos poliésteres o copoliésteres.

5. Con el fin de que el proceso de esta invención sea comprendido más fácilmente, se suministran a continuación algunos ejemplos de métodos en los cuales pueden ponerse en práctica. En estos ejemplos, todas las partes y porcentajes se indican en peso.

10.

EJEMPLO 1

- Se calentaron conjuntamente ácido tereftálico (85,5 partes) y etilenglicol (48 partes) en presencia de hidróxido sódico (58 ppm, basado en el ácido tereftálico) a una temperatura de 230°C y se hizo reaccionar con elevación gradual de la temperatura hasta una temperatura final de 240°C con ventilación periódica del vapor de agua formado por la reacción, con el fin de mantener una presión total de 2,8 kg/cm² relativos. El tiempo de reacción total fué de 150 minutos. Durante los 20 minutos finales, la presión se redujo mediante ventilación para terminar a presión atmosférica. Al producto de reacción de esterificación se añadió ácido fósfórico (0,039 %, basado en el ácido tereftálico) y el producto de reacción se agitó durante 2 minutos. Se añadió dióxido de titanio de grado de pigmento (en un poco de etilenglicol) en la proporción de 0,58 % basado en el ácido tereftálico, seguido por el producto de reacción de dióxido de germanio en la forma amorfa con etilenglicol
- 15.
- 20.
- 25.



- en la relación de 8 partes de dióxido de germanio a 92 partes de etilenglicol, mediante ebullición de la mezcla con separación del vapor de agua formado. La cantidad del producto de reacción cargado al producto de esterificación fué equivalente al empleo de 0,0058 %, basado en el ácido tereftálico, de dióxido de germanio.
5. Después del compuesto de germanio, se cargó el trióxido de antimónio (0,041 %, basado en el ácido tereftálico). La temperatura de la mezcla de reacción se elevó entonces
10. a 290°C y se continuó la reacción bajo una presión de 0,2 mm de mercurio. El grado de policondensación fué interpolado desde la potencia necesaria para mover el agitador y la reacción se terminó cuando se consideró haber alcanzado la etapa deseada. El tiempo para la policondensación, calculado desde el punto en el cual la
15. presión cayó por debajo de 1 mm de mercurio, fué de 72 minutos. El poliéster resultante tenía una relación de viscosidad de 1,75 y un punto de reblandecimiento de 258,0°C. Los índices de color de la cinta de poliéster
20. fueron $L = 76$ e $Y = 9$.
- L e Y representan los índices de luminosidad y amarilleamiento determinados empleando un colorímetro diferencial "Colormaster" fabricado por
25. Manufacturer's Engineering and Equipment Corporation; un elevado valor de L-Y acompañado por un elevado valor de L constituye una medida de una superior apariencia visual y también se correlaciona con una superior apariencia visual de los artículos fabricados a partir del poliéster mediante extrusión en fundido, por ejemplo fibras y
30. filamentos.



La relación de viscosidad está medida en o-clorofenol a una concentración de 1 g/100 ml a 25°C.

5. La viscosidad intrínseca se expresa en dl/g.

EJEMPLO 2

10. Se repitió el ejemplo 1 con la única diferencia de que no se añadió el compuesto de antimónio y que la proporción de dióxido de germanio empleado fué equivalente a 0,02 % basado en el ácido tereftálico. El tiempo de policondensación fué de 73 minutos. El poliéster resultante tenía una relación de viscosidad de 1,78 y un punto de reblandecimiento de 255,0°C. El índice de color de la cinta de poliéster es: L = 79 e Y = 12.

15.

EJEMPLO 3

20. Se repitió el ejemplo 1 con la única diferencia de que no se añadió el compuesto de germanio y de que la proporción de trióxido de antimonio empleado fué equivalente a 0,058 %, basado en el ácido tereftálico. El tiempo de policondensación fué de 71 minutos. El poliéster resultante tenía una relación de viscosidad de 1,78 y un punto de reblandecimiento de 256,6°C. Los índices de color de la cinta de poliéster fueron L = 63 e Y = 4.

25.



EJEMPLO 4

5. Se hicieron reaccionar conjuntamente tereftalato de dimetilo (100 partes) y etilenglicol (72 partes) bajo condiciones de intercambio de ésteres en presencia de acetato de manganeso tetrahidratado (0,025 %, basado en el tereftalato de dimetilo) como catalizador. La reacción se llevó a cabo bajo reflujo con separación del vapor de metanol formado mediante la reacción, con una temperatura final de 215 - 220°C, detectándose el completamiento de la reacción mediante el desprendimiento de la cantidad de metanol aproximadamente teórica.

15. La etapa de policondensación de la reacción se llevó a cabo en la forma descrita en el ejemplo 1, pero las proporciones de ácido fosfórico, dióxido de germanio y trióxido de antimonio empleados fueron equivalentes a 0,037 %, 0,005 % y 0,035 % respectivamente basado en el tereftalato de dimetilo (0,043 %, 0,0058 % y 0,041 % basado en el ácido tereftálico).
20. El dióxido de titanio añadido fué suficiente para dar un 0,5 % en el poliéster final.

25. El tiempo de policondensación fué de 59 minutos. La relación de viscosidad del poliéster derivado fué de 1,76, el punto de reblandecimiento fué de 260,7°C y los índices de color fueron: L= 79 e Y = 14.



EJEMPLOS 5 A 12

5. Estos experimentos demostraron que el empleo de los dos catalizadores, el compuesto de germanio y el compuesto de antimonio, producen un resultado superior al calculado en base a los resultados obtenidos empleando cualquiera de los catalizadores por si solos.

10. Los experimentos fueron realizados básicamente de acuerdo con el ejemplo 1, con la unica diferencia de la presencia o ausencia de catalizadores o en su cantidad, como se indica en la Tabla I, y en la naturaleza del catalizador de germanio.

15. El catalizador de germanio se preparó en la forma siguiente: se disolvió hidróxido sódico (0,008 partes) en una cantidad minima de agua (0,010 partes). A la solución se añadieron etilenglicol (0,200 partes) y dióxido de germanio cristalino hexagonal (0,020 partes). La mezcla se agitó continuamente, a temperatura ambiente, durante 1 hora, después de cuyo tiempo se disolvió la totalidad del dióxido de germanio.

20. Se utilizó una cantidad de esta solución catalítica en la preparación del poliéster correspondiente a la cantidad deseada de dióxido de germanio.

25. En cada uno de los ejemplos 10, 11 y 12, se preparó una mezcla a partir de poliéster del ejemplo 5 y poliéster del ejemplo 6 en las proporciones correspondientes al porcentaje de los catalizadores indicados, expresados en términos de dióxido de germanio y dióxido de antimonio con relación al ácido tereftálico. Las cantidades mezcladas fueron las siguientes:



| Ejemplo | Cantidades mezcladas, partes en peso | |
|---------|--------------------------------------|-----------|
| | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 |
| 10 | 641 | 267 |
| 11 | 364 | 544 |
| 5. 12 | 770 | 138 |

Los ejemplos 7, 8 y 9 muestran los resultados para los poliésteres producidos según el ejemplo 1 pero con las cantidades de cada uno de los catalizadores correspondientes a las cantidades para las mezclas de los ejemplos 10, 11 y 12, respectivamente. Puede observarse que los valores de luminosidad (L) para las mezclas de poliéster de los ejemplos 10, 11 y 12, están totalmente de acuerdo con el valor calculado, mientras que para los ejemplos 7, 8 y 9, los valores observados de L son notablemente superiores al valor calculado. Los valores de luminosidad (L) y amarilleamiento (Y) suministrados en la Tabla I para el poliéster base y para el poliéster re-fundido son los valores para el poliéster una vez solidificado y después de re-fundir y re-solidificación, medidos en cada caso en el poliéster en forma de una cinta. Esto se llevó a cabo con el fin de proporcionar una clara comparación con las mezclas de poliéster de los ejemplos 10, 11 y 12 que comprendían una etapa de re-fusión.

Los valores calculados para L suministrados en la Tabla I estaban basados en el supuesto de que 0,058 % de trióxido de antimonio es equivalente



5. a 0,02 % de dióxido de germanio. Esta suposición se basó en la igualdad aproximada del tiempo de policondensación en los ejemplos 1, 2 y 3. La figura 1 muestra en el eje de las y la elevación de los valores de luminosidad (L) y sobre el eje de las x la elevación de los valores de trióxido de antimonio desde 0,0 a 0,58 % y los correspondientes valores disminuyentes de dióxido de germanio desde 0,02 a 0,0 %. La línea sólida muestra los valores calculados de L; el punto marcado por X muestra el valor de L obtenido en el ejemplo 1 para 0,041 % de trióxido de antimonio y 0,0058 % de dióxido de germanio.

10. Los valores de luminosidad (L) de la Tabla I se muestran gráficamente en la figura 2, teniendo los ejes de las x e y los mismos significados que en la figura 1. Los puntos mostrados por ⊗ corresponden al poliéster antes de la refusión; los puntos mostrados por X corresponden al poliéster después de la re-fusión, los puntos mostrados por Δ corresponden a L, calculada para mezclas de poliéster con re-fusión y equivalente a 0,058 % de trióxido de antimonio y 0,02 % de dióxido de germanio, basado en el equivalente de ácido tereftálico al total de la mezcla de poliéster, los puntos mostrados por ○ corresponden a los valores de L experimentalmente observados para las mezclas.

25. EJEMPLOS 13 A 21.

Estos ejemplos muestran los resultados del empleo de varios niveles de trióxido de antimonio y de dióxido de germanio en las preparaciones de



poliéster llevadas a cabo en forma similar, en todos los restantes aspectos, a la forma descrita en los ejemplos 5 a 12. Los resultados se suministran en la Tabla II. Los valores de luminosidad (L) están trazados en la figura 3, junto con los valores de los ejemplos 5 a 12. Los valores de L están trazados contra los puntos junto con el tiempo de policondensación entre paréntesis. La serie de puntos correspondiente a los ejemplos en los cuales la suma del efecto catalítico conferido por el antimonio y el germanio es constante, están unidos por líneas discontinuas. Así, una línea discontinua representa una serie de condiciones que proporcionan el mismo tiempo de reacción. A medida que se efectua el movimiento hacia la derecha a lo largo de la línea discontinua, los valores de luminosidad (L) incrementan constantemente. Al mismo tiempo, incrementa el costo total del catalizador combinado de antimonio y germanio, puesto que 0,02 partes de dióxido de germanio cuesta aproximadamente 5 veces más que 0,058 partes de trióxido de antimonio. De este modo, puede encontrarse una gama optima combinando una alta luminosidad con un bajo costo.

EJEMPLOS 22 A 30

Estos ejemplos muestran el empleo de varios compuestos de germanio en la preparación de politerftalato de etileno. Los resultados se indican en la Tabla III. La columna 2 proporciona el método de preparación, esterificación directa (ED) de ácido tereftálico con con etilenglicol o intercambio de ésteres (IE) de te-



5. reftalato de dimetilo con etilenglicol. La esterificación directa se llevó a cabo de acuerdo con el metodo del ejemplo 1 y el metodo de intercambio de ésteres se realizó según el ejemplo 4. En cada caso la etapa de policondensación se efectuó de la misma forma y según el ejemplo 1. En cada caso, la proporción del compuesto de germanio empleado fué equivalente a 0,0058 % de dióxido de germanio, basado en el ácido tereftálico reaccionado o equivalente al tereftalato de dimetilo reaccionado. La proporción de trióxido de antimonio empleado fué, en cada caso, de 0,041 %, basado en el ácido tereftálico.
- 10.

EJEMPLOS 31 a 34

15. Estos ejemplos muestran el empleo de un compuesto de antimonio pentavalente en comparación con el empleo de antimonio trivalente, En cada caso, los ejemplos se llevaron a cabo de acuerdo con el ejemplo 1 y la proporción de catalizador empleado está basada en el ácido tereftálico. Los resultados se indican en la Tabla IV.

20. En el ejemplo 34, se utilizó trióxido de antimonio con fines comparativos, con la presencia de 0,023 % de hidróxido de sodio, basado en el ácido tereftálico.

25. En el ejemplo 33, se cargó, con los materiales de partida, 0,23 % de hidróxido sódico basado en el ácido tereftálico.

Puede observarse que el empleo de antimonio pentavalente se traduce en unos valores de ama-



rilleamiento relativamente elevados y en unos puntos de reblandecimiento relativamente bajos.

EJEMPLOS 35 A 46

- Estos ejemplos muestran el empleo
5. de varios ésteres de fosfato de ácido fosfórico en comparación con un compuesto de fosforo trivalente. Todos los ejemplos comprenden la esterificación directa de ácido tereftálico con etilenglicol, siendo todos los detalles como en el ejemplo 1, y siendo el tipo y proporciones de los catalizadores de antimonio y germanio como los indicados en el ejemplo 1. Los resultados se suministran en la Tabla V. En los ejemplos 39 y 42 no se utilizó compuesto de fosforo con fines comparativos.
- 10.

En la Tabla V

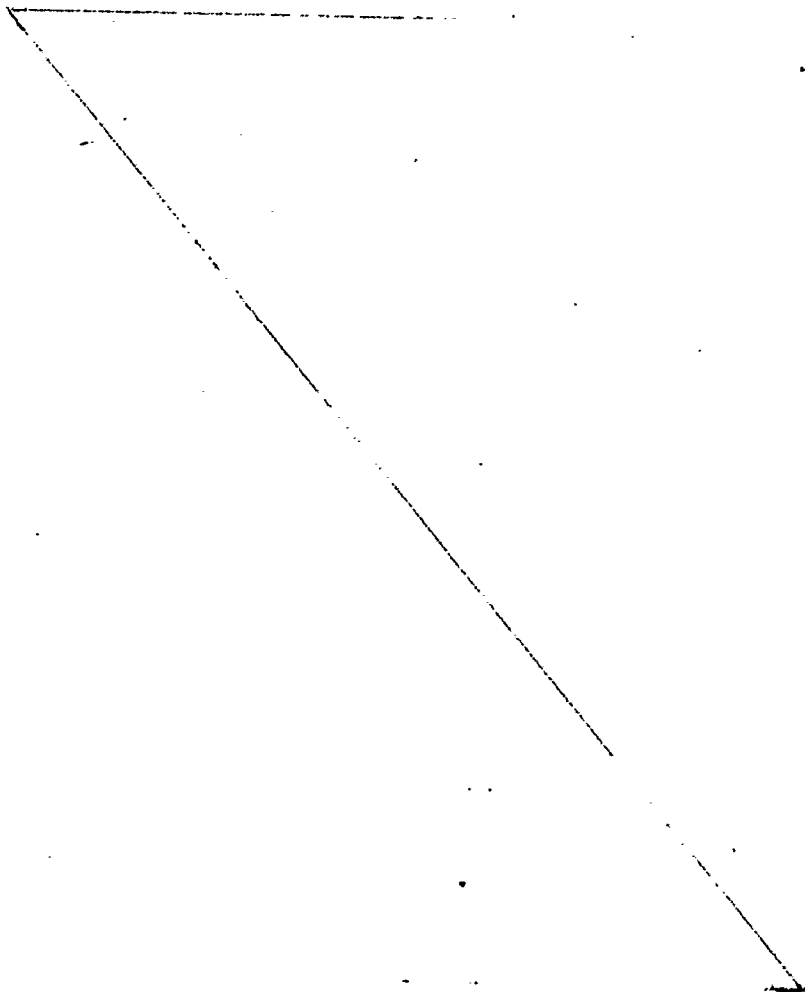
15. H_3BO_4 = ácido fosfórico
- Ph_3PO_4 = fosfato de trifenilo
- Bu_3PO_4 = fosfato de tributilo
- H_3PO_3 = ácido fosfórico

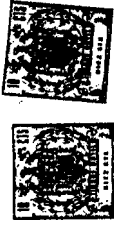


EJEMPLO 47

Este ejemplo muestra la preparación de un copoliéster de ácido tereftálico y ácido adípico de acuerdo con esta invención.

5. Se repitió el ejemplo 1 con las siguientes diferencias: en lugar de 85,5 partes de ácido tereftálico, se emplearon 77 partes de ácido tereftálico y 7,5 partes de ácido adípico. El tiempo de policondensación fué de 95 minutos. La viscosidad intrínseca fué de 0,657 (relación de viscosidad, 1,79). El punto de reblandecimiento fué de 237,7°C.
- 10.





T A B L A

Polímero refundido

Polímero base

| Ejemplo | Mezcla | Polímero base | | Polímero refundido | | L Calc. | VI | Punto de reblandecimiento (°C) | Tiempo de policondensación (min.) | RV |
|---------|----------------------|---|---|--------------------|----|---------|-------|--------------------------------|-----------------------------------|------|
| | | % de GeO ₂ con respecto a AT | % de Sb ₂ O ₃ con respecto a AT | L | Y | | | | | |
| 5 | - | ninguno | 0,038 | 68,5 | 9 | 71 | 0,665 | 260,2 | 80 | 1,8 |
| 6 | - | 0,02 | ninguno | 70,5 | 13 | 80 | 0,678 | 254,7 | 79 | 1,82 |
| 7 | - | 0,0058 | 0,041 | 58,5 | 13 | 73,7 | 0,682 | 255,8 | 72 | 1,83 |
| 8 | - | 0,012 | 0,023 | 80,5 | 13 | 76,5 | 0,674 | 256,1 | 78 | 1,81 |
| 9 | - | 0,003 | 0,05 | 77 | 12 | 72,5 | 0,672 | 256,7 | 77 | 1,81 |
| 10 | 641 de 5 267 de 6 | 0,0058 | 0,041 | 73,5 | 12 | 73,7 | | | | |
| 11 | 364 de 5 544 de 6 | 0,012 | 0,023 | 76 | 13 | 76,5 | | | | |
| 12 | 770 de 5 138 de 6 | 0,003 | 0,05 | 72 | 12 | 72,5 | | | | |

T A B L A

| Ejemplo | Mezcla | % de GeO ₂ con respecto a AT | % de Sb ₂ O ₃ con respecto a AT | Polímero base | | Pol: |
|---------|----------------------|---|---|---------------|----|------|
| | | | | L | Y | |
| 5 | - | ninguno | 0,058 | 68,5 | 9 | |
| 6 | - | 0,02 | ninguno | 79,5 | 13 | 8 |
| 7 | - | 0,0058 | 0,041 | 58,5 | 13 | 8 |
| 8 | - | 0,012 | 0,023 | 80,5 | 13 | 8 |
| 9 | - | 0,003 | 0,05 | 77 | 12 | 7 |
| 10 | 641 de 5 267 de 6 | 0,0058 | 0,041 | | | 7 |
| 11 | 364 de 5 544 de 6 | 0,012 | 0,023 | | | 7 |
| 12 | 770 de 5 138 de 6 | 0,003 | 0,05 | | | 7 |



Polímero refundido

| L | Y | L Calc. | VI | Punto de reblandecimiento (°C) | Tiempo de policondensación (min.) | RV |
|------|----|---------|-------|--------------------------------|-----------------------------------|------|
| 71 | 11 | 71 | 0,665 | 260,2 | 80 | 1,8 |
| 80 | 14 | 80 | 0,678 | 254,7 | 79 | 1,82 |
| 80 | 15 | 73,7 | 0,682 | 255,8 | 72 | 1,83 |
| 81,5 | 14 | 76,5 | 0,674 | 256,1 | 78 | 1,81 |
| 78,5 | 14 | 72,5 | 0,672 | 256,7 | 77 | 1,81 |
| 73,5 | 12 | 73,7 | | | | |
| 76 | 13 | 76,5 | | | | |
| 72 | 12 | 72,5 | | | | |



T A B L A N O
EXPOSICIÓN

| Ejemplo | % de Sb_2O_3 con respec- to a AT | % de GeO_2 con respecto de AT | L | Y | Punto de reblandecimiento (°C) | VI | Tiempo de Policondensación (min.) | RV |
|---------|--|---------------------------------------|----|----|-------------------------------------|-------|--|------|
| 13 | 0,058 | 0,0029 | 74 | 12 | 257,3 | 0,679 | 76 | 1,82 |
| 14 | 0,041 | 0,0029 | 78 | 14 | 257,0 | 0,670 | 75 | 1,81 |
| 15 | 0,079 | 0,0047 | 73 | 12 | 256,9 | 0,667 | 61 | 1,80 |
| 16 | 0,015 | 0,0047 | 82 | 11 | 258,1 | 0,668 | 94 | 1,80 |
| 17 | 0,054 | 0,0058 | 76 | 13 | 255,8 | 0,675 | 67 | 1,81 |
| 18 | 0,07 | 0,0082 | 75 | 19 | 257,2 | 0,670 | 60 | 1,81 |
| 19 | 0,053 | 0,014 | 79 | 16 | 255,3 | 0,669 | 64 | 1,81 |
| 20 | 0,087 | ninguno | 63 | 10 | 256,8 | 0,668 | 57 | 1,80 |
| 21 | 0,023 | ninguno | 79 | 10 | 258,6 | 0,660 | 115 | 1,80 |

T A B L A 2
=====

| Ejemplo | % de Sb_2O_3 con respec to a AT | % de GeO_2 con respecto de AT | J. | Y |
|---------|---|---------------------------------------|----|----|
| 13 | 0,058 | 0,0029 | 74 | 12 |
| 14 | 0,041 | 0,0029 | 78 | 14 |
| 15 | 0,079 | 0,0047 | 73 | 12 |
| 16 | 0,015 | 0,0047 | 82 | 11 |
| 17 | 0,058 | 0,0058 | 76 | 13 |
| 18 | 0,07 | 0,0082 | 75 | 19 |
| 19 | 0,053 | 0,014 | 79 | 16 |
| 20 | 0,087 | ninguno | 63 | 10 |
| 21 | 0,023 | ninguno | 79 | 10 |



| Punto de reblandecimiento (°C) | VI | Tiempo de Policondensación (min.) | RV |
|-------------------------------------|-------|--|------|
| 257,3 | 0,679 | 76 | 1,82 |
| 257,0 | 0,670 | 75 | 1,81 |
| 256,9 | 0,667 | 61 | 1,80 |
| 258,1 | 0,668 | 94 | 1,80 |
| 255,8 | 0,675 | 67 | 1,81 |
| 257,2 | 0,670 | 60 | 1,81 |
| 255,3 | 0,669 | 64 | 1,81 |
| 256,8 | 0,668 | 57 | 1,80 |
| 258,6 | 0,660 | 115 | 1,80 |



T A B L A

| Ejemplo | Método | Grado de germanio | L | Y | L-Y | Punto de reblandecimiento (°C) | VI | RV |
|---------|--------|---|----|----|-----|-----------------------------------|-------|------|
| 22 | ED | Amorfo | 75 | 12 | 63 | 256,4 | 0,646 | 1,78 |
| 23 | " | Hexagonal (proceso de NaOH) | 76 | 12 | 64 | 256,6 | 0,665 | 1,80 |
| 24 | " | Digermanato sódico | 81 | 13 | 68 | 257,4 | 0,672 | 1,81 |
| 25 | IE | Amorfo | 77 | 15 | 62 | 259,7 | 0,651 | 1,78 |
| 26 | " | Digermanato sódico | 80 | 13 | 67 | 261,1 | 0,630 | 1,75 |
| 27 | " | Hexagonal (proceso de NH ₃) | 76 | 14 | 62 | 259,6 | 0,653 | 1,78 |
| 28 | " | Amorfo (proceso de NaOH) | 78 | 12 | 66 | 261,0 | 0,661 | 1,79 |
| 29 | " | Hexagonal (proceso de NaOH) | 78 | 16 | 62 | 260,9 | 0,670 | 1,81 |
| 30 | " | Hexagonal (Proceso de NH ₃) | 77 | 15 | 62 | 260,2 | 0,658 | 1,79 |

ED significa esterificación de ácido tereftálico con etilenglicol

IE significa intercambio de éster de tereftalato de dimetilo con etilenglicol

T A B L A

| Ejemplo | Método | Grado de germanio | L |
|---------|--------|--------------------------------|----|
| 22 | ED | Amorfo | 75 |
| 23 | " | Hexagonal (proceso de NaOH) | 76 |
| 24 | " | Digermanato sódico | 81 |
| 25 | IE | Amorfo | 77 |
| 26 | " | Digermanato sódico | 80 |
| 27 | " | Hexagonal (proceso de NH_3) | 76 |
| 28 | " | Amorfo (proceso de NaOH) | 78 |
| 29 | " | Hexagonal (proceso de NaOH) | 78 |
| 30 | " | Hexagonal (Proceso de NH_3) | 77 |

ED significa esterificación de ácido tereftálico con etilenglicol

IE significa intercambio de éster de tereftalato de dimetilo con etilenglicol



A

| Y | L.-Y | Punto de reblandecimiento (°C) | VT | RV |
|----|------|-------------------------------------|-------|------|
| 12 | 63 | 256,4 | 0,646 | 1,78 |
| 12 | 64 | 256,6 | 0,665 | 1,80 |
| 13 | 68 | 257,4 | 0,672 | 1,81 |
| 15 | 62 | 259,7 | 0,651 | 1,78 |
| 13 | 67 | 261,1 | 0,630 | 1,75 |
| 14 | 62 | 259,6 | 0,653 | 1,78 |
| 12 | 66 | 261,0 | 0,661 | 1,79 |
| 16 | 62 | 260,9 | 0,670 | 1,81 |
| 15 | 62 | 260,2 | 0,658 | 1,79 |

B

T A B L A N O
E X P L I C A T I V A

| Ejemplo | Dióxido de germanio | Acido antimónico | Equivalente de trióxido de antimonio | L | Y | Punto de reblandecimiento (°C) | VI | RV |
|---------|---------------------|------------------|--------------------------------------|----|----|--------------------------------|-------|------|
| 31 | 0,0058 | 0,033 | 0,041 | 69 | 28 | 240,1 | 0,687 | 1,83 |
| 32 | ninguno | 0,049 | 0,038 | 71 | 24 | 247,5 | 0,684 | 1,83 |
| 33 | 0,0058 | 0,033 | 0,041 | 72 | 32 | 252,3 | 0,667 | 1,80 |
| 34 | 0,0058 | ninguno | 0,041 | 76 | 12 | 256,6 | 0,665 | 1,80 |

VI significa viscosidad intrínseca

RV significa relación de viscosidad

En el ejemplo 34, se utilizó trióxido de antimonio con fines comparativos

T A B L A 4

| Ejemplo | Dióxido de germanio | Acido antimónico | Equivalente de trióxido de antimonio |
|---------|---------------------|------------------|--------------------------------------|
| 31 | 0,0058 | 0,033 | 0,041 |
| 32 | ninguno | 0,049 | 0,058 |
| 33 | 0,0058 | 0,033 | 0,041 |
| 34 | 0,0058 | ninguno | 0,041 |

VI significa viscosidad intrínseca

RV significa relación de viscosidad

En el ejemplo 34, se utilizó trióxido de antimonio con fines comparativos



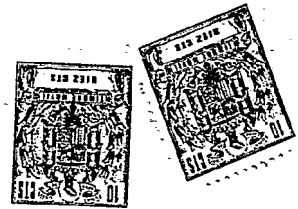
| L | Y | Punto de reblandecimiento (°C) | VI | RV |
|----|----|-------------------------------------|-------|------|
| 69 | 28 | 240,1 | 0,687 | 1,83 |
| 71 | 24 | 247,5 | 0,684 | 1,83 |
| 72 | 32 | 252,3 | 0,667 | 1,80 |
| 76 | 12 | 256,6 | 0,665 | 1,80 |

T A B L A 5

| Ejemplo | Vía | % de Estabilizador con respecto a AT | L | Y | Punto de reblandecimiento (°C) | VI | RV |
|---------|-----|---------------------------------------|------|----|--------------------------------|-------|------|
| 35 | ED | 0,039 H ₃ PO ₄ | 74 | 9 | 256,9 | 0,675 | 1,81 |
| 36 | " | 0,12 Ph ₃ PO ₄ | 73 | 13 | N/A | 0,675 | 1,81 |
| 37 | " | 0,11 Bu ₃ PO ₄ | 73 | 13 | 258,0 | 0,675 | 1,81 |
| 38 | " | 0,12 H ₃ PO ₃ | 60,5 | 3 | 260,4 | 0,675 | 1,81 |
| 39 | " | Ninguno | 73 | 26 | 260,0 | 0,675 | 1,81 |
| 40 | " | 0,039 H ₃ PO ₄ | 75 | 12 | 256,6 | 0,653 | 1,78 |
| 41 | " | 0,033 H ₃ PO ₃ | 26 | 14 | 257,3 | 0,661 | 1,79 |
| 42 | " | Ninguno | 74 | 22 | 256,7 | 0,681 | 1,82 |
| 43 | EE | 0,035 H ₃ PO ₄ | 77 | 15 | 260,2 | 0,658 | 1,79 |
| 44 | " | 0,035 H ₃ PO ₄ | 76 | 12 | 261,2 | 0,665 | 1,80 |
| 45 | " | 0,12 Ph ₃ PO ₄ | 75 | 9 | 261,7 | 0,658 | 1,79 |
| 46 | " | 0,093 Bu ₃ PO ₄ | 71 | 11 | 261,6 | 0,669 | 1,81 |

T A B L A 5
=====

| Ejemplo | Vía | % de Estabilizador con respecto a AT | L |
|---------|-----|---------------------------------------|------|
| 35 | ED | 0,039 H ₃ PO ₄ | 74 |
| 36 | " | 0,12 Ph ₃ PO ₄ | 73 |
| 37 | " | 0,11 Bu ₃ PO ₄ | 73 |
| 38 | " | 0,12 H ₃ PO ₃ | 60,5 |
| 39 | " | Ninguno | 73 |
| 40 | " | 0,039 H ₃ PO ₄ | 75 |
| 41 | " | 0,033 H ₃ PO ₃ | 26 |
| 42 | " | Ninguno | 74 |
| 43 | TE | 0,035 H ₃ PO ₄ | 77 |
| 44 | " | 0,035 H ₃ PO ₄ | 76 |
| 45 | " | 0,12 Ph ₃ PO ₄ | 75 |
| 46 | " | 0,093 Bu ₃ PO ₄ | 71 |



5
==

| Y | Punto de reblandecimiento (°C) | VI. | RV |
|----|-------------------------------------|-------|------|
| 9 | 256,9 | 0,675 | 1,81 |
| 13 | N/A | 0,675 | 1,81 |
| 13 | 258,0 | 0,675 | 1,81 |
| 3 | 260,4 | 0,675 | 1,81 |
| 26 | 260,0 | 0,675 | 1,81 |
| 12 | 256,6 | 0,653 | 1,78 |
| 14 | 257,3 | 0,661 | 1,79 |
| 22 | 256,7 | 0,681 | 1,82 |
| 15 | 260,2 | 0,658 | 1,79 |
| 12 | 261,2 | 0,665 | 1,80 |
| 9 | 261,7 | 0,658 | 1,79 |
| 11 | 261,6 | 0,669 | 1,81 |



N O T A

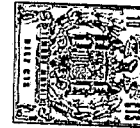
Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: Procedimiento para la producción de poliésteres o copoliésteres, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de poliésteres o copoliésteres, caracterizado porque comprende policondensar un precursor o precursores de poliéster o copoliéster en presencia de una proporción catalítica, en combinación, de un compuesto de germanio y un compuesto de antimonio trivalente, en presencia adicionalmente de una proporción estabilizante de ácido fosfórico o de un éster fosfato.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de compuesto de germanio empleado, expresada en términos de dióxido de germanio, es del orden de 15 a 150 partes por millón basado en el peso de ácido tereftálico equivalente al ácido o ácidos carboxílicos en los cuales está basado el poliéster o copoliéster.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de compuesto de germanio, expresado como dióxido de germanio, es del orden de 30 a 100 ppm.


30.



4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de compuestos de antimonio, expresado en términos de trióxido de antimonio, es del orden de 100 a 1.000 ppm., basado en el peso de equivalente de ácido tereftálico al ácido o ácidos dicarboxílicos en los cuales está basado el poliéster o poliésteres.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la proporción de compuesto de antimonio, expresado como trióxido de antimonio, es del orden de 260 a 700 ppm.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de germanio es dióxido de germanio amorfo, tetracloruro de germanio una sal de un ácido de germanio o un compuesto derivado de un glicol y germanio.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de antimonio es trióxido de antimonio, triglicolóxido de antimonio, triacetato de antimonio o tricloruro de antimonio.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de compuesto de fósforo presente es del orden de 0,005 a 0,6 % en peso, expresado como ácido fosforico, basado en el ácido tereftálico equivalente al ácido o ácidos dicarboxílicos en los cuales está basado el poliéster o copoliéster.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el

30.



éster fosfato es fosfato de trigenilo, fosfato de trietilenoleno, fosfato de difenilpropilo, fosfato de dibutilfenilo fosfato de tri(e-hidroxietilo), hidrógenofosfato de dibutilo o dihidrógenofosfato de butilo.

5. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de germanio y el compuesto de antimonio se añaden, cada uno, a la mezcla de reacción, cuando se completa la preparación del precursor o precursores.

10. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de germanio se añade cuando el grado de polimerización es de 10 por lo menos.

15. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el compuesto de germanio se añade cuando el grado de polimerización es de 20 por lo menos.

20. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliéster o copoliéster está basado por lo menos en un glicol.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el poliéster o copoliéster está basado en ácido tereftálico.

25. 15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el poliéster o copoliéster está basado en 1 : 2-bis(4-carboxifenoxi)etano.

30. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliéster o copoliéster está basado en etilenglicol.



17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el glicol es tetrametileglicol.

5. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, ó 16, caracterizado porque el poliéster es politereftalato de etileno.

10. 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque para la obtención de un copoliéster basado en dos ácidos dicarboxílicos, el segundo ácido dicarboxílico es ácido adípico, ácido isoftálico o ácido 5-sulfoisoftálico.

15. 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, ó 19, caracterizado porque por lo menos el 75% de las unidades estructurales son de una simple fórmula.

21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, 16 y 19, caracterizado porque por lo menos el 75% de las unidades estructurales son unidades de terftalato de etileno.

20. 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, 17 y 19, caracterizado porque por lo menos el 75% de las unidades estructurales son unidades de tereftalato de tetrametileno.

25. 23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliéster o copoliéster es un pliéster formador de fibras.

30. 24.- Procedimiento para la producción de poliésteres o copoliésteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en



los dibujos adjuntos.

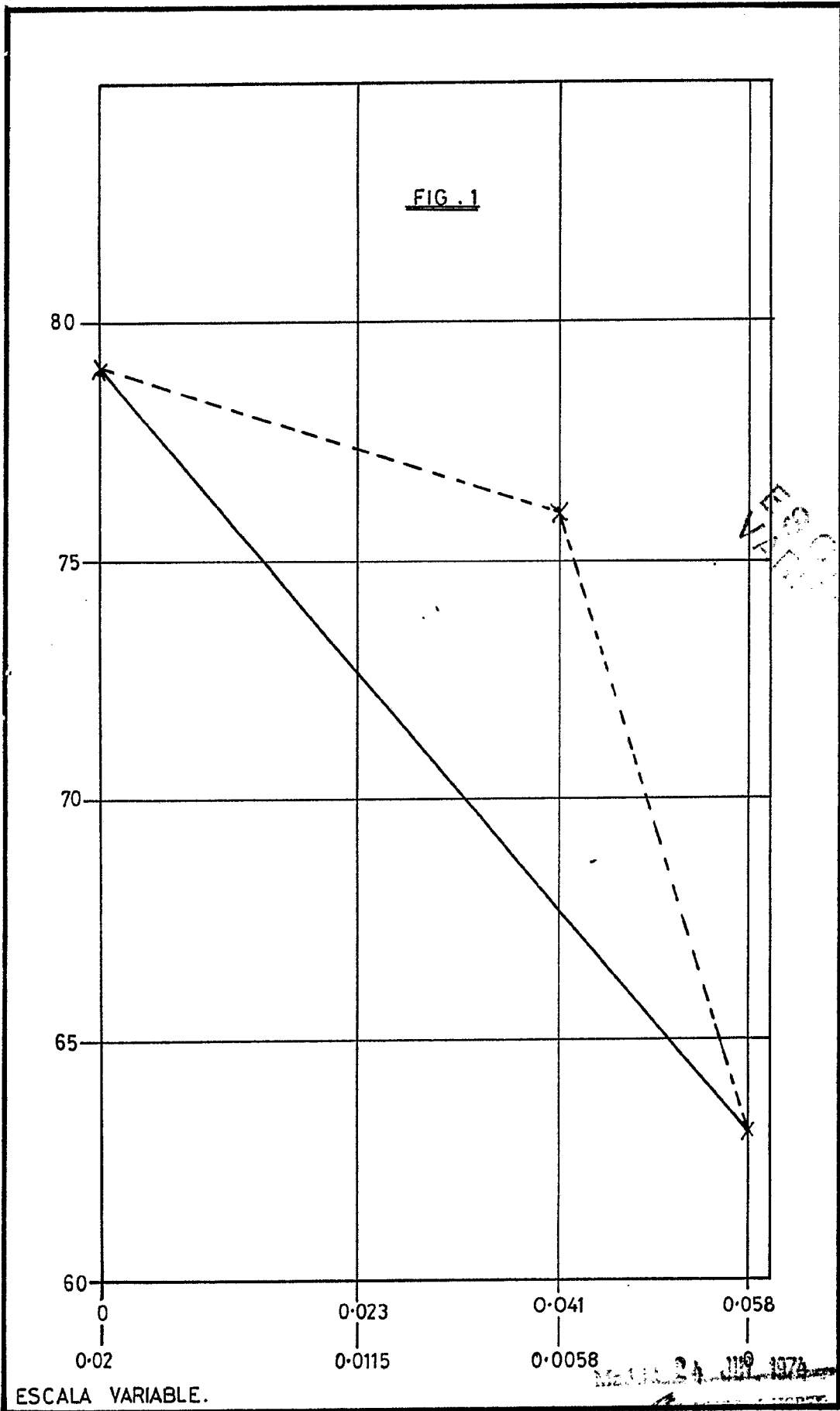
Esta Memoria consta de 26 hojas
escritas a máquina por una sola cara.

MADRID 28 JUL. 1974

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

J. GOMEZ ACEDO Y ASSEY

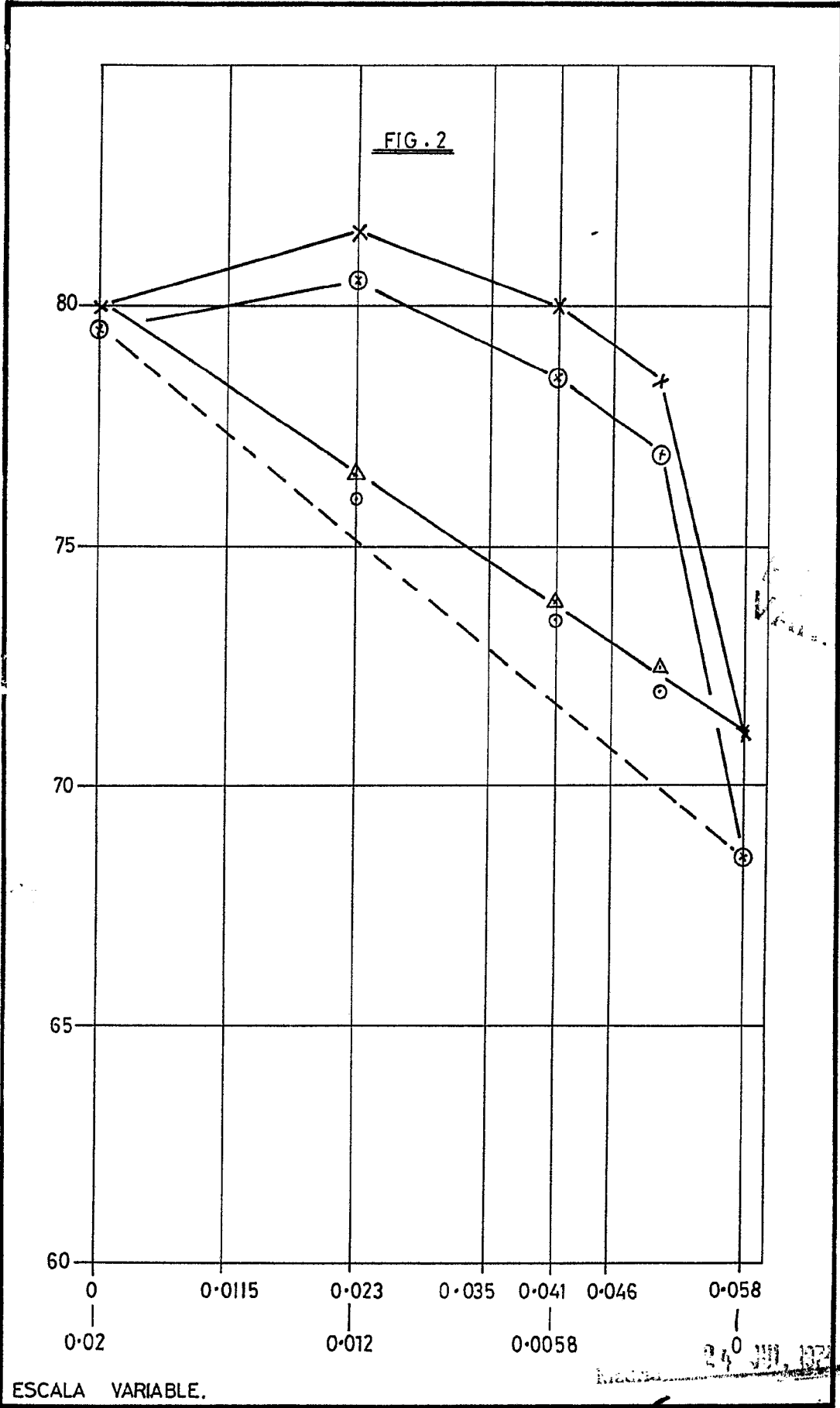
pp. Firmado: L. Gacto Hernández



477
1973
MIA

24 JUN 1974

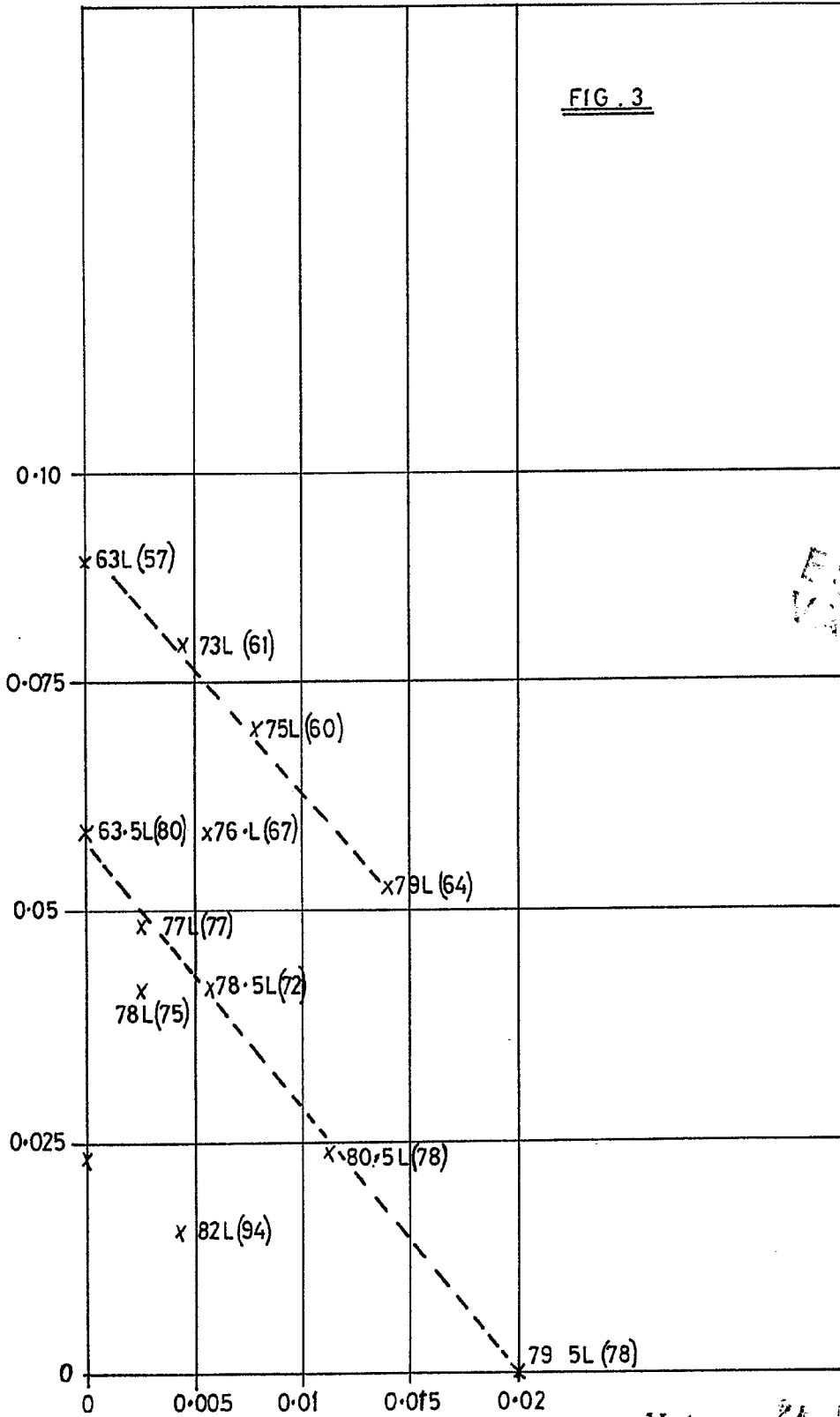
J. J. Fernández
E. J. Fernández
[Signature]



24 JUN 1972

[Handwritten signature]

FIG. 3



ESCALA VARIABLE

Madrid 24 JUN 1978

ESCALA VARIABLE,

Imperial Chemical Industries Limited
[Signature]