

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A1
	21	457.040	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21-2-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.374

Docket No.  
a-5608

30 PRIORIDADES:	22 FECHA	32 PAIS
31 NUMERO		
669.422	22-3-76	E.U.A.,

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8G	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO CONTINUO MEJORADO PARA PREPARAR UN OLIGOMERO DE POLIESTER"

71 SOLICITANTE (S)
FIBER INDUSTRIES, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Post Office Box 10038, Charlotte, North Carolina, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Raymond William Rupp y Charles Edward Stires

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

20 JUL. 1978

1           Esta invención se refiere a un procedimiento pa-  
ra preparar un poliéster y más específicamente a un proce-  
dimiento directo de esterificación para preparar el oligó-  
mero de tereftalato polietilénico con bajo contenido de gli-  
5   col dietilénico y un bajo contenido de grupos terminales --  
carboxílicos.

          Se describe la esterificación directa de los áci-  
dos bicarboxílicos de elevada fusión en la Patente estado-  
unidense Número 3.050.533. La preparación del polímero po-  
10   liéster mediante la esterificación directa es un proceso  
de dos fases que emplea una operación de esterificación se-  
guida de una operación de polimerización. Cualquier impu-  
reza encontrada en el oligómero producida en la operación  
de polimerización por lo tanto, se lleva hacia adelante en  
15   la reacción en grados variables al producto final poliméri-  
co producido en la operación de polimerización. La esteri-  
ficación directa de los ácidos bicarboxílicos de elevada  
fusión con los glicoles aún cuando es un proceso operable  
comercialmente tiene ciertas deficiencias debido a la nece-  
20   sidad de elevadas temperaturas de esterificación y largos  
períodos de tiempo de reacción para la esterificación, re-  
sultando tales condiciones un ambiente favorable para la  
producción de productos secundarios no deseados tal como  
los diglicoles. Se conoce que la presencia de cantidades  
25   menores de impurezas tal como los diglicoles pueden abatir  
notablemente los puntos de fusión del polímero poliéster  
considerándose los puntos de fusión elevados una caracte-  
rística importante para el tratamiento a elevadas tempera-  
turas tal como ocurre en la extrusión de materiales fila-  
30   mentosos poliésteres. Sin embargo, el intento para reducir

1 el contenido de diglicol en el oligómero poliéster puede  
dar por resultado un incremento no deseado en el contenido  
de grupos terminales carboxilo. Un elevado contenido de  
grupos terminales carboxilo en el oligómero poliéster inhi-  
5 birá y aún evitará la polimerización del oligómero. Más  
aún, un elevado contenido de grupos terminales carboxilo  
en el oligómero dará por resultado un producto final polimé-  
rico que también tenga un elevado contenido de grupos ter-  
minales carboxilo. Para ciertas aplicaciones, tal como el  
10 empleo de material filamentosos poliéster, mostrará una re-  
tención superior bajo condiciones de operación a elevada  
temperatura si la concentración del grupo carboxilo libre  
del poliéster que comprende al material filamentosos se re-  
duce hasta alrededor de 20 a 15 o menos equivalentes por  
15 cada millón de gramos.

Se han desarrollado varios procedimientos para  
la reducción del contenido de glicol dietilénico en los  
procedimientos de esterificación directa para la prepara-  
ción del tereftalato polietilénico. Representativos de te-  
20 les procedimientos de esterificación directa del tereftala-  
to polietilénico y de bajo contenido de glicol dietilénico  
es la patente Estadounidense Número 3.644.438. Aún cuando  
el procedimiento patentado que utiliza relaciones molares  
del ácido tereftálico respecto al glicol dietilénico (1:1,1  
25 hasta 1:1,5) y la esterificación de dos etapas realmente  
reduce el contenido de glicol dietilénico al mínimo de los  
grupos terminales carboxilo en el oligómero. Correspondien-  
temente, la Patente Estadounidense Número 3.497.473 también  
describe un procedimiento para la reducción de ésteres de  
30 éter llevando a cabo un procedimiento de esterificación di-

1 recta a presiones atmosféricas en una mezcla prepolimérica  
solvente. En el procedimiento continuo de la Patente Esta-  
dounidense Número 3.497.473, la necesidad de una mezcla --  
prepolimérica solvente requiere la recirculación del oligó-  
5 mero producido en la reacción de esterificación de manera  
que puedan agregarse a la misma el glicol etilénico y el  
ácido tereftálico antes de cargar la mezcla resultante de  
regreso en la mezcla de esterificación. Se sabe que dicha  
recirculación del oligómero dá por resultado un incremento  
10 en el contenido de grupos terminales carboxilo del polímero  
y del producto.

Por lo tanto, es un objeto del invento proporcio-  
nar un procedimiento de esterificación directa para prepa-  
rar oligómeros poliéster en que se obtiene una reducción  
15 equilibrada del contenido del glicol dialquilénico y del  
contenido de grupos terminales carboxílicos.

Es otro objeto de la presente invención proporcio-  
nar un procedimiento de esterificación directa continuo pa-  
ra preparar un polimérico poliéster a partir de un oligóme-  
20 ro poliéster con una reducción equilibrada del contenido  
de glicol dialquilénico y del contenido de grupos termina-  
les carboxilo.

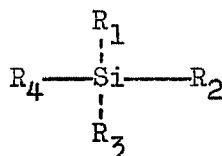
Aún otro objeto de esta invención es él de propor-  
cionar un procedimiento de esterificación directa para pre-  
25 parar oligómeros poliéster en que se reduce el tiempo de  
esterificación.

Estos y otros objetos de la invención se harán --  
evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

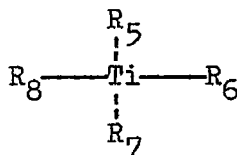
De acuerdo con esta invención, se ha descubierto  
30 ahora que puede prepararse un oligómero poliéster con bajo

1 contenido de glicol dialquilénico y bajo contenido de grupos terminales carboxilo en un procedimiento de esterificación directo continuo de dos etapas mediante la operación de un esterificador primario a presiones substancialmente  
5 atmosféricas empleando una relación molar del glicol respecto al ácido de desde 1,0 hasta 1,2 moles de glicol por mol del ácido y en seguida agregar glicol alquilénico o carbonato alquilénico adicional al esterificador secundario operado a presiones atmosféricas o subatmosféricas para --  
10 completar la reacción de esterificación. Más específicamente, se agrega suficiente glicol alquilénico o carbonato alquilénico para permitir que continúe la reacción de esterificación hasta un punto en que el contenido de grupos terminales carboxilo del oligómero sea menor que el contenido  
15 hidróxilo. Deberá comprenderse que, aún cuando la operación del esterificador primario se pretende para la presente invención a presiones atmosféricas, pueden dársele acomodo a ligeras reducciones o incrementos de las presiones en el esterificador primario. Bastante sorprendentemente,  
20 el procedimiento reduce el tiempo de esterificación e incrementa correspondientemente el volumen de la producción. Preferentemente se emplea un catalizador de esterificación en el catalizador primario. Los catalizadores que han sido encontrados ser especialmente adecuados para los objetos  
25 de la presente invención son catalizadores de trióxido de antimonio, del óxido de antimonio glicol y titanatos orgánicos. Los catalizadores de titanato orgánico que han sido encontrados ser especialmente adecuados para los efectos de la presente invención son los productos catalíticos del  
30 procedimiento de hacer reaccionar un primer compuesto de la

1 fórmula



5 con el segundo compuesto de la fórmula



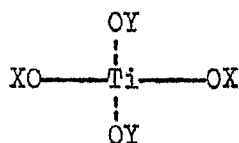
en que:

- 10 1.- se seleccionan  $R_3$  y  $R_4$  del grupo que consiste de cloro e hidroxí;
- 2.- Los substituyentes restantes se seleccionan del grupo que consiste de alquilo con uno hasta alrededor de 18 átomos de carbono, acilo con 1 hasta alrededor de 18 átomos de carbono, alcoxi con 1 hasta alrededor de 18 átomos de carbono, arilo con 6 hasta alrededor de 18 átomos de carbono, ariloxi con 6 hasta alrededor de 18 átomos de carbono e hidrógeno, siempre y cuando menos una de  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  no sea hidrógeno; y
- 15 20 3.- Se hacen reaccionar en dicha reacción desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 20 moles de dicho compuesto segundo por mol de dicho primer compuesto durante alrededor de 1,0 hasta alrededor de 6,0 horas.
- 25

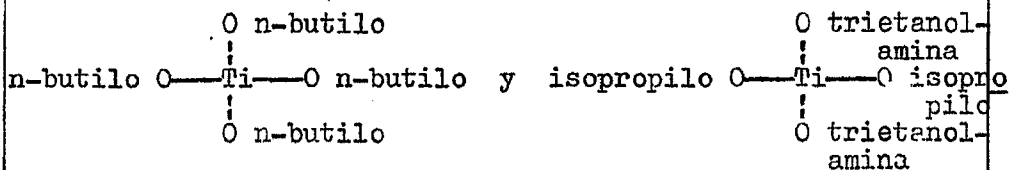
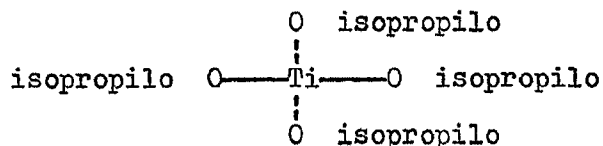
La síntesis de estos compuestos catalíticos se pone de manifiesto en la Patente Estadounidense Número -- 3.758.535.

30 Una segunda clase de catalizadores que han encon-

1 trado ser especialmente adecuados para los objetos de la pre  
 presente invención son los compuestos de la fórmula



5 en que X e Y se seleccionan independientemente del grupo que  
 consiste de isopropilo, n-butilo y trietanolamina, siendo  
 los compuestos preferentes en esta categoría



15 se comprenderá que el procedimiento de esta invención es com  
 patible con y producirá una mejora respecto a los reactivos  
 supresores de éteres dialquílicos empleados comúnmente en  
 reacciones de esterificación directa. Típicos de tales re-  
 20 activos son aquéllos descritos en la Patente Británica Nú-  
 mero 777.628; la Patente Británica Número 782.036; la Paten-  
 te Británica Número 835.442; y la Patente Estadounidense --  
 Número 3.325.454. El reactivo de mayor preferencia para los  
 objetos de la presente invención es la colina.

25 Puede obtenerse una mejor comprensión del procedi-  
 miento de polimerización de dos etapas de la presente inven-  
 ción haciendo referencia al dibujo. El dibujo tipifica la  
 presente invención al ilustrar una representación esquemática  
 de un procedimiento continuo para producir poliésteres  
 30 mediante el método de esterificación directa. Se describe

1 el dibujo con referencia a la producción de tereftalato poli-  
lietilénico, comprendiéndose, desde luego, que se pretenden  
otros reactivos de ácido bicarboxílico y dioles al descri-  
birse la invención con mayor detalle a continuación en ésta.

5 Los reactivos del ácido bicarboxílico y del gli-  
col se dosifican continuamente en una mezcladora 1 a través  
de sus entradas 2 y 3 respectivamente. El glicol se agre-  
ga corriente abajo de la entrada del ácido particulado, co-  
mo en el caso del ácido terftálico y el glicol etilénico  
10 para evitar la formación de grandes aglomerados que pudie-  
ran obturar la línea de descarga y disminuir la reacción de  
esterificación, interrumpiendo de esa manera el procedimien-  
to continuo. La mezcladora 1 puede ser de cualquier tipo  
adecuado capaz de formar una pasta bombeable del glicol y  
15 el biácido. Para el objeto de ilustración, se ilustra un  
recipiente orientado longitudinalmente que por ejemplo, pue-  
de ser del tipo de un agitador de aletas o de gusano esca-  
lonado. La pasta, debido a su elevada viscosidad se trans-  
porta positivamente con una bomba 5 a través del conducto  
20 4 hasta un esterificador primario 6 por encima del nivel  
del líquido 7. Considerando el esterificador primario con  
mayor detalle, resulta evidente un reactor semi-dividido  
con dispositivos reflectores 8, 9 y 10 formando zonas de  
reacción superior e inferior, 11 y 12. Se retira continua-  
25 mente el monómero a través de una línea 13. Un agitador  
14 funciona para disolver rápidamente la pasta de entrada  
en el monómero líquido así como auxiliando la reacción de  
esterificación al causar físicamente una transferencia tér-  
mica y una interacción molecular adecuadas. Aún cuando el  
30 esterificador primario no necesita estar dividido, preferen-

1 temente contiene dos o más semi-divisiones, es decir, de  
2 a 6 compartimentos separados por reflectores adecuados  
para evitar el paso excesivo del ácido bicarboxílico parti-  
culado no disuelto o ya sea en estado de polimerización del  
5 proceso integrado o cuando se emplee en el esterificador  
secundario. En ciertas modalidades de la invención se pre-  
fiere el diseño de compartimentos debido a ciertos resul-  
tados ventajosos logrados a partir del patrón de flujo for-  
mado con ese diseño. Se opera el esterificador primario  
10 a la presión atmosférica. Se separa el agua a través de  
una columna de destilación 15, en que se condensa y se en-  
juaga el glicol al fluir de regreso al esterificador. Por  
lo tanto, la etapa del proceso de esterificación primaria,  
que puede ser de un diseño de etapas sub-múltiples, es de-  
15 cir, del tipo esencialmente de autocompensación con rela-  
ción al glicol. Si ésto no fuera así, tendría que suminis-  
trarse un gran exceso molar del glicol al reactor para al-  
canzar un grado aceptable de esterificación. Para objetos  
prácticos resulta casi imposible lograr una esterificación  
20 mayor del 95%, es decir, esterificar más del 95% de los --  
grupos carboxílicos inicialmente presentes debido a la re-  
tención del agua dentro del sistema. Se ha encontrado que  
es elevadamente deseable asegurarse que se cargue esencial-  
mente el 100% del efluente reaccionado con ácido bicarboxí-  
25 lico que corresponde a cuando menos una esterificación del  
50% a la etapa de policondensación. Las ventajas en el pro-  
ducto y en el proceso, particularmente en relación a una  
baja formación de éter, a un rápido desarrollo del peso mo-  
lecular así como uniformidad del producto polimérico resul-  
30 tan evidentes cuando se producen en ellos un efluente libre

1 del biácido sin reaccionar en esta etapa del procedimiento  
total. Con este fin, se pasa el producto intermedio del  
esterificador primario hasta un esterificador secundario  
16 que opera a una presión igual o menor que la del primer  
5 esterificador. Como resultado se logran beneficios que re-  
gulan el proceso debido a una disminución gradual de la --  
presión. Puede mantenerse la temperatura en el recipiente  
16 a una temperatura aproximadamente igual a la empleada  
en el esterificador primario puesto que el objeto sobresa-  
10 liente de la segunda etapa es la adición del glicol etilé-  
nico o carbonato etilénico que lleve a un incremento ulte-  
rior del porcentaje de esterificación. No se requiere la  
aplicación del esterificador secundario puesto que la pre-  
sión menor relativa dentro del mismo causa la emanación de  
15 vapores, especialmente del glicol dando origen a una agita-  
ción suficiente en el líquido. Puesto que el objetivo es  
el de completar la esterificación dentro del mismo se agre-  
ga glicol adicional al esterificador secundario a través  
de la línea 16a.

20 En seguida, se carga a través del conducto 17 el  
producto de la esterificación como se describe con mayor de-  
talle a continuación en ésta, a la fase de policondensación  
del procedimiento continuo en donde se puede emplear un só-  
lo polimerizador o como actualmente se recomienda y se pre-  
25 fiere, un polimerizador de etapa múltiple o primer polime-  
rizador de una sólo etapa 18 puede construirse con una mul-  
tiplicidad de cámaras 19 conectadas por medio de una multi-  
plicidad de conductos 20 dispuestos con sus entradas lige-  
ramente por encima del líquido en el compartimento superior  
30 o primero, (es decir, podría emplearse una serie de reci-

1 pientes separados con una tubería adecuada), y sus salidas  
estando dispuestas éstas por debajo del nivel del líquido  
del siguiente compartimento, es decir, si se desea un ter-  
cer compartimento se elevaría una segunda serie de tubos  
5 de transferencia desde por abajo del nivel del líquido del  
tercer compartimento hacia arriba hasta un espacio de vapor  
21 estando dispuestos comparablemente respecto a la serie  
superior de los tubos de transferencia 20 del producto de  
polimerizador de baja polimerización sale con un derrame  
10 por medio de gravedad a través de una salida 41. Puede re-  
gularse el nivel del líquido por la localización del derra-  
me. El régimen y el grado de polimerización dentro del po-  
limerizador de baja polimerización puede mantenerse cons-  
tante según se desee regulando convenientemente el inventa-  
15 rio y el régimen de carga así como los diferenciales de tem-  
peratura y de presión a través del sistema para permitir un  
tiempo de permanencia suficiente para la producción del po-  
límico de bajo peso molecular de las características desea-  
das dentro de la fracción líquida del sistema. Se trans-  
20 fiere el producto del polimerizador de baja polimerización  
hasta un segundo polimerizador 23 a través de un conducto  
22. En la modalidad ilustrativa, se muestra un sólo poli-  
merizador de elevada polimerización siendo una de las ven-  
tajas del proceso de esta invención el uso de un sólo reci-  
25 piente en que el producto intermedio como se definirá con  
mayor detalle a continuación en ésta del polimerizador de  
baja polimerización, es decir uno con una viscosidad intrín-  
seca de alrededor de 0,2, se convierte en un producto for-  
mador de fibras de elevado peso molecular. El polimeriza-  
30 dor de elevada polimerización es preferentemente un reci-

1 piente de forma cilíndrica, longitudinalmente en alineación  
con la entrada 32 en un extremo y una flecha giratoria 25,  
que coincide con el eje longitudinal portando una multipli-  
5 cidad de piezas perforadas 26 y adyacente a la descarga del  
producto de carga por gravedad 33 hay una espiral hacia ade-  
lante 24. El glicol desfogado de la policondensación sale  
a través de una salida 34 en la parte superior del reactor.  
Un extractor de gusano en forma de embudo 27 forza el pro-  
ducto viscoso a través de unas salidas dobles dispuestas  
10 simétricamente 28 hasta un múltiple giratorio 29. Se in-  
crementa la temperatura en el polimerizador de elevada po-  
limerización acompañada por una reducción ulterior de la  
presión mediante artefactos que no se muestran. En tanto  
se aproxima la temperatura de la masa fundida a la tempera-  
15 tura de degradación del polímero y se requiere un control  
preciso de la temperatura tanto adentro del polimerizador  
como del extractor. Además, se controla el tiempo de pér-  
manencia de manera que sea tan corto como sea práctico, --  
puesto que la degradación del polímero es una función del  
20 tiempo respecto a la temperatura pero proporcionalmente res-  
pecto a la producción del producto de elevado peso molecu-  
lar.

Como se ha mencionado previamente puede aplicarse  
la presente invención a ésteres formados por la reacción --  
25 directa de un alcohol dihidrico y de un ácido dicarboxílico.  
Los glicoles adecuados son aquéllos que contienen de 2 has-  
ta alrededor de 10 átomos de carbono, preferentemente de 2  
a 4 átomos de carbono y como ejemplos de los mismos puede  
mencionarse el etil glicol, glicoles propilénicos tal como  
30 el 1,3-propano diol, los glicoles butilénicos tal como --

1 1,4-butano diol, glicol neopentílico, compuestos que con-  
tengan cicloalquileo tal como trans-bis-4-(hidroxi metil)  
ciclohexano y los compuestos aromáticos tal como 1,4-bis-  
(2-hidroxietoxi) benceno por lo tanto, el diol contendrá  
5 un agrupamiento orgánico adecuado entre los grupos hidró-  
xilos y más a menudo se caracterizará por los radicales  
metilénicos enlazados en los átomos de oxígeno del hidróxi-  
lo. Ejemplos adicionales de glicoles adecuados resultarán  
obvios para aquellos entrenados en la técnica, empleándose  
10 el término de manera que incluyan los dioles capaces de su-  
ministrar el agrupamiento alcohólico de los ésteres forma-  
bles en polímeros formadores de fibras. Los términos - -  
"diol", "alcohol dihidrico", glicol y lo similar se emplean  
indistintamente en ésta para designar tales compuestos.

15 La porción bicarboxílica del éster es un radical  
bivalente el cual puede ser alifático, aromático o una com-  
binación de los mismos. Los ácidos bicarboxílicos adecua-  
dos son el ácido tereftálico, el ácido azelaico, el ácido  
isoftálico, el ácido benzóico, los distintos ácidos ftálicos  
20 hidrogenados y los ácidos naftalénicos bicarboxílicos, por  
ejemplo los ácidos 1,5- y 2,6-naftaleno bicarboxílicos, los  
ácidos 4,4-bicarboxidietenol nafteno, hidrocarboxílicos de  
privalolaftona y lo similar. Desde luego quedan dentro del  
alcance de la presente invención los copoésteres en que se  
25 emplea una mezcla de dos o más ácidos bicarboxílicos y/o  
dos o más dioles y/o uno o más ácidos dihidroxidicarboxíli-  
cos. De particular importancia son el terftalato de poli-  
metileno y los copoliésteres formados a partir de cantida-  
des variables de ácidos adípicos y tereftálicos en combi-  
30 nación con el glicol etilénico, es decir, un copoliéster

1 conteniendo cuando menos el 75% de unidades de terftalato.  
El poliéster de mayor preferencia, es el tereftalato de polietileno, que se emplea para tipificar la invención.

5 Con el fin de comprender mayormente la invención se ponen de manifiesto los siguientes ejemplos específicos. Sin embargo, deberá comprenderse que se dan los ejemplos con objetos ilustrativos y no se deberán considerar limitando el espíritu ni el alcance de la presente invención.

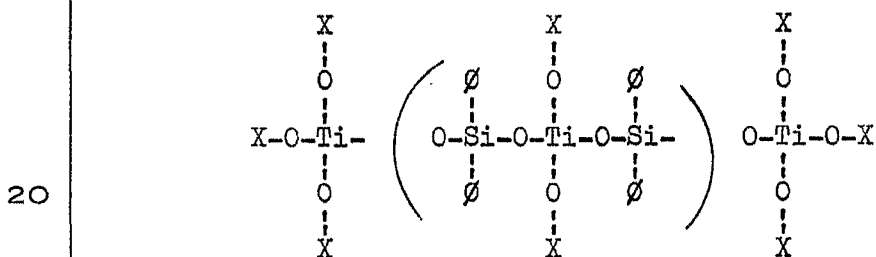
#### EJEMPLO I

10 Empleando el equipo mostrado en la Figura 1, se carga ácido terftálico al mezclador 1 a través de su entrada 2 y el glicol etilénico a través de su entrada 3. Se transporta la pasta resultante con una bomba a través de un conducto 4 hasta que el esterificador primario 6. Se  
15 carga el ácido tereftálico a razón de 13,6 kgms/hr., y el glicol etilénico a razón de 12,2 kgms/hr., de manera que se obtenga una relación molar del ácido tereftálico respecto al glicol de 1 a 1,4. Además de los reactivos del ácido tereftálico respecto al glicol se carga el esterificador  
20 primario con 0,005% por peso de hidróxido de sodio y 0,015% por peso de colina. Se mantiene el recipiente de esterificación primario a una temperatura de 250° C., y a una presión de 2,7 atmósferas. Se equipa al esterificador primario 6 con una columna de destilación 15 en la cual se se-  
25 para el agua y se condensa y se enjuaga el glicol al ir de regreso al esterificador. El material formado en el esterificador primario 6 en seguida se transfiere a un segundo esterificador 16 que se mantiene a una temperatura de 250° C., y a la presión atmosférica. Se agitan tanto el esterificador primario 6 como el esterificador secundario 16. Se  
30

1 separa el agua y el vapor del glicol al formarse en el es-  
 terificador secundario 16 y el oligómero o producto prepo-  
 limérico formado en él mismo se descarga en un portador de  
 banda enfriado con aire. En seguida se analiza el oligó-  
 5 mero respecto a su contenido de glicol alquilénico y res-  
 pecto a su contenido de grupos terminales carboxilo encon-  
 trándose que es de 1,8% molar y de 165 microequivalentes  
 por gramo respectivamente. En seguida se polimeriza el oli-  
 gómero y se analiza nuevamente el producto terminado res-  
 10 pecto a su contenido dietilénico y de su contenido de gru-  
 pos terminales carboxilo encontrándose que son 2,5% y 30  
 microequivalentes por gramo respectivamente.

#### EJEMPLO II

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo I, con la  
 salvedad de que se emplean 0,05% por peso de un catalizador  
 de titanato en que X es isopropilo es fenilo de la Fórmula



El oligómero resultante se encuentra que contiene  
 1,49% molar basado en el glicol dietilénico y 1,58 microequi-  
 valentes por gramo de grupo terminales de carboxilo. Se --  
 25 encuentra que el polímero producido a partir del oligómero  
 tiene una viscosidad intrínseca de 0,889 y un contenido de  
 dietileno de 2,24 y un contenido de grupos terminales de  
 carboxilo de 31.

#### EJEMPLO III

30 Se repite el proceso del Ejemplo II con la salve-

1 dad que se reduce la presión molar del glicol etilénico --  
respecto al ácido terftálico a 1,2 y se opera el esterifi-  
cador primario a la presión atmosférica. Se encuentra que  
el oligómero tiene un contenido de glicol dietílico de 1,05  
5 % molar y un contenido de grupos terminales carboxilo de  
32 microequivalentes por gramo.

#### EJEMPLO IV

Se repite el procedimiento del Ejemplo II, con  
la salvedad de que se carga el esterificador primario con  
10 una relación molar del ácido tereftálico respecto al gli-  
col etilénico de 1 a 1,1 y se opera a la presión atmosfé-  
rica y a una temperatura de 255<sup>o</sup> C. Se agrega glicol adi-  
cional al esterificador secundario de manera que se produz-  
ca una relación molar total del ácido tereftálico respecto  
15 al glicol etilénico de 1 a 1,4. Se encuentra que el oligó-  
mero resultante tiene un contenido de glicol dietilénico  
de 1,0% molar y un contenido de grupos terminales carboxi-  
lo de 109 microequivalentes por lo tanto, se encuentra que  
el polímero producido a partir de este oligómero tiene una  
20 viscosidad intrínseca de 0,863, un contenido de glicol dieti  
lénico de 1,36 y un contenido de grupos terminales de car-  
boxilo de 31 microequivalentes por gramo. Como resulta evi-  
dente a partir de los ejemplos anteriores, el Ejemplo IV,  
que es representativo del procedimiento de esta invención  
25 tiene una reducción equilibrada del contenido de glicol --  
dietilénico y el contenido de grupos terminales carboxilo  
en tanto los Ejemplos I a III, a los cuales les falta uno  
o más de los parámetros de la presente invención tienen un  
contenido de impurezas notablemente mayor.

1

## - REIVINDICACIONES -

5

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

10

1ª.- Un procedimiento continuo mejorado para preparar un oligómero de poliéster en que se esterifica un ácido bicarboxílico con glicol alquilénico en un proceso de esterificación de dos etapas, comprendiendo la mejora llevar a cabo una esterificación de primera etapa en presencia de un catalizador de esterificación a una presión aproximadamente atmosférica, emplear una relación molar del ácido bicarboxílico respecto al glicol alquilénico de desde 1,0 hasta 1,2 moles del glicol por mol del ácido, transferir el producto de la reacción a un esterificador secundario operado a la presión atmosférica o subatmosférica y en seguida agregar glicol o carbonato alquilénico adicional al esterificador secundario para completar la reacción de esterificación.

15

20

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicho ácido bicarboxílico es ácido tereftálico y dicho glicol es glicol etilénico.

25

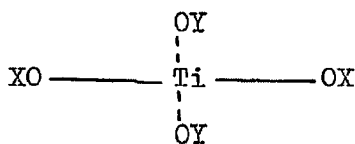
3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicho catalizador de esterificación es un catalizador de esterificación a base de un organo-titanato.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicho catalizador de esterificación es un compuesto de la fórmula

30

07048

1



5

en que X e Y se seleccionan independientemente del grupo que consiste de isopropilo, n-butilo y trietanolamina.

10

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicho catalizador de esterificación es trióxido de antimonio.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicho catalizador de esterificación es glicolóxido de antimonio.

15

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que el producto oligomérico de dicho esterificador secundario se somete a una operación de polimerización.

20

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicha operación de esterificación de la primera etapa se lleva a cabo en presencia de un reactivo supresor del glicol dialquilénico.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 8ª, en que dicho reactivo supresor del glicol dialquilénico es colin.

25

10ª.- UN PROCEDIMIENTO CONTINUO MEJORADO PARA PREPARAR UN OLIGOMERO DE POLIESTER.

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

07048

P-

Hoja n.ºm. 19

1

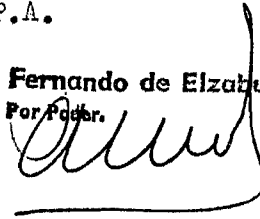
Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 12. ABR. 1978

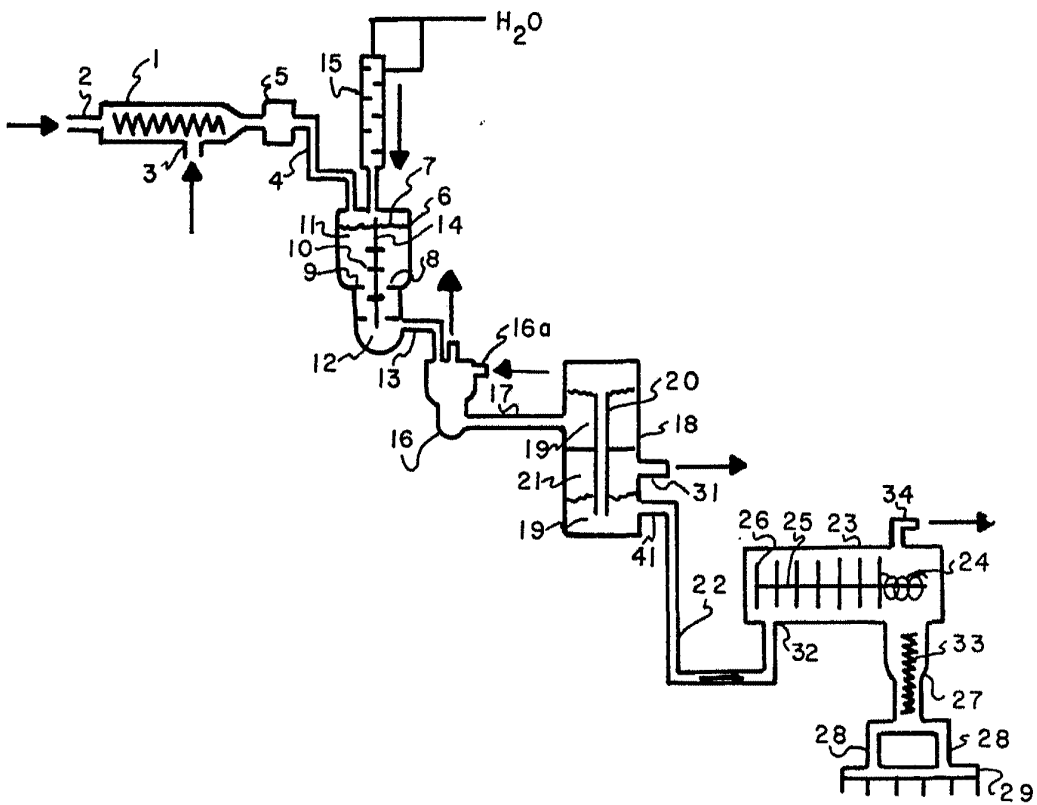
P.A.

**Fernando de Elizaburu**  
For. P.ºm.



07048  
VGD.





**Fernando de Elzaburu**  
Per Poder.