



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	<b>444295</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			14-1-76		

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.171

F3151-K453

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO :	32 FECHA	33 PAIS
150128/75	18-12-75	Japón
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<b>A 08 G</b>	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN 'POLIESTER'"		
71 SOLICITANTE (S)		
TWIJIN LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
11, 1- chome, Minamihonmachi, Higashi-ku, Osaka, Japón.		
72 INVENTOR (ES)		
Yorihiko Omoto, Tadashi Konishi, Shigehiro Ichihara y Hisanori Murai		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

Esta invención se refiere a un poliéster alta-  
mente polimerizado que comprende una unidad de terefta-  
lato de etileno como unidad estructural principal. Más  
específicamente, la invención se refiere a un procedi-  
5 miento de preparación de un poliéster que forma fibras,  
en especial poli(tereftalato de etileno), en el que por  
lo menos 80 moles por ciento de sus unidades estructura-  
les está constituido por una unidad de tereftalato de  
etileno.

10 Se ha conocido con anterioridad un procedimien-  
to de preparación de un poliéster que forma fibras, ha-  
ciendo reaccionar un éster de dialcohol inferior de un  
ácido carboxílico difuncional, el 90 por ciento en mo-  
les del cual, por lo menos, consiste en ácido tereftáli-  
15 có, con un polimetilenglicol que contiene de 2 a 10 áto-  
mos de carbono, el 90 por ciento en moles del cual, por  
lo menos, consiste en etilenglicol, en presencia de un ca-  
talizador de intercambio de éster, para formar un produc-  
to de la reacción de intercambio de éster, y policonden-  
20 sando éste después en presencia de un catalizador de poli-  
condensación. Este procedimiento proporciona un poliéster  
en el que por lo menos 81 moles por ciento de la totali-  
dad de unidades recurrentes consiste en una unidad de te-  
reftalato de etileno.

25 Hasta la fecha han sido sugeridos diversos com-

puestos metálicos como catalizadores de intercambio de éster, y se ha sabido que compuestos de metales alcali-  
notérreos solubles en la mezcla de la reacción de inter-  
cambio de éster, en especial compuestos de calcio tales  
5 como acetato de calcio y benzoato de calcio, son adecua-  
dos como catalizadores de intercambio de éster debido a  
que hacen disminuir el color amarillento del poliéster  
que resulta, y tienen alta actividad catalítica, y que  
es adecuado como catalizador de policondensación un com-  
10 puesto de antimonio tal como el trióxido de antimonio,  
pentóxido de antimonio o tartrato antimónico potásico,  
o un óxido de germanio, (Patente de Estados Unidos  
3.171.828).

La Patente de Estados Unidos sugiere también  
15 que, con objeto de evitar la formación de color, en par-  
ticular de amarilleamiento del poliéster que resulta, y/o  
la producción de precipitados insolubles, se usa como ca-  
talizador de intercambio de éster, un catalizador cons-  
tituido esencialmente por un compuesto de un metal alcali-  
20 notérreo catalítico, y se añade un compuesto fosforado  
al producto de la reacción de intercambio de éster des-  
pués de que la reacción de intercambio de éster es sus-  
tancialmente completa y antes de la reacción de policon-  
densación, para inactivar con ello el catalizador de in-  
25 tercambio de éster y convertirle en un compuesto solu-

ble en el producto de la reacción de intercambio de éster y el poliéster finalmente obtenido.

5 Sin embargo, investigaciones llevadas a cabo, condujeron al descubrimiento de que el procedimiento de la Patente de Estados Unidos adolece de diversos defectos, tales como:

(i) El color del poliéster obtenido finalmente es todavía amarillento.

10 (ii) El poliéster final contiene partículas finas insolubles e impurezas sólidas infusibles que ocasionan la obstrucción de los orificios de hilado cuando se hila en fusión a través de una hilera una masa fundida del poliéster, haciendo difícil efectuar la operación de hilado. Además, estas impurezas ocasionan arrollamientos  
15 en el momento del estirado de los filamentos hilados que resultan.

(iii) No obstante, los intentos de filtrar el producto de la reacción de intercambio de éster para eliminar las impurezas sólidas antes de la reacción de poli  
20 condensación de este producto, da como resultado la obstrucción de los tamices filtrantes al cabo de cortos periodos de tiempo y el tamiz debe ser cambiado o lavado incesantemente.

25 Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar un poliéster blanco más vistoso, que

toma un color menos amarillento, y un procedimiento para su preparación.

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento de preparación de poliésteres, que conduce a un producto de la reacción de intercambio de éster que puede ser filtrado a través de un tamiz filtrante con obstrucción reducida y hace disminuir de este modo el número de operaciones de cambio y lavado de tamices, y un poliéster que no ocasiona la obstrucción de los  
10 orificios de una hilera y puede ser hilado en fusión, obteniéndose filamentos que no sufren arrollamiento en el momento del estirado.

15 Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar una composición catalítica para la reacción de intercambio de éster que puede dar un poliéster blanco de aspecto vistoso con amarilleamiento reducido y que tiene una actividad catalítica superior.

20 Otro objeto de esta invención es proporcionar un poliéster que posee una estabilidad térmica superior en el momento de la fusión, y un procedimiento para su preparación.

Otros objetos y ventajas de esta invención se harán evidentes del examen de la descripción que sigue.

25 Según esta invención, los objetos y ventajas anteriores pueden ser conseguidos básicamente mediante

un procedimiento de preparación de un poliéster, que comprende hacer reaccionar un éster de dialcohol inferior de un ácido carboxílico difuncional 90 por ciento en moles del cual, por lo menos, está constituido por ácido tereftálico, con un polimetilenglicol que contiene de 2 a 10 átomos de carbono, 90 por ciento en moles del cual, por lo menos, está constituido por etilenglicol, en presencia de un catalizador de intercambio de éster, para formar un producto de reacción de intercambio de éster, y policondensarlo después en presencia de un catalizador de policondensación, en el que el catalizador de intercambio de éster es una solución sustancialmente uniforme en etilenglicol de (A) 20 a 150 milimoles % de acetato de calcio, y (B) 2 a 25 milimoles % de acetato de cobalto, estando basadas las cantidades en el éster de dialcohol inferior del ácido carboxílico difuncional.

La invención será descrita a continuación con mayor detalle.

1. Materias primas y las unidades estructurales del poliéster que resulta:-

El éster de dialcohol inferior de un ácido carboxílico difuncional usado en el procedimiento de esta invención, es un éster de dialcohol inferior de un ácido carboxílico difuncional, 90 moles por ciento del

cual, por lo menos, está constituido por ácido tereftálico. Por consiguiente, a lo sumo 10 moles por ciento del éster alcohólico puede ser un éster de dialcoholo inferior de otro ácido carboxílico difuncional.

5 Ejemplos de los otros ácidos carboxílicos difuncionales son ácidos carboxílicos difuncionales aromá-  
ticos tales como ácido isoftálico, ácidos naftalendicarboxílicos (p.e. ácido 2,6-naftalendicarboxílico o ácido  
10 2,7-naftalendicarboxílico), ácido 5-sodiosulfoisoftálico, ácido difenildicarboxílico, ácido difenilmetanodi-  
carboxílico, ácido difeniletardicarboxílico, y ácido difenoxietanodicarboxílico, y ácidos carboxílicos alifáti-  
cos difuncionales tales como ácido adípico, ácido cabá-  
cico o ácido succínico.

15 El éster de dialcoholo inferior es un éster dimetílico o un éster dietílico, usándose preferiblemen-  
te en el procedimiento de esta invención el éster dime-  
tílico.

20 De preferencia, el éster de dialcoholo infe-  
rior del ácido carboxílico difuncional es uno en el que  
la proporción de tereftalato de dimetilo es, por lo me-  
nos, de 93 moles por ciento, en especial uno constitui-  
do esencialmente por tereftalato de dimetilo solo.

25 El polimetilenglicol usado en el procedimien-  
to de esta invención es uno en el que la proporción de

etilenglicol es de 90 moles por ciento, por lo menos. Por consiguiente, a lo sumo 10 moles por ciento del mismo puede estar constituido por otro polietilenglicol, de preferencia tal como trimetilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol o decametilenglicol.

Preferiblemente, el polimetilenglicol es uno en el que 95 moles por ciento del cual, por lo menos, está constituido por etilenglicol, en especial uno constituido esencialmente por etilenglicol solo.

Así pues, son preferidos en la presente invención los poliésteres en que por lo menos 90 moles por ciento, en especial 93 moles por ciento por lo menos, de la totalidad de unidades recurrentes, está constituido por una unidad recurrente de tereftalato de etileno, en especial un poliéster constituido esencialmente por una unidad recurrente de tereftalato de etileno sola.

## 2. Catalizador de reacción de intercambio de éster:-

Según se ha indicado anteriormente, la presente invención se caracteriza porque el éster de dialcohol inferior del ácido carboxílico difuncional, se hace reaccionar con el glicol polimetilénico en presencia de, como un catalizador de reacción de intercambio de éster, una solución sustancialmente uniforme en etilenglicol de (A) 20 a 150 milimoles por ciento de acetato de

calcio y (B) 2 a 25 milimoles por ciento de acetato de cobalto, estando basadas las cantidades en el éster de dialcoholo inferior del ácido carboxílico difuncional.

5 De preferencia, las cantidades de acetato de calcio y de acetato de cobalto son de 30 a 100 milimoles por ciento, en especial de 50 a 80 milimoles por ciento, y de 3 a 20 milimoles por ciento, en especial de 3 a 15 milimoles por ciento, respectivamente, basadas en el éster de dialcoholo inferior del ácido carboxílico difuncional. Es especialmente preferible, dentro  
10 de los intervalos anteriormente indicados, que la proporción molar de acetato de cobalto/acetato de calcio esté comprendida entre 0,03 y 0,5.

15 El acetato de calcio se encuentra disponible habitualmente al estado de monohidrato, y el acetato de cobalto al estado de tetrahidrato. La solubilidad del acetato de calcio monohidratado en 100 ml de etilenglicol es aproximadamente de 11 g a 40°C, aproximadamente de 7 g a 80°C y de 6 a 5 g aproximadamente, a una temperatura entre 100 y 160°C. La solubilidad del acetato de  
20 cobalto tetrahidrato en etilenglicol es más elevada que la del acetato de calcio monohidrato.

25 En la preparación del catalizador de reacción de intercambio de éster, se prefiere mezclar acetato de calcio y acetato de cobalto en etilenglicol, ya que es-

5           tos compuestos se disuelven de modo sustancialmente uni  
forme en etilenglicol. Es especialmente ventajoso usar  
un catalizador de intercambio de éster preparado usando  
acetato de calcio monohidrato en una concentración de 1  
a 6 g, en especial 2 a 5, por 100 ml de etilenglicol, y  
disolviendo de modo sustancialmente uniforme el acetato  
de calcio monohidrato y el acetato de cobalto tetrahi-  
drato en el etilenglicol, de modo que las proporciones  
de estos compuestos son las especificadas anteriormente  
10           en la Memoria.

          En la presente invención, se añade una solu-  
ción sustancialmente uniforme de acetato de calcio y ace-  
tato de cobalto en etilenglicol, como catalizador del  
sistema de reacción de intercambio de éster, y no es la  
15           práctica añadir una solución de acetato de calcio en  
etilenglicol y una solución de acetato de cobalto en  
etilenglicol, por separado, al sistema de reacción. Por  
consiguiente, cuando se preparan por separado una solu-  
ción de acetato de calcio y una solución de acetato de  
20           cobalto, es necesario mezclar las soluciones y usar la  
solución uniforme que resulta como catalizador de la  
reacción de intercambio de éster. La temperatura ade-  
cuada a que estos compuestos se disuelven en etilengli-  
col es de 20 a 150°C, preferiblemente de 40 a 130°C. Pe-  
25           ro esta temperatura no es crítica.

Se encuentra presente agua en una cantidad pequeña en el sistema de reacción del éster de dialcohol inferior del ácido carboxílico difuncional y el polimetilenglicol. El agua es atribuible al agua presente en el polimetilenglicol de partida y al agua de cristalización existente en el acetato de calcio o el acetato de cobalto usados como catalizadores. Además, cuando al progresar la reacción de intercambio de éster tiene lugar una reacción secundaria de formación de un producto de condensación del polimetilenglicol, tal como el dietilenglicol, por ejemplo, mediante la autocondensación de etilenglicol, se forma también agua como sub-producto.

Así pues, el sistema de reacción de intercambio de éster contiene de 0,03 a 0,2% en peso, en especial de 0,04 a 0,15% en peso, de agua, basado en la mezcla de reacción total.

Se ha encontrado que, como se muestra en la Figura 1 que acompaña a esta solicitud de Patente, la mezcla de reacción de intercambio de éster contiene agua, la actividad catalítica del acetato de calcio en la fase relativamente final de la reacción de intercambio de éster, es más baja que la del acetato de cobalto, y que cuando el contenido de agua de la mezcla de reacción de intercambio de éster llega a ser, por lo menos, de 0,03%

5 en peso aproximadamente, la actividad catalítica del acetato de calcio disminuye espectacularmente, mientras que la actividad catalítica del acetato de cobalto apenas es afectada por el contenido de agua de la mezcla de reacción de intercambio de éster.

10 Según la invención, la velocidad de la reacción de intercambio de éster en sus etapas intermedia y final, en especial la última, puede hacerse aumentar acusadamente sobre la que existe en el caso de usar acetato de calcio solo, añadiendo una solución sustancialmente uniforme de acetato de calcio y acetato de cobalto en etilenglicol como catalizador al sistema de reacción de intercambio de éster. Además, esto sirve para reducir el tono amarillento de los poliésteres preparados mediante una etapa de policondensación, y para comunicar un color blanco vistoso al producto.

15 3. Reacción de intercambio de éster:-

20 En la presente invención, la reacción de intercambio de éster entre el éster de dialcohol inferior y el polimetilenglicol se lleva a cabo en presencia de una solución sustancialmente uniforme de acetato de cobalto y acetato de calcio en etilenglicol (catalizador) bajo tales condiciones que puede destilar un alcohol inferior que corresponde al éster de dialcohol inferior de un ácido carboxílico difuncional, por ejemplo, meta-

25

nol.

5 No se necesitan condiciones especiales para llevar a cabo la reacción de intercambio de éster, pero son posibles las condiciones convencionales empleadas para la preparación de poli(tereftalato de etileno) o poliésteres que contienen una unidad de tereftalato de etileno como unidad estructural principal mediante un método de intercambio de éster. Por lo general, se lleva a cabo a la presión atmosférica o a una presión  
10 algo elevada, a una temperatura de 140 a 250°C, al mismo tiempo que se destila el alcohol resultante.

15 Cuando la reacción de intercambio de éster ha progresado hasta un grado del 98% del teórico, por lo menos, se añade ventajosamente un compuesto fosforado al sistema de reacción de intercambio de éster para inactivar el acetato de calcio y el acetato de cobalto. La adición de compuestos fosforados es también ventajosa ya que puede hacer solubles al acetato de calcio y el acetato de cobalto en el producto de reacción de intercambio de éster y el poliéster obtenido como producto  
20 final.

25 El valor teórico de la reacción de intercambio de éster significa que el alcohol inferior (por ejemplo, metanol) destila del sistema de reacción de intercambio de éster en una cantidad de casi dos veces el

número de moles del éster de dialcoholo inferior del ácido carboxílico difuncional añadido al sistema de reacción. Cuando el grado de progreso de la reacción de intercambio de éster se mide realmente, en especial en la última etapa de la reacción de intercambio de éster, se prefiere determinar el equivalente molar del grupo alcoholo inferior de tipo éster, tal como metilo, de la mezcla de reacción de intercambio de éster, dividiéndole por el equivalente molar de los grupos alcoholo inferior del éster de dialcoholo inferior del ácido dicarboxílico difuncional, y calculando el grado de progreso a partir del cociente que resulta (x) conforme a la fórmula  $100(1 - x)$  (%).

El compuesto fosforado puede ser añadido a la mezcla de reacción de intercambio de éster en cualquier etapa, antes o después, de que se complete sustancialmente la reacción de intercambio de éster, si la reacción de intercambio de éster ha tenido lugar en un grado de 98% del teórico, por lo menos. Preferiblemente, sin embargo, el compuesto fosforado se añade a la mezcla de reacción de intercambio de éster antes de que la reacción de intercambio de éster se haya completado sustancialmente, en especial en un momento en que la reacción de intercambio de éster haya progresado hasta un grado de 98,5 a 99,6% del teórico, para inactivar el ca

talizador.

Se ha considerado hasta la fecha que cuando se  
añade un compuesto fosforado al sistema de reacción antes  
de que la reacción de intercambio de éster sea sustancial  
5 mente completa, se forma metanol en la etapa de policon  
densación subsiguiente, y, por ejemplo, el grado de re-  
ducción de la presión no aumenta, y se necesitan largos  
periodos de tiempo para la policondensación, lo que a su  
vez deteriora la calidad del poliéster que resulta. Se-  
10 gún las investigaciones de los inventores, sin embargo,  
está claro, como muestra la Figura 1, que la actividad  
catalítica del acetato de cobalto disminuye en un grado  
menor que la del acetato de calcio, en especial en la úl  
tima etapa de la reacción de intercambio de éster, y, por  
15 consiguiente, conforme al procedimiento de esta invención  
usando un catalizador constituido por acetato de calcio  
y acetato de cobalto, la reacción de intercambio de és  
ter puede ser llevada a cabo dentro de periodos de tiem  
po cortos, y la formación de productos de condensación  
20 del polimetilenglicol, tales como el dietilenglicol, ob  
tenido como subproductos, cuya cantidad aumenta en la  
última etapa de la reacción de intercambio de éster,  
puede ser inhibida.

Preferiblemente, el compuesto fosforado se aña  
25 de a la mezcla de reacción de intercambio de éster una

vez que la reacción de intercambio de éster ha tenido lugar en un grado del 98% por lo menos, pero antes de que esta reacción haya llegado a ser sustancialmente completa, en especial cuando la reacción de intercambio de éster ha tenido lugar en un grado comprendido entre el 98,5 y el 99,6%, especialmente entre 99 y 99,5% del teórico. Esto puede reducir las cantidades de productos de condensación del etilenglicol, tales como el dietilenglicol, obtenidos como subproducto en la reacción de intercambio de éster, y permite que la reacción de policondensación subsiguiente tenga lugar con facilidad. Además, sorprendentemente, esto conduce a poliésteres que tienen un punto de reblandecimiento alto.

Se ha encontrado que si el compuesto fosforado se añade al producto de la reacción de intercambio de éster cuando la reacción de intercambio de éster ha tenido lugar en un grado del 98% del teórico, por lo menos, pero antes de que la reacción sea sustancialmente completa, es establecida la siguiente relación entre la concentración del grupo metilo terminal ( $\overline{[CH_3]}$ ) del producto de la reacción de intercambio de éster y el punto de reblandecimiento (Pr) de un poliéster obtenido mediante policondensación del producto de la reacción de intercambio de éster.

$$\Delta Pr \doteq 7,7 \times 10^{-3} \times \Delta \overline{[CH_3]}$$

5 en la que  $\Delta Pr(^{\circ}C)$  representa el aumento o disminución del punto de reblandecimiento del poliéster según el aumento o disminución ( $\Delta[\overline{CH_3}]$ ) de la concentración del grupo metilo terminal, y la unidad de  $\Delta[\overline{CH_3}]$  es el equivalente de los grupos metilo terminales/ $10^6$  gramos del producto de la reacción de intercambio de éster.

10 La adición del compuesto fosforado en el momento anteriormente especificado puede aumentar el punto de reblandecimiento del poliéster resultante debido probablemente a que puede reducir eficazmente la cantidad de productos de condensación del etilenglicol, tales como el dietilenglicol, formados fuertemente en la última etapa de la reacción de intercambio de éster.

15 El compuesto fosforado usado convenientemente para inactivar el catalizador de la reacción de intercambio de éster en esta invención, es al menos un compuesto fosforado seleccionado del grupo constituido por ácido fosforoso, ácido fosfórico, ésteres de alcohol inferior, ésteres fenílicos, y ésteres de polimetilenglicol de  $C_{2-10}$  de estos ácidos. Son ejemplos específicos de 20 los ésteres, fosfato de trimetilo, fosfito de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfito de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfito de trifenilo, fosfato de mono(hidroxi etilo), y fosfato de mono(hidroxi etil)dimetilo. Los com- 25 puestos de fósforo especialmente preferidos son el ácido

fosforoso, ácido fosfórico, ésteres mono-, di- o trimetílicos de estos ácidos, y ésteres de mono-, di- o tri-etilenglicol de estos ácidos.

5 Ventajosamente, el compuesto fosforado se aña  
de como una solución en etilenglicol al producto de la  
reacción de intercambio de éster. La cantidad del com-  
puesto fosforado es de 0,7 a 1,5 moles, preferiblemen-  
te de 0,8 a 1,2 moles, por mol de la cantidad total de  
acetato de calcio y acetato de cobalto como cataliza-  
10 dor.

#### 4. Filtración del producto de la reacción de intercam- bio de éster:-

15 Cuando el compuesto fosforado se añade a la  
mezcla de la reacción de intercambio de éster en la ú  
tima etapa de la reacción de intercambio de éster o des  
pués de la misma, el acetato de calcio y el acetato de  
cobalto son inactivados, y son convertidos en su mayor  
parte en compuestos solubles en la mezcla de reacción  
y el poliéster que resulta. Se ha encontrado que inclu-  
20 so cuando el acetato de calcio y el acetato de cobalto  
se usan como catalizador de la reacción de intercambio  
de éster y el catalizador de la reacción de intercambio  
de éster es inactivado y convertido en un compuesto so-  
luble en el poliéster añadiendo el compuesto fosforado,  
25 después de la adición, el producto de la reacción de in  
tercambio de éster se somete directamente a una reacción

de policondensación para obtener un poliéster del grado de polimerización deseado, el poliéster que resulta, cuando se hila en fusión a través de una hilera, puede ocasionar la obstrucción de los orificios de la hilera, o hace difícil el llevar a cabo la operación de hilado o el estirado de los filamentos hilados debido a que se presentan arrollamientos. Las investigaciones efectuadas han conducido al descubrimiento de que ésto ocurre debido a que una parte del catalizador de la reacción de intercambio de éster permanece todavía al estado de un sólido insoluble en el poliéster. Por consiguiente es ventajoso eliminar estas dificultades asociadas con el hilado del polímero que resulta, haciendo pasar la mezcla de la reacción de intercambio de éster a través de un filtro (0,074 a 0,016 mm de abertura) antes de someterle a una reacción de policondensación, después de la adición del compuesto fosforado, por ejemplo, en el momento de hacer pasar el producto de la reacción de intercambio de éster desde el reactor de intercambio de éster a un reactor de policondensación, separando con ello las impurezas insolubles en el poliéster, y sometiéndole después a una reacción de policondensación.

En tal método se necesitan filtros de aberturas de malla pequeñas con objeto de separar las impure

zas tan completamente como sea posible. Esto da por re  
sultado, naturalmente, la obstrucción de los filtros,  
y es necesario lavar o cambiar los filtros incesante-  
mente. El lavado o cambio del filtro se efectúa venta-  
5 josamente a una temperatura tan elevada como 200 - 230°C,  
a la que el producto de la reacción de intercambio de  
éster se encuentra en estado fundido y se mantiene a  
una viscosidad baja, pero esta operación es difícil y  
es asimismo peligrosa. Por consiguiente, con objeto de  
10 eliminar las impurezas insolubles en el poliéster que  
ocasionan estas dificultades, la mejor medida es inhi-  
bir la formación de estas impurezas tanto como sea po-  
sible. Se ha encontrado que ésto puede ser efectuado  
usando una solución sustancialmente uniforme de acetato  
15 de calcio y acetato de cobalto en etilenglicol, como ca-  
talizador del intercambio de éster.

Este objetivo no puede ser conseguido simple-  
mente usando acetato de calcio y acetato de cobalto con-  
juntamente como el catalizador de intercambio de éster,  
20 ni añadiendo una solución de acetato de calcio en eti-  
lenglicol y una solución de acetato de cobalto en eti-  
lenglicol por separado, al sistema de la reacción de in-  
tercambio de éster. Por consiguiente, la presente inven-  
ción se distingue claramente de un método en el que se  
25 usan acetato de calcio y acetato de cobalto juntos, sim-  
plemente, como el catalizador de la reacción de intercam

bio de éster, y también de un método en el que una solución de acetato de calcio en etilenglicol y una solución de acetato de cobalto en etilenglicol, preparadas por separado, se usan separadamente.

5                    Conforme al procedimiento de esta invención en el que se usa como catalizador de la reacción de intercambio de éster una solución sustancialmente uniforme de acetato de calcio y acetato de cobalto en etilenglicol, aproximadamente 30 kg o más del producto de la  
10                    reacción de intercambio de éster pueden ser filtrados por superficie unitaria de filtración ( $\text{cm}^2$ ) por una malla de acero inoxidable de 0,037 mm de abertura, por ejemplo, como se muestra en un ejemplo de trabajo específico que se proporciona más adelante en la Memoria, y las dificultades que se presentan en el momento de hilar, se  
15                    reducen acusadamente. Esto es sorprendente a la vista del hecho de que cuando se usa una solución de acetato de calcio en etilenglicol como el catalizador de la reacción de intercambio de éster, sólo unos 10 kg del producto de la reacción de intercambio de éster por superficie  
20                    unitaria de filtración ( $\text{cm}^2$ ), pueden ser filtrados por la misma malla de 0,037 mm.

                    Además, cuando se añaden por separado una solución de acetato de calcio en etilenglicol y una solución de acetato de cobalto en etilenglicol, sólo pueden  
25

ser filtrados usando la misma malla de alambre, unos 7,5 kg del producto de la reacción de intercambio de éster por superficie unitaria de filtración (cm<sup>2</sup>).

#### 5. Reacción de policondensación:-

5                   Según se ha indicado anteriormente en esta Memoria, el éster de dialcoholo inferior de un ácido carboxílico difuncional del cual al menos 90 moles % está constituido por ácido tereftálico, se hace reaccionar con un polimetilenglicol que contiene de 2 a 10 átomos  
10 de carbono del cual 90 moles % por lo menos, está constituido por etilenglicol, en presencia como catalizador de la reacción de intercambio de éster, de una solución sustancialmente uniforme de acetato de calcio y acetato de cobalto en etilenglicol, y el producto de la reacción  
15 de intercambio de éster que resulta se policondensa en presencia de un catalizador de policondensación, hasta que se obtiene un poliéster del grado de polimerización deseado.

El catalizador de policondensación puede ser un  
20 compuesto que contiene antimonio, germanio o titanio, y se usan preferiblemente trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, dióxido de germanio, titanato de tetra butilo y titanato de tetraetilo. De éstos, el trióxido de antimonio es especialmente preferido.

25                   Es ventajoso en esta invención que en lugar de añadir el catalizador de policondensación después de hacer pasar el producto de la reacción de intercambio

de éster a un reactor de policondensación, se añade el catalizador de policondensación a la mezcla de la reacción de intercambio de éster mientras se encuentra todavía en el reactor de intercambio de éster, y la mezcla se agite y filtre usando un filtro adecuado, después de lo cual el producto de la reacción de intercambio de éster filtrado se hace pasar al reactor de policondensación.

Este procedimiento hace posible disolver y/o dispersar finamente catalizadores de policondensación que son difícilmente solubles en poliésteres, tales como el trióxido de antimonio, en el producto de la reacción de intercambio de éster, y separar y retirar partículas dispersas relativamente gruesas del catalizador de policondensación, mediante el filtro. Por consiguiente, las diversas dificultades que se presentan durante el hilado en fusión del poliéster obtenido mediante la reacción de policondensación, tales como la obstrucción de orificios y la presencia de arrollamientos durante el estirado, pueden ser evitadas más eficazmente.

El catalizador de policondensación puede ser añadido al producto de la reacción de intercambio de éster antes o después de añadir el compuesto fosforado al producto de la reacción de intercambio de éster. Sin embargo, es ventajoso que después de añadir el compuesto

fosforado al producto de la reacción de intercambio de éster, la mezcla total que incluye el catalizador de policondensación se agite durante 10 minutos por lo menos, preferiblemente 20 minutos por lo menos, a la temperatura (aproximadamente 220 a 275°C) del sistema de reacción en la última etapa de la reacción de intercambio de éster. Esto hace posible disolver y/o dispersar finamente el catalizador de policondensación mejor en el producto de la reacción de intercambio de éster.

10 Cuando el catalizador de policondensación es un compuesto difícilmente soluble tal como el trióxido de antimonio, puede hacerse bien soluble y/o bien dispersable finamente en el producto de la reacción de intercambio de éster, añadiéndole al producto de la reacción de intercambio de éster antes de añadir el compuesto fosforado. Esto puede efectuarse sin perjudicar la actividad catalítica del catalizador de policondensación en la etapa de policondensación subsiguiente.

15 20 No se requieren condiciones especiales para la reacción de policondensación, pero son posibles cualesquiera condiciones habitualmente empleadas para preparar poli(tereftalato de etileno) o un poliéster que comprenda una unidad de tereftalato de etileno como unidad estructural principal del producto de la reacción de intercambio de éster. Por lo general, el producto de la reacción de intercambio de éster es policondensado a pre

5 sión reducida de 5 mm de Hg por lo menos, de preferencia de 0,5 mm de Hg por lo menos, a una temperatura de 250 a 310°C, a la que el producto de la reacción de policondensación se encuentra en estado fundido, al tiempo que se destila el polimetilenglicol que resulta (por ejemplo etilenglicol), hasta que se obtiene un poliéster del grado de polimerización deseado.

10 Preferiblemente, en la presente invención, el compuesto fosforado se añade al producto de la reacción de intercambio de éster después de que la reacción de intercambio de éster ha tenido lugar en un grado de 98% del teórico, por lo menos, pero antes de que la reacción de intercambio de éster sea sustancialmente completa, para inactivar con ello el acetato de calcio y el acetato de cobalto usados como catalizador de la reacción de intercambio de éster, y después es policondensado el producto de reacción. Sorprendentemente, este procedimiento conduce a una mejora en la estabilidad térmica del poliéster que resulta. Dado que el poliéster que resulta se fabrica por lo general en estado fundido, está expuesto frecuentemente a temperaturas elevadas, por ejemplo de 270 a 310°C. Por ejemplo, un aparato de hilar en fusión tiene frecuentemente un espacio muerto en el que el poliéster a una temperatura elevada tal, según se ha indicado  
15  
20  
25 anteriormente, permanece durante largos periodos de tiempo

po. En un caso tal, el poliéster obtenido mediante la presente invención que tiene buena estabilidad térmica, no se deteriora por el calor, y por tanto no ocasiona dificultades graves durante la operación de hilado.

5 Además, este poliéster sufre una pérdida de peso pequeña en el aire cuando se funde y se expone a temperaturas altas, y, por consiguiente, tiene la ventaja de que no se adhiere apreciablemente materia extraña a la superficie de los orificios de hilado y por tanto, se hace

10 disminuir la presencia de arrollamientos provocados por la materia extraña.

Según se ha indicado anteriormente en esta Memoria, conforme a la presente invención, el uso de una solución sustancialmente uniforme de acetato de calcio

15 y acetato de cobalto en etilenglicol como catalizador de la reacción de intercambio de éster, hace posible efectuar la reacción de intercambio de éster más rápidamente, por lo que se acorta el tiempo total requerido para que tenga lugar la reacción de intercambio de éster, y

20 se inhibe la formación en el producto de la reacción de intercambio de éster, de impurezas finas insolubles en poliéster que ocasionan la dificultad de hilado, y también preparar un poliéster que tiene una buena estabilidad térmica en estado fundido. Además, el procedimiento

25 de esta invención proporciona un poliéster blanco de as

pecto vistoso, de tonalidad amarilla reducida, que puede solventar las dificultades asociadas con la operación de hilado y que tiene un valor comercial superior.

5 En la realización de la presente invención, es permisible usar un compuesto monofuncional capaz de ser unido a los terminales un poliéster, tal como el ácido benzoilbenzoico, una sal de metal alcalino de un ácido fenolsulfónico o una sal del ácido  $\gamma$ -hidroxipropanosulfónico, o un compuesto trifuncional o superior tal como  
10 pentaeritrita, en una cantidad que mantenga las propiedades de un poliéster sustancialmente lineal.

Además, según sean las propiedades deseadas, puede usarse también un agente deslustrante tal como el dióxido de titanio, un agente colorante tal como el negro de humo, una sustancia que absorba la radiación ultravioleta, un agente antiestático, o un agente ignífugo, etc.  
15 Preferiblemente, estos aditivos no son reactivos con el poliéster. El momento adecuado de añadir tales aditivos se determina según sus propiedades. Por ejemplo, un compuesto que sea insoluble en el poliéster e infusible,  
20 tal como el dióxido de titanio, se añade preferiblemente después de la reacción de intercambio de éster pero antes de la reacción de policondensación y también antes de hacer pasar el producto de la reacción de intercambio  
25 de éster a través de un tamiz filtrante. La cantidad de

dióxido de titanio es, adecuadamente, de 0,05 a 3% en peso, basado en el poliéster. Se ha encontrado que el dióxido de titanio uniforme y finamente disperso en el poliéster que resulta no sólo sirve como deslustrante, sino que también da lugar a la mejora de la capacidad de estirado de los filamentos hilados.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención en mayor detalle.

Las diversas propiedades descritas en la presente Memoria Descriptiva y en los ejemplos que figuran seguidamente fueron medidas mediante los métodos siguientes.

#### 6. Métodos de medida:-

##### (1) Viscosidad intrínseca ( $\eta$ )

Se pesan con exactitud 0,1200 g de una muestra del polímero, y se añaden 10 ml de o-clorofenol a 35°C. La mezcla se agita a 100°C durante 90 minutos para formar una solución. La solución se sumerge durante 10 minutos en un baño de agua a 25°C. Después, se colocan 5 ml de la solución en un viscosímetro de Ostwald y se sumerge éste durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 35°C. Se mide el tiempo de deslizamiento de la solución ( $t$ , seg.). Se mide a la misma temperatura el tiempo de deslizamiento ( $t_0$ , seg.) del o-clorofenol solo. La viscosidad intrínseca del polímero se obtiene a partir de

t y  $t_0$ .

(2) Punto de reblandecimiento (medido por un penetrómetro) del polímero:-

5 Una muestra del polímero se trata por calor a 140°C durante 1 hora, y después se moldea obteniendo un artículo con un tamaño de 2 x 2 x 1,5 (mm). El artículo moldeado se coloca bajo un punzón con una carga de 10 g. La parte del punzón que hace contacto con la muestra es de forma circular plana y tiene un diámetro de 3 mm.

10 Después se eleva la temperatura a la velocidad de 1,2°C/min, y se determina eléctricamente el punto en que la muestra comienza a reblandecer y el punzón se hunde 0,5 mm, lo que significa el punto de reblandecimiento (°C) del polímero de muestra.

15 (3) Concentración de grupos metilo terminales  $\int$ (CH<sub>3</sub>) (equivalente/10<sup>6</sup> g) por corte y el contenido de dietilenglicol (DEG por corte):-

20 Se pulverizan unos 2 g de una muestra de polímero o de producto de la reacción de intercambio de éster, y se pesa con exactitud; se añaden 10 ml de hidrato de hidrazina. La mezcla se calienta a reflujo durante 30 minutos aproximadamente, y se enfría. El precipitado que resulta se separa por centrifugación. El líquido que sobrenada se analiza mediante cromatografía

25 de gas. El  $\int$ CH<sub>3</sub> se obtiene determinando cuantitati-

vamente el  $\text{CH}_3\text{OH}$  resultante y el contenido de DEG deter-  
minando cuantitativamente el DEG que resulta.

Condiciones para la cromatografía de gas

(i) Determinación de DEG

- 5 (a) Rellenos de las columnas: Porapak Q (0,177 a  
0,149 mm)  
(b) Temperatura de la columna: 205°C  
(c) Gas portador:  $\text{N}_2$   
(d) Columna: acero inoxidable (1 m x 3 mm de diámetro)  
10 (e) Tiempo de permanencia: 12,5 minutos

(ii)  $\text{CH}_3$

- (a) Rellenos de las columnas: Porapak Q  
(b) Temperatura de la columna: 105°C  
(c) Gas portador:  $\text{N}_2$   
15 (d) Columna: acero inoxidable (1 m x 3 mm diámetro)  
(e) Tiempo de permanencia: 2 minutos

(4) Contenido de agua:-

- (a) Contenido de agua del producto de la reacción de  
intercambio de éster  
20 2 g de una muestra se pesan con precisión y se  
colocan en un matraz aforado de 25 ml. Se añade dioxano  
hasta completar el volumen total de 25 ml. El matraz se  
cierra herméticamente y se agita el contenido a temperatura  
ambiente por medio de un agitador magnético. Después de  
25 pesar con precisión 2 ml de esta solución, se determi-  
na el contenido de agua mediante el método de Karl-

Fischer. Cuando la muestra no pueda ser disuelta uniformemente bajo las condiciones anteriores, se usan 100 ml de dioxano.

5 (b) Contenido de agua de la solución en etilenglicol del catalizador y del etilenglicol.

El contenido de agua se mide directamente mediante el método de Karl-Fischer.

(5) Color (Valor L y valor b):-

10 L y b significan los valores del Diagrama de Color de Hunter, en el que L representa ligereza. Cuanto mayor es el valor L más ligero es el color. Por otra parte el lado positivo de b significa amarillo, y el lado negativo de b significa azul. Cuanto mayor es el valor absoluto de b, más intenso es el tamiz del color.

15 (6) Pérdida de peso:-

Se pulveriza una muestra del polímero y se seca a presión reducida, a 160°C durante 3 horas. Se pesan con precisión 5 g del polímero seco y se trata mediante un ensayador de envejecimiento de rueda dentada (un producto de Tester Sangyo Kabushiki Kaisha) a 280°C durante 16 ho-  
20 ras. Luego se mide su peso. El peso determinado se divide por el peso original del polímero y se multiplica por 100. El resultado es la pérdida de peso del polímero (% en peso).

25

19.1.76

### Ejemplo 1

(a) Preparación de una solución de acetato de calcio y acetato de cobalto en etilenglicol:-

Un depósito colocado dentro de un circuito de  
5 circulación de un homogeneizador se cargó con 30 kg de  
etilenglicol, 1,22 kg (6,925 moles) de acetato de calcio  
monohidrato y 0,18 kg (0,723 moles) de acetato de  
cobalto tetrahidrato, y estos productos fueron homogenei-  
zados a temperatura ambiente durante 45 minutos. La mez-  
10 cla se hizo pasar después a un depósito de preparación  
de catalizador mantenido a 80°C y se agitó durante 2  
horas. Se dejó enfriar la solución a temperatura ambien-  
te para preparar una solución de catalizador que era una  
solución transparente de color violeta rojizo con un con-  
15 tenido de agua de 1,05% en peso.

(b) Reacción de intercambio de éster:-

Se cargó un depósito de reacción de intercam-  
bio de éster provisto de una columna de rectificación,  
un condensador, un agitador y un dispositivo de calen-  
20 tamiento, con 2.000 kg de tereftalado de dimetilo y 1.250  
kg de etilenglicol, y después, con agitación, se añadió  
toda la solución de catalizador preparada en (a) ante-  
rior. Después se calentó la mezcla.

Comenzó a destilar metanol cuando la tempera-  
25 tura del interior del depósito de reacción alcanzó 150°C,

aproximadamente, y en 140 minutos, cuando la temperatura interior alcanzó 220°C, se obtuvieron 820 ml del destilado. En este momento, se añadieron 0,69 g de ácido fosforoso al sistema de reacción, y se agitó la mezcla. Después se añadieron 0,82 kg de trióxido de antimonio, y la mezcla se agitó a 240 - 260°C durante 30 minutos. Luego, se añadieron 10 kg de dióxido de titanio del tipo anatasa en forma de una suspensión en etilenglicol, seguido de agitación durante unos 5 minutos.

Con objeto de examinar la conversión de intercambio de éster en el momento en que se añadió el ácido fosforoso, se tomó una muestra de una parte de la mezcla de reacción, y se midió su concentración de grupos metilo terminales (grupo metilo éster), encontrándose que era de 110 eq/10<sup>6</sup> g. Esto correspondía a una conversión de intercambio de éster del 98,6%.

(c) Filtración del producto de intercambio de éster:-

El producto de la reacción de intercambio de éster obtenido en (b) anterior, se hizo pasar en estado fundido, en atmósfera de nitrógeno, a 1,5 kg/cm<sup>2</sup>.G a través de un tamiz filtrante (de 0,037 mm de abertura) con una superficie de filtración de 1700 cm<sup>2</sup> que estaba situado en posición intermedia entre el reactor de intercambio de éster y un reactor de policondensación que se describe más adelante. En unos 5 minutos, la totalidad

del producto de reacción pasó a través del tamiz filtrante.

(d) Reacción de policondensación:-

5 Se cargó un reactor de policondensación de acero inoxidable, provisto de un condensador de destilación de etilenglicol, un agitador, un dispositivo generador de vacío y un dispositivo de calentamiento, con el producto de la reacción de intercambio de éster obtenido después de la filtración efectuada en (c) anterior. El producto de la reacción de intercambio de éster se calentó primeramente a 260 - 270°C en atmósfera de nitrógeno, a presión atmosférica, durante 15 minutos. Después, se redujo gradualmente la presión y al mismo tiempo se elevó gradualmente la temperatura. Cuando la presión alcanzó 10 0,3 mm de Hg y la temperatura del interior del reactor alcanzó 289°C al cabo de 160 minutos después de que el metanol comenzó a destilar, la reacción de policondensación terminó.

(e) Propiedades del poli(tereftalato de etileno)resultante:-

20 Concentración de grupos metilo terminales: 5 eq/  
10<sup>6</sup> g  
[ $\eta$ ] : 0,64  
(Pr) : 262,5°C  
25 Contenido de DEG : 0,75% en peso  
Pérdida de peso : 8,3% en peso  
Color : Valor L 68,5, valor b 3,5.

19.1.76

## Ejemplo 2

(a) Se repitieron la reacción de intercambio de éster y la reacción de policondensación usando el mismo reactor de intercambio de éster y el mismo reactor de policondensación usados en el Ejemplo 1, y repitiendo los procedimientos de (a) a (d) del Ejemplo 1, de modo sustancialmente fiel. Las escalas de las reacciones fueron las mismas que en el Ejemplo 1 y el reactor de intercambio de éster y el reactor de policondensación no fueron lavados al cabo de cada reacción. Se examinó el límite de capacidad de uso del tamiz filtrante.

El tiempo necesario para la filtración del producto de la reacción de intercambio de éster fué de 5 minutos en la primera tanda, pero gradualmente se hizo más largo con la repetición de las reacciones. Llegó a ser de 15 minutos en la tanda 20a. Después de ésto, con la repetición de las reacciones, el tiempo necesario para la filtración se hace más largo algo bruscamente, y causa confusión en el ciclo de la reacción de policondensación, y también complica el control de la reacción de policondensación. Se juzgó, por consiguiente, que en una reacción de intercambio de éster de las características anteriores, hay un límite en la capacidad de uso del material filtrante cuando el tiempo requerido para la fil-

tración alcanza 15 minutos. Este punto corresponde al tiempo en que se han filtrado 30,5 kg del producto de la reacción de intercambio de éster a través de un tamiz filtrante de 0,037 mm de abertura, por  $\text{cm}^2$  de superficie de filtración.

5

(b) El producto de la reacción de intercambio de éster obtenido en (a) anterior después de la filtración se convirtió en poli(tereftalato de etileno) mediante el método de (d) en el Ejemplo 1. Los poliésteres resultantes tenían una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de 0,61 a 0,62.

10

Con objeto de examinar la capacidad de hilado y capacidad de estirado de los poliésteres resultantes, se hiló 1,0 ton. del poliéster (1,8 tons. tal como se obtiene) obtenido en la tercera tanda ( $[\eta]=0,61$ ), a una temperatura de fusión de  $285^\circ\text{C}$ , a través de una hilera con 30 orificios cada uno de los cuales tenía un diámetro de 0,35 mm, una velocidad de avance de 1.100 m/min y una velocidad de descarga de 64 g/min. Los filamentos fueron devanados como 10 kg de paquetes. Al comienzo del hilado, la presión del paquete fué de  $200 \text{ kg/cm}^2$ .G y fué de  $220 \text{ kg/cm}^2$ .G al término del hilado (el 7º día). 100 de estos paquetes fueron estirados a una relación de estirado de 3,67 a una temperatura de estirado de  $82^\circ\text{C}$  y una temperatura de fijación de  $230^\circ\text{C}$  (tipo sin

15

20

25

19.1.76

contacto). La velocidad de estirado fué de 800 m/min. Los filamentos estirados fueron arrollados sobre una bobina en una cantidad de 2,5 kg.

5 No se observaron inconvenientes durante el hilado, y el porcentaje de arrollamiento durante el es tirado fué de 0,25%.

### Ejemplo 3

10 (a) Preparación de una solución de acetato de calcio y acetato de cobalto en etilenglicol:-

Un depósito colocado dentro de un circuito de circulación de un homogeneizador, se cargó con 30 kg de etilenglicol y 1,22 kg de acetato de calcio monohidrato, y estos productos fueron homogeneizados a temperatura am  
15 biente durante 45 minutos. Después se hizo pasar la mezcla a un depósito de preparación de catalizador mantenido a 40°C y se agitó durante 3 horas para formar una solución de acetato de calcio en etilenglicol.

20 Por otra parte, se obtuvo una solución de acetato de cobalto en etilenglicol mezclando 0,18 kg de acetato de cobalto tetrahidrato con 5 kg de etilenglicol, a temperatura ambiente. La solución resultante se añadió a la solución en etilenglicol de acetato de calcio preparada anteriormente, y la mezcla se agitó durante  
25 unos 10 minutos a temperatura ambiente para formar una

solución uniforme de catalizador que era una solución transparente de color violeta rojizo con un contenido de agua de 0,90% en peso.

5 (b) Reacción de intercambio de éster, la filtración del producto de la reacción de intercambio de éster, reacción de policondensación y las propiedades del poli(tereftalato de etileno):-

10 Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo 1, (b) con la excepción de que se usó todo el catalizador de la reacción de intercambio de éster obtenido en (a) anterior, y de que se usaron 0,82 kg de ácido fosfórico en lugar del ácido fosforoso. Se obtuvo un producto de la reacción de intercambio de éster con una conversión de 98,9%.

20 El producto de reacción se hizo pasar en estado fundido, en atmósfera de nitrógeno, a 1,5 kg/cm<sup>2</sup>.G a través de un tamiz filtrante (0,049 mm de abertura de tamiz) con una superficie de filtración de 1.700 cm<sup>2</sup>. En unos 5 minutos todo el producto de reacción pasó a través del tamiz filtrante.

25 El producto de la reacción de intercambio de éster, filtrado de este modo, se policondensó del mismo modo que en el Ejemplo 1, (d) para formar poli(tereftalato de etileno) que tenía las propiedades siguientes:

19.1.76

Concentración de grupos metilo terminales: 5 eq/10<sup>6</sup> g

$[\eta]$  : 0,63

(Pr) : 262,4°C

Contenido de DEG: 0,77% en peso

5 Pérdida de peso: 8,0% en peso

Color: Valor L 67,9, valor b 3,8

#### Ejemplo 4

Un matraz de 500 ml de 4 bocas, provisto de  
agitador, termómetro, condensador de reflujo de metanol  
10 y abertura para la toma de muestra, se cargó con  
194 g de tereftalato de dimetilo y 113 g de etilenglicol,  
y el matraz se sumergió en un baño de aceite de  
silicona cuya temperatura se mantuvo en 240°C. Cuando  
la temperatura del interior del matraz alcanzó 150°C,  
15 se añadieron 10 g de una solución en etilenglicol que  
contenía 1,20% en peso de acetato de calcio monohidra  
to y 0,25% en peso de acetato de cobalto tetrahidrato  
(al que se hace referencia como (a)). Desde el momento  
de la adición del catalizador, se comprobó la cantidad  
20 de metanol que destiló, se comprobó por muestreo el con  
tenido de agua de la mezcla de reacción y se continuó  
la reacción de intercambio de éster. Los resultados ob  
tenidos se muestran en la Tabla 1.

25

19.1.76

Tabla 1

5	Tiempo (minutos) después de la adición del catalizador	3	9	24	45	90
10	Conversión de la reacción de intercambio de éster (% calculado de la cantidad de metanol destilado)	10	50	80	90	99
	Contenido de agua (%)	0,026	0,040	0,046	0,054	0,080

15 Puede apreciarse de los resultados anteriores, que con el progreso de la reacción de intercambio de éster, el contenido de agua de la mezcla de la reacción de intercambio de éster aumentó gradualmente, y en especial en la última etapa de la reacción, el contenido de agua aumentó acusadamente, y que el tiempo necesario para la reacción de intercambio de éster desde la etapa intermedia a la última etapa de la reacción justifica la mayor parte del tiempo total requerido para la reacción de intercambio de éster.

25 Para comparar, la reacción de intercambio de éster anterior se repitió del mismo modo anterior con la excepción de que se usaron 10 g de una solución en

etilenglicol que contenía 0,70% en peso de acetato de calcio monohidrato (al que se hace referencia como (b)) y 10 g de una solución en etilenglicol que contenía 0,99% en peso de acetato de cobalto tetrahidrato (al que se ha  
5 ce referencia como (c)), en lugar de la solución de catalizador (a), y se ajustó la temperatura del baño de aceite de silicona a  $205 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Los experimentos con estas soluciones de catalizador (b) y (c) se efectuaron con el propósito de demostrar la actividad catalítica del acetato de calcio y del acetato de cobalto en el sistema de catalizador usado en esta invención, así como el efecto que el contenido de agua del sistema de reacción ejerce sobre la actividad catalítica. Así pues, estos experimentos fueron llevados a cabo también usando etilenglicol que se había dejado estar al aire y, por tanto,  
10 tenía un contenido de agua aumentado.

Los resultados se muestran en la figura 1. En esta figura el eje de ordenadas representa la cantidad de metanol destilado (ml) y el eje de abscisas el tiempo de la reacción de intercambio de éster (minutos). Las curvas  $b_1$  y  $b_2$  ilustran los resultados obtenidos con la solución de catalizador (b) (acetato de calcio monohidrato solo), refiriéndose la curva  $b_1$  al caso en que el contenido de agua de la mezcla de la reacción de intercambio de éster en la primera etapa de la reacción era 0,02%,  
15  
20  
25

y la curva  $b_2$  al caso en que el contenido de agua era de 0,04% en peso. Las curvas  $c_1$  y  $c_2$  ilustran los resultados con la solución de catalizador (c) (acetato de cobalto tetrahidrato solo), refiriéndose la curva  $c_1$  al caso en que el contenido de agua de la mezcla de la reacción de intercambio de éster en la primera etapa de la reacción era de 0,02% en peso, y la curva  $c_2$  al caso en que el contenido de agua era de 0,04% en peso.

10                    Puede apreciarse de la Figura 1 que el catalizador de acetato de calcio tiene una actividad catalítica elevada en la primera etapa, cuando el contenido de agua de la mezcla de reacción es de 0,02% en peso (curva  $b_1$ ), pero la actividad llegó a ser acusadamente baja en las etapas intermedia y final de la reacción. 15 Además, cuando el contenido de agua de la mezcla de la reacción de intercambio de éster se hizo mayor (curva  $b_2$ ), la actividad del catalizador de acetato de calcio se hizo acusadamente baja.

20                    Por otra parte puede apreciarse que la actividad catalítica del catalizador de acetato de cobalto apenas es afectada por el contenido de agua de la mezcla de la reacción de intercambio de éster (curvas  $c_1$  y  $c_2$ ) y que en las etapas intermedia y final de la reacción de intercambio de éster, la elevada actividad ca- 25

talítica del catalizador de acetato de cobalto en la primera etapa, puede mantenerse sustancialmente.

5 Estos resultados demuestran que en un sistema catalítico compuesto por acetato de calcio y acetato de cobalto, la reducción de la actividad catalítica del acetato de calcio en las etapas intermedia y final de la reacción (en especial cuando el contenido de agua del sistema de reacción es alta) es compensada por el acetato de cobalto, y ello sirve para efectuar  
10 la reacción rápidamente.

#### Ejemplo 5

Del mismo modo que en el Ejemplo 1; (a), se preparó una solución de catalizador con un contenido de agua del 1,20% en peso, disolviendo 1,22 kg de acetato de calcio monohidrato y 0,18 kg de acetato de cobalto tetrahidrato en 30 kg de etilenglicol.  
15

El mismo reactor de intercambio de éster usado en el Ejemplo 1, (b) se cargó con 2.000 kg de tereftalato de dimetilo, 1.250 kg de etilenglicol y la totalidad de la solución de catalizador así preparada, y además con 0,82 kg de trióxido de antimonio. La temperatura fué elevada.  
20

Cuando la temperatura del interior del reactor alcanzó 150°C, comenzó a destilar metanol y en 140 minutos, cuando la temperatura del interior del reactor  
25

alcanzó 220°C, se obtuvieron 813 ml de destilado. En este momento se añadieron 1,18 g de fosfato de trimetilo (éster trimetílico del ácido fosfórico), seguido de agitación. Además se añadió una suspensión de dióxido de titanio en etilenglicol, y se agitó la mezcla.

El producto de la reacción de intercambio de éster resultante tenía una concentración de grupos metilo terminales de 108 eq/10<sup>6</sup> g.

Después, se filtró el producto de la reacción de intercambio de éster y se policondensó del mismo modo que en el Ejemplo 1, (c) y (d) formándose poli(tereftalato de etileno) que tenía las propiedades siguientes. La filtración y la reacción de policondensación tuvieron lugar sustancialmente del mismo modo que en el Ejemplo 1.

Concentración de grupos metilo terminales: 5 eq/10<sup>6</sup> g.

$[\eta]$  : 0,61

(Pr) : 262,0°C.

Contenido de DEG: 0,81% en peso

Color: Valor L 68,2, valor b 3,9.

#### Ejemplo 6

Del mismo modo que en el Ejemplo 1, (a), se preparó una solución de catalizador sustancialmente uniforme mezclando 30 kg de etilenglicol con 1,22 kg de acetato de calcio monohidrato y 54,8 g de acetato de cobalto tetra-

hidrato.

5 El mismo reactor de intercambio de éster usado en el Ejemplo 1, (b) se cargó con 2000 kg de tereftalato de dimetilo, 1.250 kg de etilenglicol y la totalidad de la solución de catalizador anteriormente preparada, y después se elevó la temperatura.

10 Cuando la temperatura del interior del reactor alcanzó 150°C aproximadamente, el metanol comenzó a destilar. En 145 minutos, cuando la temperatura del interior del depósito de reacción alcanzó 220°C, se obtuvieron 820 ml de un destilado. En este momento, se añadió una solución en etilenglicol de fosfato de trimetilo. Después de agitar se añadieron 0,82 kg de trióxido de antimonio y la mezcla se agitó a 240-260°C durante 30 minutos. Después se añadieron 1,4 kg de dióxido de titanio en forma de una suspensión en etilenglicol, y la mezcla se agitó durante unos 5 minutos. La mezcla de reacción resultante tenía una concentración de grupos metilo terminales de 80 eq/10<sup>6</sup> g y la conversión de la reacción de intercambio de éster era del 98,9%.

20 La solución en etilenglicol de fosfato de trimetilo anteriormente citada había sido preparada calentando 1,18 kg de fosfato de trimetilo y 3,5 kg de etilenglicol en atmósfera de nitrógeno a 140°C, a reflujo, durante 5 horas y dejando enfriar después la solución.

19.1.76

El producto de la reacción de intercambio de éster resultante se hizo pasar en estado fundido, en atmósfera de nitrógeno a  $1,5 \text{ kg/cm}^2$  a través de un tamiz filtrante (0,037 mm de abertura del tamiz) con una superficie de filtración de  $1.700 \text{ cm}^2$ , y después fue policondensado del mismo modo del Ejemplo 1, (d) para formar poli(tereftalato de etileno) que tenía las propiedades siguientes.

Concentración de grupos metilo terminales:  $4 \text{ eq/} 10^6 \text{ g}$   
 $[\eta]$  : 0,64  
(Pr) :  $263,0^\circ\text{C}$

Color: Valor L 62,0, valor b 1,0

Se repitió continuamente el mismo procedimiento anterior usando el mismo reactor (como en el Ejemplo 2) para llevar a cabo la reacción de intercambio de éster, filtración y policondensación. Como resultado los valores b de los polímeros obtenidos en las tandas 10<sup>a</sup> y 13<sup>a</sup> aumentaron a 1,3 por término medio (la razón de esto no está clara, pero este fenómeno se observa frecuentemente en tales reacciones continuas). Por tanto, para las tandas 14<sup>a</sup> a 19<sup>a</sup> se usó un catalizador de la reacción de intercambio de éster preparado del modo siguiente.

Se preparó recientemente una solución de 100 g

de acetato de cobalto tetrahidrato en 2,8 kg de etilen glicol, y 1/5 de la solución resultante se añadió a la solución antes citada que contenía acetato de cobalto tetrahidrato y acetato de calcio monohidrato, mezclandolas uniformemente, con agitación. La solución resultante se usó como catalizador de la reacción de intercambio de éster para las tandas 14ª a 19ª.

Como resultado, los valores b de los polímeros obtenidos en las tandas 14ª a 19ª llegaron a ser de 0,9 a 1,0, y el color del polímero de los lotes anteriores volvió a ser conseguido.

Durante las reacciones anteriores no se observó diferencia sustancial en la reacción de intercambio de éster y la reacción de policondensación, entre las tandas 1ª - 9ª y las tandas 14ª - 19ª. El tiempo requerido para filtrar el producto de la reacción de intercambio de éster en la tanda 19ª fué de 11 minutos, y, por consiguiente, no fué necesario cambiar el tamiz filtrante.

#### Ejemplo 7

Del mismo modo del Ejemplo 1, (a), se prepararon 31,4 kg de una solución de catalizador que contenía acetato de calcio monohidrato y acetato de cobalto tetrahidrato, en concentraciones iguales.

Se cargó el mismo reactor de intercambio de éster usado en el Ejemplo 1, (b) con 1.948 kg de terefta-

lato de dimetilo, 79,3 kg de 5-sodiosulfoisofthalato de dimetilo (peso molecular 296,2), 1.250 kg de etilenglicol, la solución de catalizador y 2,24 kg de acetato de sodio trihidrato (peso molecular 136,1) como inhibidor de éster, y se elevó la temperatura.

5

La reacción de intercambio de éster fué llevada a cabo sustancialmente bajo las mismas condiciones descritas en el Ejemplo 1,(b) para formar un producto de la reacción de intercambio de éster que contenía 0,69 kg de ácido fosforoso, 0,82 kg de trióxido de antimonio y 10 kg de dióxido de titanio.

10

El producto de la reacción de intercambio de éster se hizo pasar, en estado fundido, en atmósfera de nitrógeno, a  $1,5 \text{ kg/cm}^2$  a través de un tamiz filtrante (0,049 mm de abertura de tamiz) con una superficie de filtración de  $1.700 \text{ cm}^2$ . El producto filtrado fue policondensado después del mismo modo del Ejemplo 1, (d). El tiempo de policondensación a presión reducida fué de 180 minutos. El poliéster resultante tenía una  $[\eta]$  de 0,48, un Pr de  $258^\circ\text{C}$ , un valor L de 69 y un valor b de 4,9.

15

20

#### Ejemplo comparativo 1

Cuando sólo se usó acetato de calcio como catalizador de la reacción de intercambio de éster:-

25

(a) Se preparó una solución de acetato de calcio en etilenglicol del mismo modo que en el Ejemplo 3,

19.1.76

(a), disolviendo 1,43 kg de acetato de calcio monohidra  
to en 30 kg de etilenglicol. El mismo reactor de inter-  
cambio de éster usado en el Ejemplo 1,(b) se cargó con  
2.000 kg de tereftalato de dimetilo, 1.250 kg de etilen  
5 glicol y la solución de acetato de calcio en etilengli-  
col preparada anteriormente. La temperatura se elevó  
para efectuar la reacción de intercambio de éster.

Cuando la temperatura del interior del reactor  
alcanzó unos 150°C, comenzó a destilar metanol, y en 170  
10 minutos, cuando la temperatura interior alcanzó 225°C,  
se obtuvieron unos 830 ml de metanol destilado. En este  
momento se añadieron a la mezcla de reacción 40,69 kg de  
ácido fosforoso y se agitó la mezcla. Después se añadie  
ron 0,82 kg de trióxido de antimonio y la mezcla se agi  
15 tó durante 30 minutos a 240-260°C. Después se añadieron  
10 kg de dióxido de titanio en forma de suspensión en  
etilenglicol, seguido de agitación de la mezcla durante  
unos 5 minutos. El producto de reacción resultante tenía  
una concentración de grupos metilo terminales de 25 eq/  
20 10<sup>6</sup>, que correspondía a una conversión de la reacción de  
intercambio de éster del 99,7%.

(b) El producto de la reacción de intercambio  
de éster obtenido en (a) se hizo pasar, en estado fundi  
do, en atmósfera de nitrógeno, a 1,5 kg/cm<sup>2</sup>. G a través  
25 de un tamiz filtrante (0,037 mm de abertura de tamiz),

con una superficie de filtración de 1.700 cm<sup>2</sup>.

(c) El producto de la reacción de intercambio de éster filtrado del modo indicado en (b) fué policondensado del mismo modo que en el Ejemplo 1, (d) proporcionando un poliéster que tenía las propiedades siguientes.

Concentración de metilos terminales: 3 eq/10<sup>6</sup> g

$[\eta]$  : 0,64

(Pr) : 261,5°C

10 Contenido de DEG: 1,14% en peso

Pérdida de peso: 14,0% en peso

Color: Valor L 67,0, valor b 6,3

15 Los procedimientos (a) a (c) anteriores fueron repetidos continuamente usando los mismos reactores (como en el Ejemplo 2), para efectuar la reacción de intercambio de éster, filtración y policondensación. El tamiz filtrante (0,037 mm de abertura del tamiz) necesitó un tiempo de filtración de 18 minutos en la 7<sup>a</sup> tanda, y se juzgó, por consiguiente, que no podía soportar más uso.

20 La cantidad del producto filtrado en la 7<sup>a</sup> tanda fué sólo de 10,5 kg por cm<sup>2</sup> de superficie de filtración.

25 Una comparación de los resultados con los obtenidos en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 mostraron que cuando sólo se usa acetato de calcio como catalizador de la

reacción de intercambio de éster, el poliéster resultante sufre una pérdida de peso por calentamiento marcadamente grande (14% en peso) y tiene una estabilidad mala comparado con el caso en que se use un catalizador de la reacción de intercambio de éster compuesto de acetato de calcio y acetato de cobalto, y también tiene un valor b acusadamente grande (6,3) y es, por tanto, fuertemente amarillento. Además, la cantidad del producto de reacción filtrado fué sólo de menos de 10,5 kg por cm<sup>2</sup> de superficie de filtración, aproximadamente, y esto muestra que el tamiz filtrante debe ser cambiado con una frecuencia aproximadamente 3 veces mayor que en el caso de usar el catalizador constituido por la combinación.

15 Ejemplo comparativo 2

Cuando se añadieron por separado una solución de acetato de calcio en etilenglicol y una solución de acetato de cobalto en etilenglicol, al sistema de reacción de intercambio de éster:-

20 (a) del mismo modo que en el Ejemplo 3, se prepararon por separado 31,22 kg de una solución de acetato de calcio monohidrato en etilenglicol y 5,18 kg de una solución de acetato de cobalto tetrahidrato en etilenglicol que tenían las mismas concentraciones que las descritas en el Ejemplo 3, (a).

25

(b) Se colocaron 2.000 kg de tereftalato de dimetilo y 1.250 kg de etilenglicol en el mismo reactor de intercambio de éster usado en el Ejemplo 1, (b), y con agitación, se añadió la solución de acetato de calcio en etilenglicol antes mencionada. Después de la adición se añadió la solución de acetato de cobalto en etilenglicol. Luego se elevó la temperatura y se llevó a cabo la reacción de intercambio de éster. Después, se trató la mezcla de reacción del mismo modo del Ejemplo 1, (b) dando lugar a un producto de reacción de intercambio de éster que tenía una concentración de grupos metilo terminales de  $106 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$  conteniendo 3,69 kg de ácido fosforoso, 0,82 kg de trióxido de antimonio y 10 kg de dióxido de titanio.

(c) El producto de la reacción de intercambio de éster se hizo pasar en estado fundido, en atmósfera de nitrógeno, a  $1,5 \text{ kg}/\text{cm}^2 \text{ .G.}$ , a través de un tamiz filtrante (0,037 mm de abertura de malla) con una superficie de filtración de  $1.700 \text{ cm}^2$ .

(d) El producto de la reacción de intercambio de éster obtenido en (c) se policondensó del mismo modo que en el Ejemplo 1, (d) dando lugar a un poliéster que tenía las propiedades siguientes.

Concentración de grupos metilo terminales:  $5 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$   
 $[\eta]$  : 0,64

Pr: 262,5°C

Color: Valor L 68,3, valor b 3,5

Los procedimientos (a) a (d) fueron repetidos continuamente usando los mismos reactores (del Ejemplo 2) para llevar a cabo la reacción de intercambio de éster, filtración y reacción de policondensación. El tiempo re-  
5 querido para filtrar a través de un tamiz filtrante (0,037 mm de abertura de tamiz) fué de 16 minutos en la tanda 5ª, y se juzgó que el tamiz filtrante no se podía usar  
10 más. La cantidad del producto de reacción filtrado en la 5ª tanda fué sólo de 7,6 kg/cm<sup>2</sup> de superficie de fil-  
tración.

Los resultados demuestran que la reducción en el número de cambios de filtro no puede ser conseguida  
15 simplemente añadiendo a la mezcla de la reacción de intercambio de éster acetato de calcio y acetato de cobalto en forma de soluciones en etilenglicol preparadas por separado, sino que es necesario usar una solución unifor-  
20 me de acetato de calcio y acetato de cobalto disueltos en etilenglicol, como catalizador de la reacción de intercambio de éster. Puede apreciarse además comparando los resultados anteriores con los obtenidos en el Ejem-  
plo comparativo 1 en que sólo se usó acetato de calcio como el catalizador de la reacción de intercam-  
25 bio de éster, que cuando se añadió acetato de cobalto a la mezcla

de la reacción de intercambio de éster separado del acetato de calcio, el tamiz filtrante tenía que ser cambiado más frecuentemente que en el caso de usar sólo acetato de calcio como catalizador de la reacción de intercambio de éster.

5

### Ejemplo comparativo 3

Cuando se usa acetato de calcio solo como catalizador de la reacción de intercambio de éster y después del final de la reacción de intercambio de éster se añade acetato de cobalto:-

10

La reacción de intercambio de éster fué llevada a cabo bajo las mismas condiciones que las del Ejemplo comparativo 1, (a). Cuando se obtuvieron 830 ml de destilado, se añadió una solución de 0,18 kg de acetato de cobalto tetrahidrato en 5 kg de etilenglicol. La mezcla se agitó durante 5 minutos y después se trató del mismo modo que en el Ejemplo comparativo 1 dando lugar a un producto de la reacción de intercambio de éster que contenía 0,69 kg de ácido fosforoso, 0,82 kg de trióxido de antimonio y 10 kg de dióxido de titanio.

15

20

El producto de reacción se filtró y policondensó del mismo modo que en el Ejemplo comparativo 1, (b) y (c) para formar un poliéster.

25

Los procedimientos anteriores fueron repetidos continuamente usando los mismos reactores (del Ejemplo 1), para llevar a cabo la reacción de intercambio de

19.1.76

éster, la filtración y la policondensación. El tiempo de filtración en la 4ª tanda fué de 16 minutos sobre un tamiz filtrante (0,037 mm de abertura del tamiz) con una superficie de filtración de 1.700 cm<sup>2</sup>, y se juzgó que el tamiz filtrante no podía usarse más.

5

Los polímeros obtenidos en las cuatro tandas tenían un valor b de 3,5, 3,5, 3,6 y 3,5, respectivamente, y exhibían, por tanto, un buen color. De esto, puede apreciarse que el acetato de cobalto es eficaz para comunicar un buen color al polímero resultante. Sin embargo, como queda claro de los resultados anteriores, a menos que se añada el acetato de cobalto como una solución uniforme de éste y acetato de calcio en etilenglicol, simplemente mejora el color del polímero y no se obtiene como resultado la mejora de la condición de filtración.

10

15

Cuando se añade un compuesto fosforado al producto de la reacción de intercambio de éster para inactivar el acetato de calcio como catalizador de la reacción de intercambio de éster, y después se añade acetato de cobalto al producto de la reacción de intercambio de éster, el color del poliéster resultante puede ser mejorado, pero la capacidad de filtración del producto de la reacción de intercambio de éster no puede ser mejorada y llega a ser bastante inferior a la del producto de

20

25

la reacción de intercambio de éster obtenido usando sólo acetato de calcio como catalizador.

5 Con objeto de facilitar el entendimiento de los Ejemplos 1 a 3 y 5 a 7 y los Ejemplos comparativos 1 a 3, las condiciones que deben apreciarse en los ejemplos experimentales y las diferencias en las propiedades de los poliésteres resultantes se muestran en las Tablas 2 y 3 que figuran seguidamente.

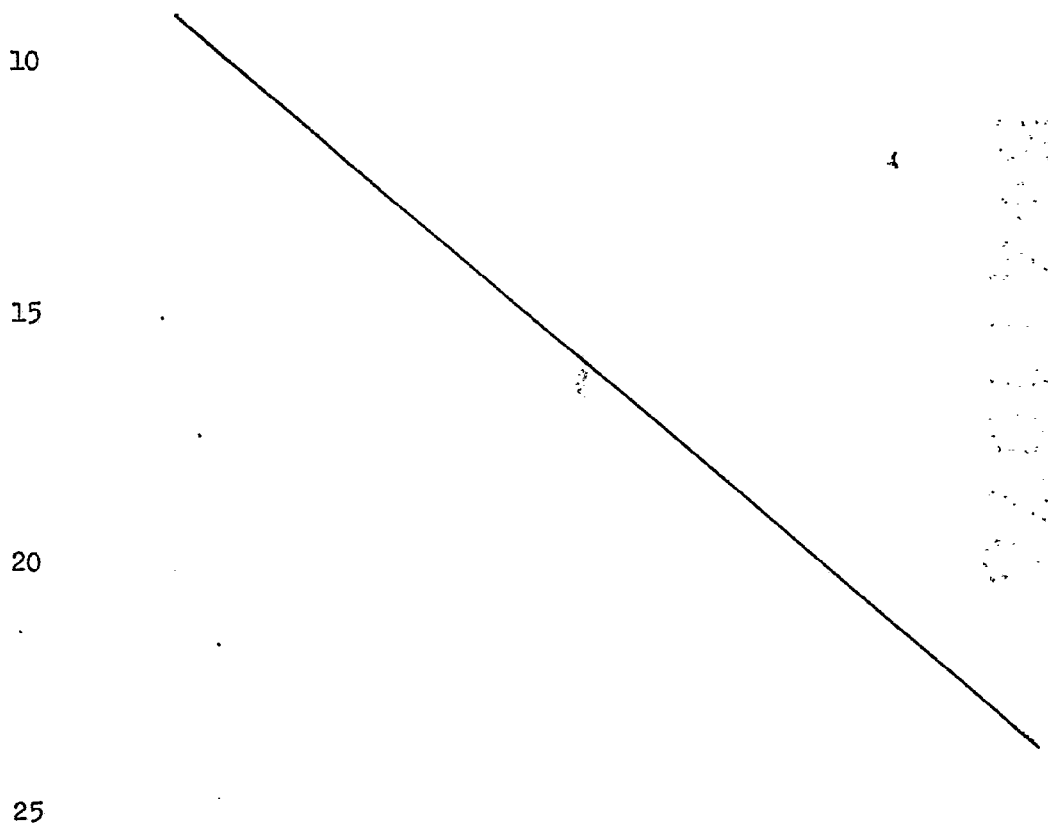


Tabla 2

Operación No.	Catalizador	Adición del compuesto fosforado		Filtración del producto de la reacción de intercambio de éster		
		Tipo y cantidad	Tiempo de adición (cuando la conversión de la reacción de intercambio de éster alcanzar los valores siguientes)	Tamaño del filtro (apertura del tamiz) (mm)	Tiempo de filtración (minutos)	Cantidad del producto filtrado hasta que el filtro llegó a ser inútil (kg por cm <sup>2</sup> de superficie de filtración)
Ejemplo 1	Una solución de 1,22 kg de $\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0,18 kg de $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 30 kg de etilenglicol, preparada homogeneizando a temperatura ambiente durante 45 minutos y agitando después la mezcla a 80°C durante 2 horas. Contenido de agua 1,05% en peso.	0,69 kg de ácido fosforoso	98,6%	0,037	aprox. 5	-
Ejemplo 2	id.	id	-	id	aprox. 5-15	30,5

Tabla 2

Operación No.	Catalizador	Ad Tipo y cantidad
Ejemplo 1	Una solución de 1,22 kg de $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0,18 kg de $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 30 Kg de etilenglicol, preparada homogeneizando a temperatura ambiente durante 45 minutos y agitando después la mezcla a 80°C durante 2 horas. Contenido de agua 1,05% en peso	0,69 kg ácido f foroso
Ejemplo 2	id.	id

Tabla 2

Adición del compuesto fosforado		Filtración del producto de la reacción de intercambio de éster		
Tipo y cantidad	Tiempo de adición (cuando la conversión de la reacción de intercambio de éster alcanzó los valores siguientes)	Tamaño del filtro (apertura del tamiz) (mm)	Tiempo de filtración (minutos)	Cantidad del producto filtrado hasta que el filtro llegó a ser inútil (kg por cm <sup>2</sup> de superficie de filtración)
(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .HO en 30 Kg de glicerol calentado a 45 minutos y 80°C durante 05% en peso	0,69 kg de ácido fosforoso	0,037	aprox. 5	-
id	-	id	aprox. 5-15	30,5

(Continúa)

Tabla 2  
(Continuación)

Ejemplo 3	Una solución (a) de 1,22 kg de $\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 30 kg de etilenglicol preparada por homofenización durante 45 minutos a temperatura ambiente, y agitando la mezcla a 40°C durante 3 horas, y una solución (b) de 0,18 kg de $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 5 kg de etilenglicol. La solución (b) se añadió a la solución (a) y se agitó durante unos 10 minutos a temperatura ambiente. Contenido de agua 0,90% en peso.	0,82 kg de ácido fórfico	98,9%	0,018	aprox. 5	-
Ejemplo 5	La misma solución usada en el Ejemplo 1 excepto que su contenido de agua era de 1,20% en peso; preparada del mismo modo	1,18 kg de fosfato de trimetilo	98,6%	0,037	aprox. 5	-
Ejemplo 6	Una solución de 1,22 kg de $\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 54,8 g de $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 30 kg de etilenglicol, preparada del mismo modo que en el Ejemplo 1.	1,18 kg de fosfato de trimetilo en solución en etilenglicol	98,9%	0,037%	aprox. 5	Superior a 27,5
Ejemplo 7	El mismo del Ejemplo 1	0,69 kg de ácido fosforoso.	-	0,048	aprox. 5	-

Tabla 2  
(Continuación)

Ejemplo 3	Una solución (a) de 1,22 kg de $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 30 kg de etilenglicol preparada por homogeneización durante 45 minutos a temperatura ambiente, y agitando la mezcla a 40°C durante 3 horas, y una solución (b) de 0,18 kg de $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 5 kg de etilenglicol. La solución (b) se añadió a la solución (a) y se agitó durante unos 10 minutos a temperatura ambiente. Contenido de agua 0,90% en peso.	0,82 ácid fóri
Ejemplo 5	La misma solución usada en el Ejemplo 1 excepto que su contenido de agua era de 1,20% en peso; preparada del mismo modo	1,18 fosfa trime
Ejemplo 6	Una solución de 1,22 kg de $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 54,8 g de $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 30 kg de etilenglicol, preparada del mismo modo que en el Ejemplo 1.	1,18 fato tilo de so en et col
Ejemplo 7	El mismo del Ejemplo 1	0,69 do fo

Tabla 2  
(continuación)

etilenglicol durante 3 horas, de etilenglicol solución minutos a 10 de agua	0,82 kg de ácido fosfórico	98,9%	0,048	aprox. 5	-
Ejemplo 1 en el mismo modo	1,18 kg de fosfato de trimetilo	98,6%	0,037	aprox. 5	-
30 kg de $(\text{COCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en el mismo modo	1,18 kg de fosfato de trimetilo en forma de solución en etilenglicol	98,9%	0,037%	aprox. 5	Superior a 27,5
	0,69 kg de ácido fosforoso.	-	0,048	aprox. 5	-

Tabla 2  
(Continuación)

Ejemplo Comparativo 1	Una solución de 1,43 kg de $\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 30 kg de etilenglicol, preparada por homogeneización a temperatura ambiente durante 45 minutos y agitando la mezcla a 40°C durante 3 horas	0,69 kg de ácido fosforoso	99,7%	0,037	aprox. 6-18	inferior a 10,5
Ejemplo Comparativo 2	La misma solución de $\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la solución de $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ preparadas en el Ejemplo 3. Estas soluciones fueron añadidas por separado a la mezcla de la reacción de intercambio de éster	0,69 kg de ácido fosforoso	-	0,037	aprox. 7-16	inferior a 7,6
Ejemplo Comparativo 3	La misma solución de $\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la solución de $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ preparadas en el Ejemplo 3. La primera fue añadida al sistema de la reacción de intercambio de éster antes del comienzo de la reacción de intercambio de éster, y la última se añadió al producto de la reacción de intercambio de éster después de añadir el compuesto fosforado	0,69 kg de ácido fosforoso	-	0,037	aprox. 7-16	inferior a 6

Tabla 2  
(Continuación)

Ejemplo Comparativo 1	Una solución de 1,43 kg de $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 30 kg de etilenglicol, preparada por homogeneización a temperatura ambiente durante 45 minutos y agitando la mezcla a 40°C durante 3 horas	0,69 kg de ácido fos- foroso
Ejemplo Comparativo 2	La misma solución de $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la solución de $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ preparadas en el Ejemplo 3. Estas soluciones fueron añadidas por separado a la mezcla de la reacción de intercambio de éster	0,69 kg de ácido fos- foroso
Ejemplo Comparativo 3	La misma solución de $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la solución de $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ preparadas en el Ejemplo 3. La primera fue añadida al sistema de la reacción de intercambio de éster antes del comienzo de la reacción de intercambio de éster, y la última se añadió al producto de la reacción de intercambio de éster después de añadir el compuesto fosforado	0,69 kg de ácido fos- foroso

Tabla 2  
(Continuación)

$\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ preparada por ho ambiente duran mezcla a 40°C	0,69 kg de ácido fos- foroso	99,7%	0,037	aprox. 6-18	inferior a 10,5
$\text{H}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la preparadas en res, fueron aña- da de la reac-	0,69 kg de ácido fos- foroso	-	0,037	aprox. 7-16	inferior a 7,6
$\text{H}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la preparadas en é añadida al sis rcambio de éster acción de inter- a se añadió al intercambio de compuesto fosfo	0,69 kg de ácido fós- foroso	-	0,037	aprox. 7-16	inferior a 6

Tabla 3

	Propiedades de				los poliésteres			
	$[\text{CH}_3]$ (equivalentes/ $10^6$ g polímero)	$[\eta]$	Pr (°C)	Contenido de diétilglicol. (% en peso so- bre el polímero)	Pérdida de peso (% en peso so- bre el polímero)	Color	L	b
Ejemplo 1	5	0,64	262,5	0,75	8,3		68,5	+3,5
Ejemplo 2	-	0,61-0,62	-	-	-		-	-
Ejemplo 3	5	0,63	262,4	0,77	8,0		67,9	+3,8
Ejemplo 5	5	0,61	262,0	0,81	-		68,2	+3,9
Ejemplo 6	4	0,64	263,0	-	-		62,0	+1,0
Ejemplo 7	-	0,48	258,0	-	-		69,0	+4,9
Ejemplo com- parativo 1	3	0,64	261,5	1,14	14,0		67,0	+6,3
" 2	5	0,64	262,5	-	-		68,3	+3,5
" 3	-	-	-	-	-		-	+3,5 - + 3,6

Tabla 3

	Propiedades de			los p
	$[\text{CH}_3]$ (equivalentes/ $10^6$ g polímero)	$[\eta]$	Pr (°C)	
Ejemplo 1	5	0,64	262,5	0,
Ejemplo 2	-	0,61-0,62	-	-
Ejemplo 3	5	0,63	262,4	0,
Ejemplo 5	5	0,61	262,0	0,
Ejemplo 6	4	0,64	263,0	-
Ejemplo 7	-	0,48	258,0	-
Ejemplo com parativo 1	3	0,64	261,5	1,
" 2	5	0,64	262,5	-
" 3	-	-	-	-

Tabla 3

Propiedades de		los poliésteres			
Pr (°C)	Contenido de dietilenglicol. (% en peso so- bre el polímero)	Pérdida de peso (% en peso so- bre el polímero)	Color		
			L	b	
262,5	0,75	8,3	68,5	+3,5	
52 -	-	-	-	-	
262,4	0,77	8,0	67,9	+3,8	
262,0	0,81	-	68,2	+3,9	
263,0	-	-	62,0	+1,0	
258,0	-	-	69,0	+4,9	
261,5	1,14	14,0	67,0	+6,3	
262,5	-	-	68,3	+3,5	
-	-	-	-	+3,5 - + 3,6	

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Japón, con fecha 18 de Diciembre de 1975, bajo el Nº 150128/75, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento de preparación de un poliéster, que comprende hacer reaccionar un éster de dialcohol inferior de un ácido carboxílico difuncional del cual 90 moles % por lo menos está constituido por ácido tereftálico, con un polimetilenglicol que contiene de 2 a 10 átomos de carbono, del cual 90 moles % por lo menos está constituido por etilenglicol, en presencia de un catalizador de reacción de intercambio de éster, para formar un producto de reacción de intercambio de éster, y policondensarle después en presencia de un catalizador de policondensación, en donde se usa como el catalizador de la reacción de intercambio de éster una solución sustancialmente uniforme en etilenglicol de (A) 20 a 150 milimoles %, basado en dicho éster de dialcohol -

19.1.76

- 61 -

inferior del ácido carboxílico difuncional, de acetato de calcio, y (B) 2 a 25 milimoles %, basado en dicho éster de dialcoholo inferior, de acetato de cobalto.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el éster de dialcoholo inferior del ácido carboxílico difuncional consiste esencialmente en tereftalato de dimetilo.

10 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el glicol polimetilénico consiste esencialmente en etilenglicol.

15 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que se usa como el catalizador de la reacción de intercambio de éster una solución sustancialmente uniforme en etilenglicol de (A) 30 a 100 milimoles %, basado en dicho éster de dialcoholo inferior, de acetato de calcio, y (B) 3 a 20 milimoles %, basado en dicho éster de dialcoholo inferior, de acetato de cobalto.

20 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el sistema de la reacción de intercambio de éster contiene de 0,03 a 0,2% en peso de agua.

25 6ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el sistema de la reacción de intercambio de éster contiene de 0,04 a 0,15% en peso de

agua.

5 7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, en el que se añade al sistema de la reacción de intercambio de éster, por lo menos un compuesto fosforado seleccionado entre el grupo que consta de ácido fosforoso, ácido fosfórico y ésteres de alcohol inferior, ésteres fenílicos y ésteres de polimetilenglicoles de C<sub>2-10</sub> de estos ácidos, una vez ha tenido lugar la reacción de intercambio de éster en un grado de 98% del teórico, por lo menos, pero antes de que  
10 la reacción sea sustancialmente completa.

15 8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, en el que el compuesto fosforado se selecciona entre el grupo que consta de ácido fosforoso, ácido fosfórico, y ésteres metílicos y ésteres de etilenglicol de estos ácidos.

20 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, en el que el catalizador de policondensación se añade al producto de la reacción de intercambio de éster mientras el producto de la reacción de intercambio de éster permanece todavía en un reactor para la reacción de intercambio de éster, y la mezcla se agita durante 10 minutos al menos, a una temperatura de 220 a 275°C.

25 10<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, en el que el producto de la

reacción de intercambio de éster se filtra a través de un filtro que tiene una dimensión de abertura del tamiz comprendida entre 0,074 mm y 0,016 mm, y después el producto de la reacción de intercambio de éster filtrado, se policondensa en presencia de un catalizador de policondensación.

11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el catalizador de policondensación se añade al producto de la reacción de intercambio de éster, y después se añade un compuesto fosforado.

12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que el catalizador de policondensación es un compuesto de antimonio, germanio o titanio.

13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que el catalizador de policondensación es trióxido de antimonio.

14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en el que se añade dióxido de titanio al sistema de la reacción de intercambio de éster como deslustrante.

15ª.- Un procedimiento de preparación de un poliéster.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que

antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 5 ABR. 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

10

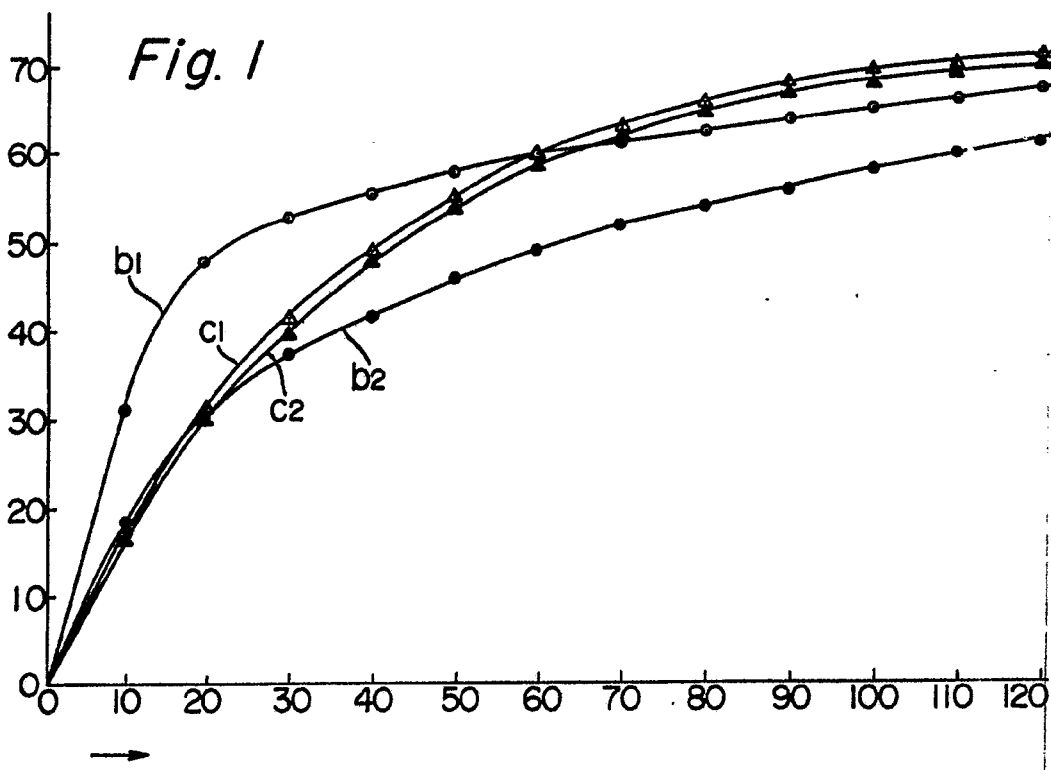
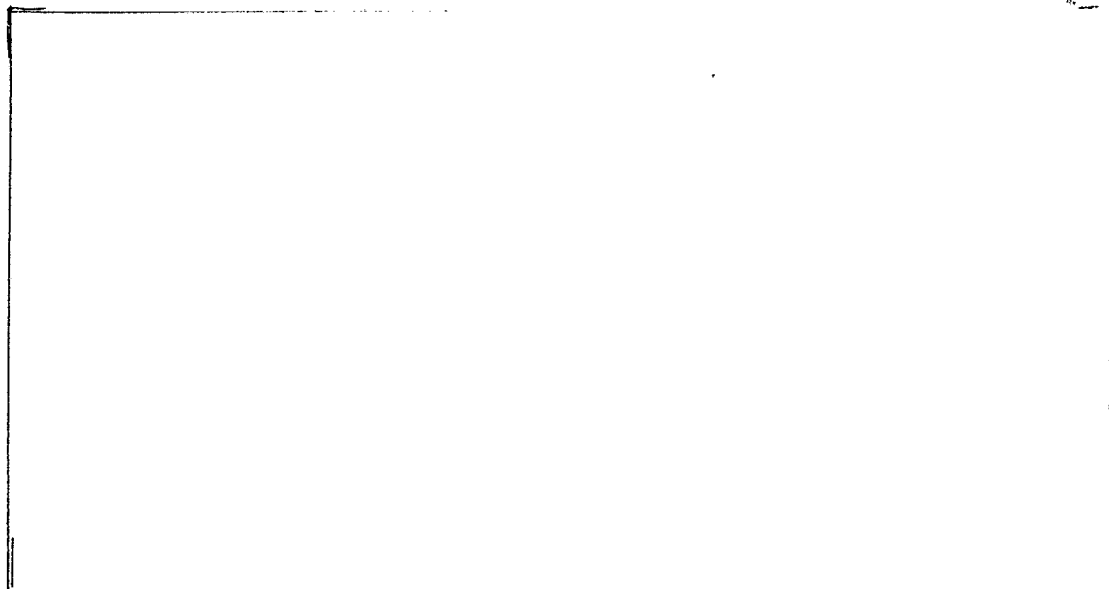
15

20

25

19.1.76

MNM



Fernando de Elia  
Por Poder