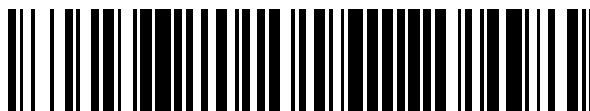


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 227**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/85** (2006.01)

**C08G 63/87** (2006.01)

**C08J 5/00** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**D01F 6/62** (2006.01)

**C08G 63/127** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2002 E 02746107 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 1413593**

54 Título: **Catalizador para la preparación de un poliéster y a un procedimiento para preparar un poliéster usando el catalizador**

30 Prioridad:

**16.07.2001 JP 2001214916**

**05.10.2001 JP 2001309662**

**10.10.2001 JP 2001312385**

**12.10.2001 JP 2001315129**

**26.03.2002 JP 2002085691**

**26.03.2002 JP 2002085692**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.11.2015**

73 Titular/es:

**TEIJIN LIMITED (100.0%)  
6-7, MINAMIHONMACHI 1-CHOME CHUO-KU  
OSAKA-SHI OSAKA 541-0054, JP**

72 Inventor/es:

**YAMAMOTO, TOMOYOSHI;  
NAGANO, HIROKI;  
SUZUKI, MINORU;  
TOYAO, HIROSHI;  
KISHINO, TOMOYUKI;  
MINOBE, NOBUO;  
TSUKAMOTO, RYOJI y  
ISHIHARA, KENICHI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 552 227 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Catalizador para la preparación de un poliéster y a un procedimiento para preparar un poliéster usando el catalizador

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un catalizador para la preparación de un poliéster y a un procedimiento para preparar un poliéster usando el catalizador. Más particularmente, la presente invención se refiere a un catalizador, para la preparación de un poliéster, que comprende un compuesto de titanio específico, ácido acético y un compuesto de fósforo específico, y a un procedimiento para preparar un poliéster que tiene un buen tono de color (valor b), usando el catalizador, sin requerir la adición de un compuesto de cobalto para ajustar un tono de color.

**Técnica anterior**

10 Los poliésteres, particularmente el poli(tereftalato de etileno), el poli(naftalato de etileno), el poli(tereftalato de trimetileno) y el poli(tereftalato de tetrametileno), se emplean ampliamente para fibras, películas y otros artículos moldeados debido a los excelentes comportamientos mecánicos, físicos y químicos de los mismos.

15 Como el procedimiento para preparar poli(tereftalato de etileno), por ejemplo, existe un procedimiento en que se prepara un producto de reacción que comprende un éster etilenglicólico de ácido tereftálico y/o un polímero de bajo grado de polimerización del mismo al esterificar directamente ácido tereftálico con etilenglicol, o transesterificar un éster alquílico inferior de ácido tereftálico, tales como tereftalato de dimetilo, con etilenglicol, o hacer reaccionar ácido tereftálico con óxido de etileno, y el producto de reacción se policondensa bajo una presión reducida en presencia de un catalizador de polimerización de modo que se alcance un grado de polimerización predeterminado. Además, se preparan poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) y poli(tereftalato de tetrametileno) mediante el mismo procedimiento que se describe anteriormente.

20

25 Se sabe bien que la velocidad de reacción y la calidad del poliéster resultante están muy influenciadas por el tipo del catalizador usado en la reacción de policondensación descrita anteriormente. Como el catalizador de policondensación de poli(tereftalato de etileno), se usa muy extendidamente un compuesto de antimonio. El catalizador de compuesto de antimonio tiene una excelente actividad catalítica de policondensación y el poliéster obtenido usando el mismo tiene un buen tono de color.

30 Sin embargo, cuando se usa el compuesto de antimonio como el catalizador de policondensación, surge el siguiente problema. Esto es, si el poliéster resultante se hila en estado fundido continuamente durante un tiempo prolongado, alrededor de una hilera para el hilado en estado fundido, se deposita materia extraña (en lo sucesivo denominada en la presente memoria simplemente materia extraña de la hilera) provocando de ese modo un fenómeno de curvatura de una corriente de polímero fundido extruida a través de la hilera, lo que conduce a la presencia de fragmentación superficial y/o rotura de hilos fibrosos obtenidos en la etapa de hilado y/o la etapa de estirado.

35 También se propone usar, como el catalizador de policondensación distinto al compuesto de antimonio, un compuesto de titanio, por ejemplo, tetrabutóxido de titanio. Cuando se usa tal compuesto de titanio, se puede resolver el problema anterior provocado por la deposición de la materia extraña de la hilera, aunque el propio poliéster resultante tiene color amarillo y se produce un nuevo problema, que disminuye la estabilidad térmica de la masa fundida.

40 Para resolver el problema de la coloración, se añade generalmente al poliéster un compuesto de cobalto como un ajustador del tono de color, para reducir de ese modo el tono amarillento. Aunque ciertamente el tono de color (valor b) del poliéster se mejora al añadir el compuesto de cobalto, surge un problema, que la adición del compuesto de cobalto hace que disminuya la estabilidad térmica de la masa fundida de polímero y así disminuya la resistencia del polímero a la descomposición.

45 La Publicación de Patente Japonesa Examinada (Kokoku) N° 48-2229 divulga que, como otro catalizador para la preparación de un poliéster, se puede usar hidróxido de titanio. Además, la Publicación de Patente Japonesa Examinada (Kokoku) N° 47-26597 divulga que se puede usar ácido titánico como un catalizador para la preparación de un poliéster. Sin embargo, en el primer procedimiento, es difícil formar el hidróxido de titanio como un polvo blanco, mientras que, en el último procedimiento, es difícil almacenar y manejar el ácido  $\alpha$ -titánico debido a que es propenso al deterioro. Por lo tanto, el susodicho catalizador no es adecuado para el uso en el campo industrial y también es difícil obtener un polímero que tenga un buen tono de color (valor b) usando el mismo.

50 La Publicación de Patente Japonesa Examinada (Kokoku) N° 59-46258 divulga el uso, como un catalizador para la preparación de un poliéster, de un producto obtenido al hacer reaccionar un compuesto de titanio con ácido trimelítico. Además, la Publicación de Patente Japonesa No Examinada (Kokai) N° 58-38722 divulga el uso, como un catalizador para la preparación de un poliéster, de un producto obtenido al hacer reaccionar un compuesto de titanio con un éster de fosfito. Aunque ciertamente se mejora hasta algún punto la estabilidad térmica de la masa fundida del poliéster mediante estos procedimientos, los poliésteres resultantes tienen un tono de color insuficiente. Por lo tanto, se requiere una mejora adicional en el tono de color del poliéster.

55

Por otra parte, la Publicación de Patente Japonesa No Examinada (Kokai) N° 7-138354 propone el uso de un complejo de un compuesto de titanio con un compuesto de fósforo como un catalizador para la preparación de un poliéster. Aunque ciertamente se mejora hasta algún punto la estabilidad térmica de la masa fundida del polímero mediante este procedimiento, el poliéster resultante tiene un tono de color insatisfactorio.

5 El documento JP 54 043295 describe la preparación de "un poliéster que tiene un punto de reblandecimiento alto y un buen tono de color, mediante la reacción de policondensación de un éster glicólico de un ácido carboxílico aromático bifuncional, usando el producto de reacción de un compuesto de titanio y uno de fósforo como un catalizador".

10 El documento EP-A-1 178 067 describe un procedimiento para producir un poliéster o copolímero. El procedimiento comprende poner en contacto al menos un compuesto carbonílico en presencia de un catalizador, con un alcohol. El catalizador puede comprender un titanato de tetraalquilo tal como, por ejemplo, titanato de tetraisopropilo y un compuesto de fósforo tal como, por ejemplo, una mezcla de fosfato de butilo y fosfato de dibutilo.

El documento EP-A-1 110 988 describe un catalizador para producir un poliéster, en donde el catalizador comprende un compuesto de titanio y un compuesto de fósforo y el poliéster resultante tiene buen tono de color (valor b).

15 El documento EP-A-0 634 435 describe catalizadores de poliesterificación que comprenden un componente de fósforo y un componente de titanio para preparar combinaciones de resinas de poliéster y policarbonato.

20 El documento US-A-4 131 601 describe el uso de un "compuesto de titanato preformado obtenido al hacer reaccionar un éster de ácido tánico representado por la fórmula  $Ti(OR)_4$ , donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, con un ácido aromático...para formar de ese modo poliésteres que tienen un punto de reblandecimiento alto y un buen tono de color".

El documento WO 99 28033 A1 describe un "compuesto organometálico adecuado para el uso como un catalizador para la preparación de un éster que comprende el producto de reacción de un ortoéster u ortoéster condensado de titanio, circonio o aluminio, un alcohol que contiene al menos dos grupos hidroxilo, un compuesto de organofósforo que contiene al menos un grupo P-OH y una base."

25 **Divulgación de la invención**

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un catalizador, para la preparación de un poliéster, que tenga un buen tono de color (valor b) y contenga menos materia extraña y también sea superior en estabilidad térmica cuando se funde, y un procedimiento para preparar un poliéster usando el catalizador.

30 El objetivo anterior se puede alcanzar mediante el catalizador de la presente invención para la preparación de un poliéster y el procedimiento de la presente invención para preparar un poliéster usando el catalizador.

El catalizador de la presente invención, para la preparación de un poliéster, comprende un producto de reacción de

(A) un componente de compuesto de titanio que comprende ácido acético y al menos un miembro seleccionado de compuestos de titanio (1) representados por una fórmula general (I):



35 fórmula (I) en la que R1, R2, R3 y R4, respectivamente e independientemente entre sí, representa un grupo alquilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, k representa un número entero de 1 a 3 y, cuando k es 2 o 3, dos o tres sustituyentes R2 y R3 pueden ser iguales o diferentes entre sí, y un compuesto de titanio (2) obtenido al hacer reaccionar el compuesto de titanio (1) de la fórmula general (I) con ácidos policarboxílicos aromáticos representados por la fórmula general (II):



40 fórmula (II) en la que m representa un número entero de 2 a 4, o anhídridos de los ácidos de la fórmula (II), y

(B) un componente de compuesto de fósforo, caracterizado por que:

(1) el componente de compuesto de fósforo (B) comprende al menos un miembro de compuestos de fósforo (3) representados por la fórmula general (III):



5 fórmula (III) en la que R<sup>5</sup> representa grupo arilo no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo alquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

(2) en el producto de reacción del componente de compuesto de titanio (A) con el componente de compuesto de fósforo (B), una relación molar de la reacción (m<sub>Ti</sub>/m<sub>P</sub>) de una cantidad molar (m<sub>Ti</sub>), por lo que se refiere a átomos de titanio, del componente de compuesto de titanio (A) a una cantidad molar (m<sub>P</sub>), por lo que se refiere a átomos de fósforo, del componente de compuesto de fósforo (B) está dentro de un intervalo de 1:1 a 1:3.

En el catalizador de la presente invención para la preparación de un poliéster, los compuestos de titanio (1) de la fórmula (I) se seleccionan preferiblemente de tetraalcóxidos de titanio, trititanatos de octaalquilo y dititanatos de hexaalquilo.

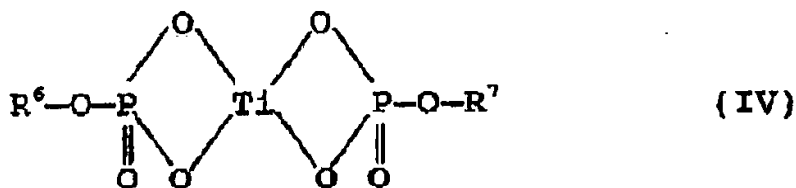
15 En el catalizador de la presente invención para la preparación de un poliéster, los ácidos policarboxílicos aromáticos de la fórmula (II) y el anhídrido de los mismos se seleccionan preferiblemente de ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido hemimelítico y ácido piromelítico y anhídridos de los mismos.

En el catalizador de la presente invención para la preparación de un poliéster, los compuestos de titanio (2) son preferiblemente productos de reacción de los compuestos de titanio (1) de la fórmula (I) con los ácidos policarboxílicos aromáticos de la fórmula (II) o el anhídrido de los mismos en una relación molar de la reacción de 2:1 a 2:5.

25 En el catalizador de la presente invención para la preparación de un poliéster, los compuestos de fósforo (3) de la fórmula (III) se seleccionan preferiblemente de fosfato de monometilo, fosfato de monoetilo, fosfato de mono-n-propilo, fosfato de mono-n-butilo, fosfato de monohexilo, fosfato de monoheptilo, fosfato de mono-octilo, fosfato de monononilo, fosfato de monodecilo, fosfato de monododecilo, fosfato de monolaurilo, fosfato de monooleilo, fosfato de monotetradecilo, fosfato de monofenilo, fosfato de monobencilo, fosfato de mono(4-dodecil)fenilo, fosfato de mono(4-metilfenilo), fosfato de mono(4-etilfenilo), fosfato de mono(4-propilfenilo), fosfato de mono(4-dodecilfenilo), fosfato de monotoluilo, fosfato de monoxililo, fosfato de monobifenilo, fosfato de mononaftilo y fosfato de monoantrilo.

30 En el catalizador de la presente invención para la preparación de un poliéster, el producto de reacción es preferiblemente uno obtenido mediante una reacción del componente de compuesto de titanio (A) que comprende al menos un miembro de los compuestos de titanio de la fórmula (I) (en la que k representa 1) con el componente de compuesto de fósforo (B) que comprende al menos un miembro de los compuestos de fósforo (3) de la fórmula (III).

35 En el catalizador de la presente invención para la preparación de un poliéster, el producto de reacción del componente de compuesto de titanio (A) que comprende al menos un miembro de los compuestos de titanio de la fórmula (I) (en la que k representa 1) y el componente de compuesto de fósforo (B) que comprende al menos un miembro de los compuestos de fósforo (3) de la fórmula (III) incluye preferiblemente un compuesto representado por la fórmula (IV):



40 fórmula (IV) en la que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, respectivamente e independientemente entre sí, representa un grupo alquilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

El procedimiento de la presente invención para preparar un poliéster comprende someter a una materia prima de polimerización que comprende al menos un miembro seleccionado de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos

con alquilenglicoles y polímeros de bajo grado de polimerización de los ésteres a la reacción de policondensación en presencia del catalizador de la presente invención para la preparación del poliéster.

5 En el procedimiento de la presente invención para preparar un poliéster, los átomos de titanio contenidos en el catalizador están preferiblemente en una cantidad, en milimoles, de 2 a 40% basado en la cantidad total, en milimoles, del componente de ácido dicarboxílico aromático contenido en la materia prima de polimerización.

En el procedimiento de la presente invención para preparar un poliéster, el ácido dicarboxílico aromático se selecciona preferiblemente de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido difenildicarboxílico, ácido difenilsulfonodicarboxílico, ácido difenilmetanodicarboxílico, ácido difenileterdicarboxílico, ácido difenoxietanodicarboxílico y ácido  $\beta$ -hidroxietoxibenzoico.

10 En el procedimiento de la presente invención para preparar un poliéster, el ácido tereftálico se puede obtener al despolimerizar un poli(tereftalato de alquileo) e hidrolizar el tereftalato de dimetilo resultante.

15 En el procedimiento de la presente invención para preparar un poliéster, los ésteres de los ácidos dicarboxílicos aromáticos con los alquilenglicoles pueden ser ésteres de ácido tereftálico con un alquilenglicol y se pueden obtener al despolimerizar poli(tereftalatos de alquileo) y transesterificar el tereftalato de dimetilo resultante con el alquilenglicol.

En el procedimiento de la presente invención para preparar un poliéster, el poli(tereftalato de alquileo) que se va a despolimerizar puede ser un artículo moldeado de poli(tereftalato de alquileo) descartado y/o residuos de polímero recuperados en el procedimiento de fabricación de los poli(tereftalatos de alquileo).

20 En el procedimiento de la presente invención para preparar un poliéster, los alquilenglicoles se seleccionan preferiblemente de etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, neopentilglicol y hexametilenglicol.

En el procedimiento de la presente invención para preparar un poliéster, la reacción de policondensación se efectúa preferiblemente a una temperatura de 230 a 320°C.

#### Mejor modo para llevar a cabo la invención

25 El catalizador para la preparación de un poliéster de la presente invención comprende un componente de compuesto de titanio (A) y un componente de compuesto de fósforo (B), que se describirán con detalle posteriormente.

El componente de compuesto de titanio (A) usado en el catalizador de la presente invención comprende al menos un miembro seleccionado de:

compuestos de titanio (1) representados por la fórmula general (1) y

30 compuestos de titanio (2) obtenidos al hacer reaccionar los compuestos de titanio (1) de la fórmula general (I) con ácidos policarboxílicos aromáticos representados por la fórmula general (II).

En la fórmula (I),  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , respectivamente e independientemente entre sí, representan un grupo alquilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, k representa un número entero de 1 a 3 y, cuando k es 2 o 3, dos o tres sustituyentes  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser iguales o diferentes entre sí.

En la fórmula (II), m representa un número entero de 2 a 4, preferiblemente 2 o 3.

35 El componente de compuesto de fósforo (B) usado en el catalizador de la presente invención comprende al menos un miembro de compuestos de fósforo (3) representados por la fórmula general (III)

En la fórmula (III),  $R^5$  representa un grupo arilo no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono.

40 En el producto de reacción del componente de compuesto de titanio (A) y el componente de compuesto de fósforo (B) usado en el catalizador para la preparación de un poliéster de la presente invención, una relación molar de la reacción  $m_T/m_P$  de una cantidad molar ( $m_T$ ), por lo que se refiere a átomos de titanio, del componente de compuesto de titanio (A) a una cantidad molar ( $m_P$ ), por lo que se refiere a átomos de fósforo, del componente de compuesto de fósforo (B) está dentro de un intervalo de 1:1 a 1:3, preferiblemente de 1:1 a 1:2.

45 La cantidad molar ( $m_T$ ), por lo que se refiere a átomos de titanio, del componente de compuesto de titanio (A) es un valor total de productos de cantidades molares de los compuestos de titanio individuales contenidos en el componente de compuesto de titanio (A) y el número de átomos de titanio contenidos en una molécula de los compuestos de titanio individuales. La cantidad molar, por lo que se refiere a átomos de fósforo, del componente de compuesto de fósforo (B) es un valor total de productos de cantidades molares de los compuestos de fósforo individuales contenidos en el componente de compuesto de fósforo (B) y el número de átomos de fósforo contenido  
50 en una molécula de los compuestos de fósforo individuales. Los compuestos de fósforo de la fórmula (III) contienen

un átomo de fósforo por molécula y, por lo tanto, la cantidad molar por lo que se refiere a átomos de fósforo de los compuestos de fósforo individuales es igual a la cantidad molar de los compuestos de fósforo.

5 Cuando la relación molar de la reacción  $m_T/m_P$  es mayor de 1:1, esto es, cuando la cantidad del componente de compuesto de titanio (A) se hace demasiado grande, el poliéster obtenido al usar el catalizador resultante puede exhibir un tono de color pobre (el valor b se hace demasiado grande) y la resistencia al calor se puede reducir. Por otra parte, cuando la relación molar de la reacción  $m_T/m_P$  es menor de 1:3, esto es, cuando la cantidad del componente de compuesto de titanio (A) se hace demasiado pequeña, la actividad catalítica del catalizador resultante para la reacción de producción de poliéster puede ser insuficiente.

10 Los compuestos de titanio (1) de la fórmula (I) utilizables para el componente de compuesto de titanio (A) incluyen tetraalcóxidos de titanio, por ejemplo, tetrabutóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetrapropóxido de titanio y tetraetóxido de titanio; y titanatos de alquilo, por ejemplo, trititanatos de octaalquilo y dititanatos de hexaalquilo. Entre estos compuestos de titanio, se usan preferiblemente los tetraalcóxidos de titanio, que tienen buena reactividad con el componente de compuesto de fósforo usado en la presente invención, y se usa aún más preferiblemente el tetrabutóxido de titanio.

15 Los compuestos de titanio (2) utilizables para el componente de compuesto de titanio (A) se obtienen al hacer reaccionar compuestos de titanio (1) de la fórmula general (I) con ácidos policarboxílicos aromáticos de la fórmula general (II) o un anhídrido de los mismos. Los ácidos policarboxílicos aromáticos de la fórmula general (II) y los anhídridos de los mismos se seleccionan preferiblemente de ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido hemimelítico y ácido piromelítico y anhídridos de los mismos. Se prefiere más usar anhídrido trimelítico, que tiene buena reactividad con los compuestos de titanio (1), y el catalizador de policondensación resultante tiene una alta afinidad con los poliésteres.

25 La reacción entre un compuesto de titanio (1) y un ácido policarboxílico aromático de la fórmula general (II) o un anhídrido del mismo se efectúa al mezclar el ácido policarboxílico aromático o el anhídrido del mismo con un disolvente para disolver en el disolvente una porción o la totalidad de la mezcla, añadir gota a gota un compuesto de titanio (1) a la solución mixta y calentar la mezcla a una temperatura dentro de un intervalo de 0 a 200°C durante 30 minutos o más, preferiblemente a una temperatura dentro de un intervalo de 30 a 150°C durante de 40 a 90 minutos. La presión de reacción durante la reacción no está específicamente limitada y puede ser presión atmosférica ambiente. El disolvente se puede seleccionar apropiadamente de los capaces de disolver una porción o la totalidad de una cantidad necesaria de un compuesto de la fórmula (II) o un anhídrido del mismo, y se selecciona preferiblemente de etanol, etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, benceno y xileno.

30 La relación molar de la reacción del compuesto de titanio (1) al ácido policarboxílico aromático de la fórmula (II) o el anhídrido del mismo no está limitada específicamente. Sin embargo, cuando la proporción del compuesto de titanio (1) es demasiado alta, el poliéster resultante puede exhibir un tono de color pobre y el punto de reblandecimiento se puede disminuir. Por otra parte, cuando la proporción del compuesto de titanio (1) es demasiado baja, la reacción de policondensación apenas puede avanzar. Por lo tanto, la relación molar de la reacción del compuesto de titanio (1) al compuesto de la fórmula (II) o los anhídridos del mismo se controla preferiblemente dentro de un intervalo de 2/1 a 2/5. El producto de reacción obtenido mediante esta reacción se puede someter directamente a la reacción con un compuesto de fósforo (3). Alternativamente, el producto de reacción se puede hacer reaccionar con el compuesto de fósforo (3) después de purificar el producto de reacción mediante la recristalización del mismo en un disolvente tal como acetona, alcohol metílico y/o acetato de etilo.

En los compuestos de fósforo (3) de la fórmula general (III) usados en el componente de compuesto de fósforo (B), un grupo arilo  $C_6-C_{20}$  o un grupo alquilo  $C_1-C_{20}$  representado por  $R^5$  puede no estar sustituido o estar sustituido con uno o más sustituyentes. Los sustituyentes incluyen un grupo carboxilo, un grupo alquilo, un grupo hidroxilo y un grupo amino.

45 El compuesto de fósforo (3) de la fórmula (III) incluye, por ejemplo, fosfatos de monoalquilo y fosfatos de monoarilo tales como fosfato de monometilo, fosfato de monoetilo, fosfato de mono-n-propilo, fosfato de mono-n-butilo, fosfato de monohexilo, fosfato de monoheptilo, fosfato de monooctilo, fosfato de monononilo, fosfato de monodecilo, fosfato de monododecilo, fosfato de monolaurilo, fosfato de monooleilo, fosfato de monotetradecilo, fosfato de monofenilo, fosfato de monobencilo, fosfato de mono(4-dodecil)fenilo, fosfato de mono(4-metilfenilo), fosfato de mono(4-etilfenilo), fosfato de mono(4-propilfenilo), fosfato de mono(4-dodecilfenilo), fosfato de monotolilo, fosfato de monoxililo, fosfato de monobifenilo, fosfato de mononaftilo y fosfato de monoantrilo. Estos compuestos de fósforo pueden usarse solos o usarse como una mezcla de dos o más de ellos, por ejemplo, una mezcla de un fosfato de monoalquilo con un fosfato de monoarilo. Cuando los compuestos de fósforo se usan en una mezcla de dos o más miembros de ellos, el fosfato de monoalquilo se usa preferiblemente en una proporción de 50% o más, más preferiblemente 90% o más, de forma particularmente preferible 100%, de la mezcla.

55 El catalizador se prepara a partir del componente de compuesto de titanio (A) y el componente de compuesto de fósforo (B), por ejemplo, al mezclar el componente (B) que comprende al menos un miembro de los compuestos de fósforo (3) de la fórmula (II) con un disolvente, para disolver una porción o la totalidad del componente de compuesto de fósforo (B) en el disolvente, añadir gota a gota el componente de compuesto de titanio (A) a la solución mixta, y

calentar el sistema de reacción resultante a una temperatura dentro de un intervalo de 50 a 200°C, preferiblemente de 70 a 150°C, durante de un minuto a 4 horas, preferiblemente de 30 minutos a 2 horas. La presión de reacción durante la reacción no está específicamente limitada y puede ser una presión elevada (de 0,1 a 0,5 MPa), la presión atmosférica ambiente o presión reducida (de 0,001 a 0,1 MPa), y la reacción se efectúa habitualmente a la presión atmosférica ambiente.

El disolvente para el componente de compuesto de fósforo (B) de la fórmula (III) usado en la reacción para la preparación del catalizador no está específicamente limitado con tal de que pueda disolver al menos una porción del componente de compuesto de fósforo (B) y, por ejemplo, se usa preferiblemente un disolvente que comprende al menos un miembro seleccionado de etanol, etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, benceno y xileno. Se prefiere particularmente usar, como el disolvente, el mismo compuesto que el del componente glicólico a partir del cual se prepara finalmente el poliéster.

En la reacción para la preparación del catalizador, una relación del componente de compuesto de titanio (A) al componente de compuesto de fósforo (B) en el sistema de reacción se establece de modo que en el producto de reacción del componente de compuesto de titanio (A) y el componente de compuesto de fósforo (B), contenido en el catalizador resultante, una relación molar de la reacción  $m_{Ti}/m_P$  de una cantidad molar ( $m_{Ti}$ ), por lo que se refiere a átomos de titanio, del componente de compuesto de titanio (A) a una cantidad molar ( $m_P$ ), por lo que se refiere a átomos de fósforo, del componente de compuesto de fósforo (B) esté dentro de un intervalo de 1:1 a 1:3, y preferiblemente de 1:1 a 1:2.

El producto de reacción del componente de compuesto de titanio (A) con el componente de compuesto de fósforo (B) se puede usar como el catalizador para la preparación de un poliéster después de separarse del sistema de reacción por un medio tal como tratamiento de sedimentación centrífugo o filtración y antes del refinado. Alternativamente, el producto de reacción separado se puede refinar mediante recristalización en un disolvente de recristalización tal como acetona, alcohol metílico y/o agua y a continuación el producto refinado resultante se puede usar como el catalizador. Además, la mezcla de reacción que contiene el producto de reacción se puede usar directamente como una mezcla que contiene catalizador sin separar el producto de reacción del sistema de reacción.

En una realización del catalizador de la presente invención para la preparación de un poliéster, se usa como el catalizador un producto de reacción del componente de compuesto de titanio (A) que comprende al menos un miembro de los compuestos de titanio (1) de la fórmula (I) (en la que k representa 1) con el componente de compuesto de fósforo (B) que comprende al menos un miembro del compuesto de fósforo de la fórmula (III).

En este catalizador, el producto de reacción del componente de compuesto de titanio que comprende al menos un miembro de los compuestos de titanio de la fórmula (I) (en la que k representa 1) y el componente de compuesto de fósforo (B) que comprende al menos un tipo del compuesto de fósforo de la fórmula (III) incluye un compuesto representado por la susodicha fórmula (IV). En este caso,  $R^6$  y  $R^7$  en la fórmula (IV), respectivamente e independientemente entre sí, representan un grupo alquilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, que se deriva de uno cualquiera de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  del compuesto de titanio (1), o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, que se deriva del sustituyente  $R^5$  del compuesto de fósforo (3). El catalizador que contiene el compuesto de titanio/fósforo representado por la fórmula (IV) tiene una alta actividad catalítica y el poliéster preparado al usar el mismo tiene un buen tono de color (valor b bajo) y los contenidos de acetaldehído, metal residual y un activador cíclico de un éster del ácido dicarboxílico aromático y alquilenglicol son suficientemente bajos en la práctica, y también tiene comportamientos del polímero satisfactorios en la práctica.

En el catalizador de la presente invención para la preparación de un poliéster, el compuesto de titanio/fósforo representado por la fórmula (IV) está contenido preferiblemente en una proporción de 50% en masa o más, y más preferiblemente 70% en masa o más.

En el procedimiento para preparar un poliéster de la presente invención, una materia prima de polimerización que comprende al menos un miembro seleccionado de ésteres alquilenglicólicos de ácidos dicarboxílicos aromáticos y polímeros de bajo grado de polimerización (oligómero) de los mismos se policondensa en presencia del catalizador descrito anteriormente. La cantidad en milimoles por lo que se refiere a átomos de titanio del catalizador que se va a usar se establece preferiblemente de modo que corresponda a de 2 a 40%, más preferiblemente de 5 a 35%, y aún más preferiblemente de 10 a 30%, de la cantidad total en milimoles del componente de ácido dicarboxílico aromático contenido en la materia prima de polimerización. Cuando la cantidad de catalizador es menor de 2%, el efecto promotor de la reacción del catalizador sobre la reacción de policondensación de la materia prima de polimerización puede resultar insuficiente y la eficacia de preparación del poliéster puede resultar insuficiente y, por otra parte, no se puede obtener un poliéster que tenga un grado de polimerización deseado. Por otra parte, cuando la cantidad de catalizador supera 40%, el poliéster resultante puede exhibir un tono de color (valor b) insatisfactorio y un color amarillento, y puede disminuir la capacidad práctica del poliéster.

En el procedimiento para preparar un poliéster de la presente invención, el ácido dicarboxílico aromático para el éster alquilenglicólico del ácido dicarboxílico aromático usado como la materia prima de polimerización se selecciona preferiblemente de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido difenildicarboxílico, ácido

difenilsulfonodicarboxílico, ácido difenilmetanodicarboxílico, ácido difenileterdicarboxílico, ácido difenoxietanodicarboxílico y ácido β-hidroxietoxibenzoico. Particularmente, se usan más preferiblemente ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido naftalenodicarboxílico. El alquilenglicol se selecciona preferiblemente de etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, neopentilglicol y hexametilenglicol.

5 Aunque el procedimiento para preparar el éster alquilenglicólico del ácido dicarboxílico aromático y/o el polímero de bajo grado de polimerización del mismo no está específicamente limitado, se preparan habitualmente al someter a un ácido dicarboxílico aromático o un derivado formador de éster del mismo y un alquilenglicol o un derivado formador de éster del mismo al procedimiento de reacción térmica.

10 Por ejemplo, un éster etilenglicólico de ácido tereftálico y/o un polímero de bajo grado de polimerización del mismo usado como el material de poli(tereftalato de etileno) se preparan mediante un procedimiento de esterificación directa de ácido tereftálico con etilenglicol, un procedimiento de transesterificación de un éster alquílico inferior de ácido tereftálico con etilenglicol, o un procedimiento de reacción de adición de óxido de etileno a ácido tereftálico.

15 Además, un éster trimetilenglicólico de ácido tereftálico y/o un polímero de bajo grado de polimerización del mismo utilizable como un material de poli(tereftalato de trimetileno) se puede preparar mediante un procedimiento de esterificación directa de ácido tereftálico con trimetilenglicol, un procedimiento de transesterificación de un éster alquílico inferior de ácido tereftálico con trimetilenglicol, o un procedimiento de reacción por adición de óxido de trimetileno a ácido tereftálico.

20 El éster alquilenglicólico del ácido dicarboxílico aromático y/o el polímero de bajo grado de polimerización del éster puede contener, como un componente adicional, otro éster de dicarboxilato copolimerizable con ellos en una cantidad en la que no se dificulte sustancialmente el efecto del procedimiento de la presente invención, por ejemplo, de 10% en moles o menos, preferiblemente 5% en moles o menos, basado en la cantidad molar total del componente ácido.

25 El componente adicional copolimerizable se selecciona preferiblemente de ésteres de componentes ácidos que comprenden al menos un miembro seleccionado de, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos y alicíclicos, por ejemplo, ácido adípico, ácido sebáico y ácido 1,4-ciclohexanocarboxílico, y ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido β-hidroxibenzoico o ácido p-oxibenzoico; con un componente glicólico que comprende al menos un miembro seleccionado de, por ejemplo, compuestos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo, un alquilenglicol que tiene dos o más átomos de carbono constituyentes, 1,4-ciclohexanodimethanol, neopentilglicol, bisfenol A y bisfenol S y polioxialquilenglicoles y anhídridos de los ésteres. Los susodichos ésteres para el componente adicional se pueden usar solos o en una mezcla de dos o más de los ésteres. La cantidad del componente adicional se usa preferiblemente en una cantidad de copolimerización dentro del intervalo anterior.

35 Cuando se usa ácido tereftálico y/o tereftalato de dimetilo como la materia prima, el tereftalato de dimetilo recuperado obtenido al despolimerizar un poli(tereftalato de alquileo) o el ácido tereftálico recuperado obtenido al despolimerizar el susodicho tereftalato de dimetilo recuperado se pueden usar en la cantidad de 70% en masa basado en la masa del componente ácido total del que está constituido el poliéster. En este caso, el poli(tereftalato de alquileo) buscado es preferiblemente poli(tereftalato de etileno). Se prefiere particularmente usar, como la fuente de material para la preparación de un poliéster, botellas de PET recuperadas, productos de filtración recuperados, productos de películas de poliéster recuperados y residuos de polímero generados en el procedimiento de fabricación de estos productos con vista a la utilización eficaz de los recursos.

40 El procedimiento de despolimerización del poli(tereftalato de alquileo) recuperado para obtener tereftalato de dimetilo no está limitado específicamente y se puede emplear cualquier procedimiento convencionalmente conocido. Por ejemplo, un poliéster se puede obtener al despolimerizar el poli(tereftalato de alquileo) recuperado al usar etilenglicol, someter al producto de despolimerización a una reacción de transesterificación con un alcohol inferior, por ejemplo, metanol, refinar la mezcla de reacción, para recuperar de ese modo un éster alquílico inferior de ácido tereftálico, someter el éster alquílico inferior a una reacción de transesterificación con un alquilenglicol, y policondensar el ácido ftálico/éster alquilenglicólico resultante. Además, el procedimiento de recuperación de ácido tereftálico del tereftalato de dimetilo recuperado no está específicamente limitado y se puede usar cualquier procedimiento convencional. Por ejemplo, el ácido tereftálico se puede recuperar al recuperar tereftalato de dimetilo de la mezcla de reacción obtenida mediante la reacción de transesterificación al usar un método de recristalización y/o un método de destilación, e hidrolizar térmicamente tereftalato de dimetilo con agua a una temperatura alta bajo una presión alta. En las impurezas contenidas en ácido tereftálico obtenido en el susodicho procedimiento, el contenido total de 4-carboxibenzaldehído, ácido paratoluico, ácido benzoico e hidroxitereftalato de dimetilo es preferiblemente 1 ppm o menos. Además, el contenido de tereftalato de monometilo está preferiblemente dentro de un intervalo de 1 a 5.000 ppm. El poliéster se puede preparar al esterificar directamente ácido tereftálico recuperado mediante el susodicho procedimiento con un alquilenglicol y policondensar el éster resultante.

55 En el procedimiento para preparar un poliéster de la presente invención, un catalizador se puede añadir a la materia prima de polimerización en cualquier fase antes del principio de la reacción de policondensación del éster alquilenglicólico de ácido dicarboxílico aromático y/o el polímero de baja polimerización del mismo, y además no hay limitación en cuanto al modo de añadir el catalizador. Por ejemplo, después de preparar el éster alquilenglicólico de



ácido dicarboxílico aromático, se puede añadir al sistema de reacción una solución o suspensión del catalizador, para iniciar de ese modo la reacción de policondensación. Alternativamente, la solución o suspensión del catalizador se puede añadir al sistema de reacción junto con la materia prima para la preparación del éster alquilenglicólico de ácido dicarboxílico aromático o después de cargar la materia prima.

- 5 No existe una limitación específica en cuanto a las condiciones de reacción para la preparación de un poliéster en el procedimiento de la presente invención. En general, la reacción de policondensación se efectúa preferiblemente a una temperatura dentro de un intervalo de 230 a 320°C bajo la presión atmosférica ambiente o presión reducida (de 0,1 Pa a 0,1 MPa) o bajo una combinación de las susodichas condiciones, durante de 15 a 300 minutos.

10 En el procedimiento de la presente invención, opcionalmente, se añade al sistema de reacción un estabilizador de la reacción, por ejemplo, fosfato de trimetilo, en cualquier fase de la preparación de un poliéster. Además, opcionalmente, se mezclan uno o más miembros seleccionados de antioxidantes, absorbentes de radiación ultravioleta, piroretardantes, agentes abrillantadores fluorescentes, agentes deslustrantes, agentes reguladores del tono de color, antiespumantes y otros aditivos. Particularmente, el poliéster contiene preferiblemente al menos un miembro de un antioxidante que contiene un compuesto fenólico impedido que está contenido preferiblemente en un contenido de 1% en masa o menos en el poliéster. Cuando el contenido de los aditivos supera 1% en masa, a veces surge el problema de que la calidad del producto resultante se disminuye por el deterioro térmico del propio antioxidante. El compuesto fenólico impedido para el antioxidante usado en el poliéster de la presente invención se puede seleccionar de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, 3,9-bis[2-[3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo]x]1,1-dimetiletil-2,4,8,10-tetraoxaesp[5,5]undecano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, ácido 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzeno)isoftálico, bis[3-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] de trietilenglicol, bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexanodiol, bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2-tiodietileno y [3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de octadecilo. Estos oxidantes basados en fenol impedidos y antioxidantes secundarios basados en tioéter se pueden usar preferiblemente como una combinación de los mismos.

Aunque el modo de adición del susodicho antioxidante basado en fenol impedido a la mezcla de reacción no está limitado específicamente, se añade preferiblemente en cualquier fase del procedimiento después de la terminación de la reacción de transesterificación o la reacción de esterificación, y antes de que se termine la reacción de polimerización.

- 30 Para regular finamente el tono de color del poliéster resultante, se pueden añadir al sistema de reacción durante el procedimiento de preparación del poliéster agentes reguladores del tono de color que comprenden al menos un miembro seleccionado de pigmentos azules orgánicos, por ejemplo, pigmentos basados en azo, trifenilmetano, quinolina, antraquinona y ftalocianina, y pigmentos azules inorgánicos. En el procedimiento de la presente invención, no es necesario usar, como el agente regulador del tono de color, un pigmento azul inorgánico que contenga, por ejemplo, cobalto, que hace que disminuya la estabilidad térmica en estado fundido del poliéster, por norma. Por lo tanto, el poliéster obtenido mediante el procedimiento de la presente invención está sustancialmente libre de cobalto.

40 En el poliéster obtenido mediante el procedimiento de la presente invención, el valor L que se mide mediante un calorímetro de diferencia de color de Hunter es habitualmente 80,0 o más y el valor b está habitualmente dentro de un intervalo de -2,0 a 5,0. Cuando el valor L del poliéster es menor de 80,0, como la blancura del poliéster resultante es demasiado baja, a veces es imposible obtener un artículo moldeado de alta blancura que se pueda poner en uso. Cuando el valor b es menor de -2,0, el poliéster resultante exhibe un tono de color amarillento bajo pero se incrementa un tono de color azulado. Por otra parte, cuando el valor b supera 5,0, puesto que se incrementa el tono de color amarillento del poliéster resultante, el poliéster no se puede usar para preparar un artículo moldeado útil en la práctica. El valor L del poliéster obtenido mediante el procedimiento de la presente invención es preferiblemente 82 o más, y de forma particularmente preferible 83 o más, mientras que el valor b está preferiblemente dentro de un intervalo de -1,0 a 4,5, y de forma particularmente preferible de 0,0 a 4,0.

50 El valor L y el valor b del poliéster obtenido mediante el procedimiento de la presente invención se miden del siguiente modo. A saber, una muestra del poliéster se funde a 290°C bajo vacío durante 10 minutos y se forma, sobre una placa de aluminio, como una placa que tiene un grosor de  $3,0 \pm 1,0$  mm. La pieza de ensayo de poliéster con conformación de placa resultante se enfría inmediatamente en agua de hielo, se seca a 160°C durante una hora y a continuación se somete a un tratamiento de cristalización. La pieza de ensayo de poliéster con conformación de placa resultante se pone sobre una placa estándar blanca para regular un medidor de la diferencia de color y, a continuación, se mide el tono de color sobre la superficie de la pieza de ensayo de poliéster con conformación de placa mediante un calorímetro de diferencia de color, por ejemplo, un medidor de la diferencia de color de Hunter CR-200 fabricado por Minolta Co., Ltd.

60 La viscosidad intrínseca del poliéster obtenido mediante el procedimiento de la presente invención no está específicamente limitada, pero está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,55 a 1,0. Cuando la viscosidad intrínseca está dentro de este intervalo, el procedimiento de conformación de la masa fundida se efectúa fácilmente y el artículo conformado obtenido mediante el procedimiento de conformación de la masa fundida tiene una gran resistencia mecánica. La viscosidad intrínseca está más preferiblemente dentro de un intervalo de 0,60 a 0,90, y de

forma particularmente preferible de 0,62 a 0,80.

La viscosidad intrínseca del poliéster se mide a una temperatura de 35°C después de disolver en ortoclorofenol el poliéster que se va a tratar.

5 El poliéster obtenido mediante la policondensación en fase sólida se emplea a menudo en botellas de uso general y, por lo tanto, el poliéster tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca dentro de un intervalo de 0,70 a 0,90, un contenido de trímero cíclico de un éster del ácido dicarboxílico aromático con el alquilenglicol de 0,5% en masa o menos, y un contenido de acetaldehído de 5 ppm o menos. Los ésteres a partir de los cuales se forma el trímero cíclico incluyen tereftalatos de alquileo, por ejemplo, tereftalato de etileno, tereftalato de trimetileno o tereftalato de hexametileno, y naftalatos de alquileo, por ejemplo, naftalato de etileno, naftalato de trimetileno o naftalato de hexametileno

### Ejemplos

La presente invención se explicará con detalle mediante los siguientes ejemplos. En los ejemplos, se efectuaron las siguientes medidas.

(1) Viscosidad intrínseca (VI)

15 Se determinó una viscosidad intrínseca (VI) de un polímero de poliéster a partir de valores de la viscosidad medidos a 35°C en una solución de una muestra de poliéster en ortoclorofenol.

(2) Tono de color (valor L y valor b)

20 Una muestra de poliéster se fundió a 290°C bajo vacío durante 10 minutos y se formó, sobre una placa de aluminio, como una placa que tenía un grosor de  $3,0 \pm 1,0$  mm. La pieza de ensayo de poliéster con conformación de placa resultante se enfrió inmediatamente en agua de hielo, se secó a 160°C durante una hora y a continuación se sometió a un tratamiento de cristalización. La pieza de ensayo de poliéster con conformación de placa resultante se puso sobre una placa estándar blanca para regular un medidor de la diferencia de color y se midió el valor L y el valor b de Hunter de la superficie de la pieza de ensayo de poliéster con conformación de placa mediante un medidor de la diferencia de color de Hunter CR-200 fabricado por Minolta Co., Ltd. El valor L significa la claridad y muestra que la claridad de la pieza de ensayo se incrementa a medida que se incrementa el valor numérico, mientras que el valor b representa una amarillez y muestra que la amarillez de la pieza de ensayo se incrementa a medida que se incrementa el valor b.

(3) Tono de color (valor L y valor b) de la película

30 Se elaboró una pieza de ensayo al estratificar cinco películas de poliéster orientadas biaxialmente una sobre otra y la pieza de ensayo resultante se cristalizó mediante un tratamiento térmico en una secadora mantenida a 160°C durante 90 minutos, y a continuación se midió el tono de color de la pieza de ensayo al usar una máquina para determinar el color (modelo CM-7500 fabricado por Color Machine Co., Ltd.).

(4) Análisis de la concentración de metales

35 En la medida de las concentraciones de átomos de titanio y fósforo en el catalizador en los ejemplos preparados, una muestra de catalizador secada se montó en un microscopio electrónico de barrido (Modelo 5570, fabricado por Hitachi Instruments Service Co., Ltd.) y se determinó la concentración de átomos de titanio y fósforo en el catalizador al usar un microanalizador de rayos X dispersador de energía (XMA, Modelo EMAX-7000, fabricado por Horiba Seisakusho, K.K.) conectado al microscopio electrónico de barrido.

40 En la medida de la concentración de metales catalíticos residuales en el poliéster, muestras de poliéster granular se fundieron en caliente sobre una placa de aluminio y se elaboró una probeta moldeada que tenía una superficie plana mediante una prensa de compresión, y a continuación se determinó la concentración de los metales en la probeta fundida al usar un aparato de análisis de rayos X fluorescente, Modelo 3270E, fabricado por Rigaku Denki Kogyo K.K.

(5) Resistencia a la tracción y elongación límite de las fibras

45 La resistencia a la tracción y la elongación límite de las fibras se midieron según el procedimiento descrito en JIS L1013.

(6) Turbidez (porción del cuerpo de la botella)

50 Después de empezar el moldeo por inyección de una preforma para la formación de una botella, se tomó como muestra cualquier muestra obtenida después de 5 ciclos y el muestreo se efectuó en una porción central en una dirección longitudinal de la porción del cuerpo de una pieza moldeada como preforma. La turbidez de esta muestra se midió al usar un turbidímetro, Modelo HD-1001DP, fabricado por Nippon Denshoku K.K.

## (7) Turbidez (película no estirada)

Se elaboró una película no estirada (lámina) que tenía un grosor de 500 µm al secar muestras de polímero granular con tratamiento térmico en una secadora a 150°C durante 6 horas, extruir en estado fundido a través de una extrusora para masas fundidas a 290°C como una lámina en un tambor de enfriamiento giratorio y solidificar la lámina con enfriamiento rápido. El muestreo se efectuó en la posición libre de arañazos en la superficie de la lámina no estirada resultante y la turbidez de la muestra se midió al usar un turbidímetro, Modelo HD-1001DP, fabricado por Nippon Denshoku K.K.

## (8) Contenido de acetaldehído

Una muestra de poliéster se liofilizó, se cargó en un vial y se dejó reposar a una temperatura de 150°C durante 60 minutos, y a continuación se midió el contenido de acetaldehído de la muestra mediante un cromatógrafo para el espacio libre superior fabricado por Hitachi, Ltd.

## (9) Cantidad de trímero cíclico

Una muestra de poliéster se trituró en un molino y una cantidad fija de la muestra triturada se pesó y se disolvió en una pequeña cantidad de solución mixta de hexafluoroisopropanona/cloroformo, y a continuación esta solución se diluyó con cloroformo para dar una solución de muestra que tenía una concentración fija (50 g/litro). Esta solución de muestra se sometió a cromatografía de penetración en gel (GPC, Modelo ALC/GPC244, fabricado por Waters Co.) y se separó una fracción de bajo peso molecular y se detectó el pico. El contenido de un trímero cíclico en la muestra se determinó al usar, como patrón, una curva de calibración determinada a partir de una muestra estándar del trímero cíclico.

## (10) Estabilidad térmica de la película

Se midieron el valor (A) de la viscosidad intrínseca de una película orientada biaxialmente y el valor (B) de la viscosidad intrínseca de polímeros granulares usados para formar la película orientada biaxialmente, y a continuación se calculó un valor ((B) - (A)).

La muestra que tiene el valor ((B) - (A)) dentro del intervalo de 0 a 0,05 es particularmente superior en estabilidad térmica, mientras que la muestra que tiene el valor ((B) - (A)) dentro de un intervalo de 0,05 a 0,1 es ligeramente inferior en estabilidad térmica y la muestra que tiene el valor ((B) - (A)) de más de 0,1 es inferior en estabilidad térmica.

## (11) Capa de depósito formada sobre la hilera

Después de que una muestra de poliéster se formara como fragmentos, los fragmentos resultantes se fundieron a 290°C y la masa fundida se hiló en estado fundido al extruirla a través de una hilera con 12 orificios que tenía un diámetro de los orificios de 0,15 mm a una velocidad de extrusión de 600 m/min., durante 2 días. Se midió la altura de la capa de un depósito formado sobre una periferia externa del orificio de extrusión de la hilera. Cuanto mayor era la altura de la capa del depósito, más fácilmente se producía un fenómeno de curvatura de una corriente con conformación de filamento de la masa fundida de poliéster extruido, dando como resultado una disminución de la capacidad de formación del poliéster. Esto es, la altura de la capa del depósito formado sobre la hilera es un índice de la capacidad de formación del poliéster.

## Ejemplo 1

## Preparación de un compuesto de titanio:

En un matraz de tres bocas de 2 litros equipado con medios para mezclar el contenido bajo agitación, se cargaron 919 g de etilenglicol y 10 g de ácido acético y la mezcla se agitó, y a continuación se añadieron a la mezcla gradualmente 71 g de tetrabutóxido de titanio para preparar una solución transparente del compuesto de titanio en etilenglicol. Posteriormente en la presente memoria, esta solución se denominará "solución TB". La concentración de titanio de esta solución se midió usando fluorescencia de rayos X. Como resultado, era 1,02%.

## Preparación de un compuesto de fósforo:

En un matraz de tres bocas de 2 litros equipado con medios para mezclar el contenido bajo agitación con calentamiento, se cargaron 656 g de etilenglicol, seguido por calentamiento hasta 100°C con agitación. Al llegar a la temperatura, se añadieron 34,5 g de fosfato de monolaurilo y la mezcla se disolvió al calentar con agitación para obtener una solución transparente. Posteriormente en la presente memoria, esta solución se denominará una "solución P1".

## Preparación de catalizador:

La temperatura de la solución P1 (aproximadamente 690 g) se controló hasta 100°C con agitación y se añadieron gradualmente 310 g de la solución TB y, después de completar la adición, este sistema de reacción se agitó a una

temperatura de 100°C durante una hora para completar la reacción entre el compuesto de titanio y el compuesto de fósforo. La relación de mezclado de la solución P1 a la solución TB se controló de modo que la relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio se hiciera 2,0. El producto de reacción resultante existía en la forma de un depósito fino debido a que el producto de reacción es insoluble en etilenglicol, y así la mezcla de reacción estaba en un estado de turbidez blanca. Posteriormente en la presente memoria, esta dispersión de catalizador se denominará "catalizador TP1-2,0".

Para analizar el depósito de reacción en el catalizador TP-2,0, una porción del depósito de reacción se usó como una muestra y la muestra se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de apertura de malla de 5 µm, para recoger de ese modo el depósito de reacción como un sólido, el depósito se lavó con agua y se secó. El depósito de reacción resultante se sometió a análisis de la concentración de elementos usando un método analítico de XMA. Como resultado, contenía 12,0% de titanio y 16,4% de fósforo. La relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio era 2,1. Por otra parte, el depósito de reacción se sometió a análisis de NMR de sólidos. Como consecuencia, se obtuvieron los siguientes resultados. En la medida de C13 CP/MAS (frecuencia: 75,5 Hz), se observaba la desaparición de picos en los desplazamiento químicos en 14 ppm, 20 ppm y 36 ppm derivados de la estructura de butóxido del tetrabutóxido de titanio. En la medida de P-31 DD/MAS (frecuencia: 121,5 Hz), se observaba un nuevo pico de desplazamiento químico en 22 ppm, que nunca ha estado presente en el fosfato de monolaurilo convencional. Se confirmó claramente a partir de estos resultados analíticos que el depósito de reacción obtenido en este ejemplo contenía un nuevo producto obtenido mediante la reacción entre el compuesto de titanio y el compuesto de fósforo.

#### Ejemplo 2

Se preparó un catalizador que contenía Ti/P con los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, excepto que se usó fosfato de monobutilo en lugar de fosfato de monolaurilo, y se disolvieron 28,3 g de fosfato de monobutilo en 537 g de etilenglicol bajo calentamiento (solución P2) y a continuación se añadieron a esta solución 435 g de la solución TB y la mezcla resultante se sometió a la reacción. La relación de mezclado de la solución P2 a la solución TB se controló de modo que la relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio se hiciera 2,0. Posteriormente en la presente memoria, el líquido de la mezcla de reacción resultante se denominará "catalizador TP2-2,0". La temperatura de calentamiento para la reacción era 70°C y el tiempo de reacción era una hora.

Para analizar este depósito de reacción, una muestra de la solución de reacción resultante se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de apertura de malla de 5 µm, para recoger de ese modo el depósito de reacción como un sólido, y el depósito se lavó con agua y se secó. El análisis de la concentración de elementos del depósito de reacción resultante se efectuó del mismo modo que en el Ejemplo 1. Como resultado, contenía 17,0% de titanio y 21,2% de fósforo. La relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio era 1,9.

#### Ejemplo 3

Se preparó un catalizador con los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de la solución TP1 y la cantidad aditiva de la solución TB se cambiaron como sigue. Esto es, se disolvieron 31,3 g de fosfato de monolaurilo en 594 g de etilenglicol con calentamiento para preparar una solución P3, y a continuación se añadieron a la solución 375 g de la solución TB y se efectuó la reacción para preparar un líquido de mezcla de reacción. La relación de mezclado de la solución P3 a la solución TB se controló de modo que la relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio se hiciera 1,5. Posteriormente en la presente memoria, el líquido de la mezcla de reacción resultante se denominará "catalizador TP3-1,5".

#### Ejemplo 4

Se preparó un catalizador con los mismos procedimientos que en el Ejemplo 2, excepto que la composición de la solución TP2 y la cantidad aditiva de la solución TB se cambiaron como sigue. Esto es, se disolvieron 33,0 g de fosfato de monobutilo en 627 g de etilenglicol con calentamiento para preparar una solución P4. A continuación, se añadieron a la solución 340 g de la solución TB y se efectuó la reacción para preparar un líquido de mezcla de reacción. La relación de mezclado de la solución P4 a la solución TB se controló de modo que la relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio se hiciera 3,0. Posteriormente en la presente memoria, el líquido de la mezcla de reacción resultante se denominará "catalizador TP4-3,0".

#### Ejemplo 5

En un recipiente de reacción en el que permanecían 225 g de un oligómero de etilenglicol-ácido tereftálico, una suspensión preparada al mezclar 179 g de ácido tereftálico de alta pureza con 95 g de etilenglicol bajo las condiciones mantenidas a 255°C bajo presión atmosférica ambiente se alimentó a una velocidad fija en una atmósfera de nitrógeno mientras se agitaba el oligómero, y a continuación ambos compuestos se esterificaron a lo largo de 4 horas al agitar la mezcla de reacción en el recipiente de reacción mientras se retiraban agua y etilenglicol producidos por la reacción de esterificación y la reacción de oligomerización de ambos compuestos a partir del sistema de reacción, y así se completó la reacción. El grado de esterificación era 98% o más y el grado de polimerización del oligómero de éster así obtenido estaba dentro de un intervalo de aproximadamente 5 a 7.

5 Se cargaron a un recipiente de reacción de policondensación 225 g del oligómero de éster obtenido mediante esta reacción de esterificación y se mezclaron 0,832 g de la solución del compuesto de reacción de titanio/fósforo (TP1-2,0) preparada en el Ejemplo 1 como un catalizador de policondensación con el oligómero de éster. Mientras se agitaba este sistema de reacción usando aletas agitadoras, la temperatura de reacción se incrementó por etapas desde 255 hasta 280°C y, al mismo tiempo, la presión de reacción se redujo por etapas desde la presión atmosférica ambiente hasta 60 Pa y se efectuó la reacción de policondensación del oligómero de éster mientras se retiraban agua y etilenglicol producidos por la reacción de policondensación del oligómero de éster. El tiempo de la reacción de policondensación era 110 minutos.

10 Se comprobó el grado de avance de la reacción de policondensación al verificar una carga aplicada a las aletas agitadoras en el sistema de reacción y la reacción se completó cuando el grado de polimerización del poliéster resultante alcanza un grado deseado. La mezcla de reacción en el sistema se extruyó continuamente en forma de cordón a través de una porción de extrusión del recipiente de reacción, a continuación las corrientes de mezcla de reacción extruidas se solidificaron con enfriamiento y a continuación se cortaron para preparar pellas granulares que tenían un tamaño de aproximadamente 3 mm. El valor de la viscosidad intrínseca (VI) del poli(tereftalato de etileno) en la mezcla de reacción era 0,52 y el contenido de dietilenglicol (DEG) era 1,3% en masa. Con respecto al tono de color, el valor L era 81 y el valor b era 1,0. Con respecto a las concentraciones de metales catalíticos, la concentración de titanio era 13 ppm y la concentración de fósforo era 16 ppm. El contenido de DEG se midió al descomponer una mezcla con hidrato de hidracina y someter el producto de descomposición a cromatografía de gases (Modelo "263-70", fabricado por Hitachi, Ltd.). Los resultados de medida se muestran en la Tabla 1.

#### 20 Ejemplo 6

25 En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 5, se preparó poli(tereftalato de etileno), excepto que se usó como el catalizador de policondensación la solución de producto de reacción de titanio/fósforo (TP2-2,0) preparada en el Ejemplo 2 y la cantidad de carga del mismo era 0,593 g. El tiempo de reacción de policondensación se cambió a 105 minutos. El valor de la VI del poli(tereftalato de etileno) en la mezcla de reacción era 0,52 y el contenido de dietilenglicol (DEG) era 1,3% en masa. Con respecto al tono de color, el valor L era 81 y el valor b era 0,8. Con respecto a las concentraciones de metales catalíticos, la concentración de titanio era 12 ppm y la concentración de fósforo era 15 ppm. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 7

30 En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 5, se preparó poli(tereftalato de etileno), excepto que se usó como el catalizador de policondensación la solución de producto de reacción de titanio/fósforo (TP3-1,5) preparada en el Ejemplo 3 y la cantidad de carga del mismo se cambió hasta 0,413 g. El tiempo de reacción de policondensación se cambió hasta 115 minutos. En el poli(tereftalato de etileno) resultante, el valor de la VI era 0,52 y el contenido de DEG era 1,2% en peso. Con respecto al tono de color, el valor L era 81 y el valor b era 1,8. Con respecto a las concentraciones de metales catalíticos, la concentración de titanio era 8 ppm y la concentración de fósforo era 7 ppm. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 8

40 En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 5, se preparó poli(tereftalato de etileno), excepto que se usó como el catalizador de policondensación la solución de producto de reacción de titanio/fósforo (TP4-3,0) preparada en el Ejemplo 4 y la cantidad de carga del mismo se cambió hasta 2.277 g. El tiempo de reacción de policondensación se cambió hasta 120 minutos. En el poli(tereftalato de etileno) resultante, el valor de la VI era 0,52 y el contenido de DEG era 1,3% en peso. Con respecto al tono de color, el valor L era 81 y el valor b era 0,7. Con respecto a la concentración de metales del catalizador, la concentración de titanio era 38 ppm y la concentración de fósforo era 65 ppm.

#### Ejemplo comparativo 1

45 En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 5, se preparó poli(tereftalato de etileno), excepto que se usó como un catalizador de policondensación una solución al 1,3% de trióxido de antimonio en etilenglicol y la cantidad de carga del mismo era 4,83 g y, por otra parte, se añadieron como estabilizante a la solución de la mezcla de reacción 0,121 g de una solución al 25% de fosfato de trimetilo en etilenglicol. El tiempo de reacción de policondensación era 110 minutos. En el poli(tereftalato de etileno) resultante, el valor de la VI era 0,52 y el contenido de DEG era 1,0% en peso. Con respecto al tono de color, el valor L era 78 y el valor b era 3,5. Con respecto a las concentraciones de metales catalíticos, la concentración de antimonio era 250 ppm y la concentración de fósforo era 26 ppm. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 2

55 En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 5, se preparó poli(tereftalato de etileno), excepto que se usó como un catalizador de policondensación la solución TB preparada en el Ejemplo 1 y la cantidad de carga del mismo era 0,258 g. El tiempo de reacción de policondensación se cambió hasta 95 minutos. En el poli(tereftalato de etileno) resultante, el valor de la VI era 0,52 y el contenido de DEG era 1,3% en peso. Con respecto al tono de color, el valor

L era 81 y el valor b era 6,0. Con respecto a la concentración de metales catalíticos, la concentración de titanio era 13 ppm. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 3

5 En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 5, se preparó poli(tereftalato de etileno), excepto que se cargaron separadamente como un catalizador de policondensación 0,258 g de la solución TB y 0,574 g de la solución P1 preparadas en el Ejemplo 1, sin hacerlas reaccionar entre sí. El tiempo de reacción de policondensación era 110 minutos. En el poli(tereftalato de etileno) resultante, el valor de la VI era 0,52 y el contenido de DEG era 1,3% en peso. Con respecto al tono de color, el valor L era 81 y el valor b era 3,5. Con respecto a las concentraciones de metales del catalizador, la concentración de titanio era 13 ppm y la concentración de fósforo era 14 ppm. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 4

15 En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 6, se preparó poli(tereftalato de etileno), excepto que se cargaron separadamente al sistema de reacción como el catalizador de policondensación 0,258 g de la solución TB preparada en el Ejemplo 1 y 0,335 g de la solución P2, sin hacerlas reaccionar entre sí. El tiempo de reacción de policondensación se cambió hasta 112 minutos. En el poli(tereftalato de etileno) resultante, el valor de la VI era 0,52 y el contenido de DEG era 1,3% en peso. Con respecto al tono de color, el valor L era 81 y el valor b era 3,0. Con respecto a las concentraciones de metales catalíticos, la concentración de titanio era 13 ppm y la concentración de fósforo era 13 ppm. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 5

##### 20 Preparación de catalizador:

En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó un catalizador, excepto que se usó fosfato de di-n-butilo como el compuesto de fósforo en lugar de fosfato de monolaurilo. Las cantidades de los compuestos que se usaban y las condiciones de reacción se cambiaron como sigue.

25 Se disolvieron 38,6 g de fosfato de trimetilo en 537 g de etilenglicol con calentamiento (solución P5) y se añadieron a la solución 435 g de la solución TB y se efectuó la reacción. La temperatura de reacción era 70°C y el tiempo de reacción era una hora. La relación de mezcladura de la solución P2 a la solución TB se controló de modo que la relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio se hiciera 2,0. Posteriormente en la presente memoria, la solución de la mezcla de reacción resultante se denominará "catalizador TPS- 2,0".

30 Para analizar el depósito de reacción en la mezcla de reacción, una muestra de la solución de reacción resultante se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de abertura de malla de 5 µm, para recoger de ese modo el depósito de reacción como un sólido, y el depósito se lavó con agua y se secó. El análisis de las concentraciones de elementos del depósito de reacción resultante se efectuó del mismo modo que se describe anteriormente. Como resultado, el depósito contenía 16,9% de titanio y 21,0% de fósforo. La relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio era 1,9.

##### 35 Preparación de poliéster:

40 En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 5, se preparó poli(tereftalato de etileno), excepto que se usaron como un catalizador de policondensación 0,599 g de la solución de catalizador TP5-2,0 preparada mediante la operación anterior. El tiempo de reacción de policondensación era 100 minutos. En el poli(tereftalato de etileno) resultante, el valor de la VI era 0,52 y el contenido de DEG era 1,3% en peso. Con respecto al tono de color, el valor L era 78 y el valor b era 5,4. Con respecto a las concentraciones de metales catalíticos, la concentración de titanio era 13 ppm y la concentración de fósforo era 16 ppm. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 6

##### Preparación de catalizador:

45 En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó un catalizador, excepto que se usó como un compuesto de fósforo fosfato de trimetilo, en lugar de fosfato de monolaurilo. Las cantidades de los compuestos que se usan y las condiciones de reacción se cambiaron como sigue.

50 Se disolvieron 25,7 g de fosfato de trimetilo en 537 g de etilenglicol con calentamiento (solución P6) y se añadieron a la solución 435 g de la solución TB y se efectuó la reacción a la temperatura de calentamiento de 70°C durante un tiempo de reacción de una hora para obtener una mezcla de reacción. La relación de mezcladura de la solución P2 a la solución TB se controló de modo que la relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio se hiciera 2,0. Posteriormente en la presente memoria, la solución de mezcla de reacción resultante se denominará "catalizador TP6-2,0".

Para analizar el depósito de reacción en el catalizador TP6-2,0 resultante, una muestra de la solución de reacción

5 resultante se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de abertura de malla de 5  $\mu\text{m}$ , para recoger de ese modo el depósito de reacción como un sólido, y el depósito se lavó con agua y se secó. El análisis de la concentración de elementos del depósito de reacción resultante se efectuó del mismo modo que se describe anteriormente. Como resultado, el depósito contenía 16,0% de titanio y 20,9% de fósforo. La relación molar de átomos de fósforo a átomos de titanio era 1,9.

Preparación de poliéster:

10 En los mismos procedimientos que en el Ejemplo 5, se preparó poli(tereftalato de etileno), excepto que se usaron como un catalizador de policondensación 0,591 g de la solución de catalizador TP6-2,0 preparada mediante los susodichos procedimientos. El tiempo de reacción de policondensación era 92 minutos. En el poli(tereftalato de etileno) resultante, el valor de la VI era 0,52 y el contenido de DEG era 1,3% en peso. Con respecto al tono de color, el valor L era 77 y el valor b era 5,9. Con respecto a las concentraciones de metales catalíticos, la concentración de titanio era 13 ppm y la concentración de fósforo era 16 ppm. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Catalizador		IV	Contenido de DEG (% en masa)	Calidad del polímero		
	Tipo de catalizador	Contenidos de los componentes catalíticos			valor L	valor b	valor L-b
		Ti/P (ppm)					
Ejemplo 5	TP1-2,0	13/16	0,52	1,3	81	1,0	80,0
Ejemplo 6	TP2-2,0	12/15	0,52	1,3	81	0,8	80,2
Ejemplo 7	TP3-1,5	8/7	0,52	1,2	81	1,8	79,2
Ejemplo 8	TP4-3,0	38/65	0,52	1,3	81	0,7	80,3
Ejemplo Comparativo 1	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250 (Sb)	0,52	1,0	78	3,5	74,5
Ejemplo Comparativo 2	Solución TB	13/-	0,52	1,3	81	6,0	75,0
Ejemplo Comparativo 3	Solución TB+P1	13/14	0,52	1,3	81	3,5	77,5
Ejemplo Comparativo 4	Solución TB+P1	13/14	0,52	1,3	81	5,0	76,0
Ejemplo Comparativo 5	TP5-2,0	13/16	0,52	1,3	78	5,4	72,6
Ejemplo Comparativo 6	TP6-2,0	13/16	0,52	1,3	77	5,9	71,1



5 Como es evidente a partir de la Tabla 1, los catalizadores obtenidos como productos de reacción de titanio/fósforo descritos en los Ejemplos 1 a 4 de la presente invención son superiores en la reactividad de polimerización según se muestra en los Ejemplos 5 a 8 y hacen posible preparar un poliéster en una cantidad menor que la de un catalizador de compuesto de antimonio convencional, y también mejoran notablemente el matiz de color del poliéster resultante en comparación con un catalizador de antimonio o un sistema catalítico formado por una mezcla simple de un compuesto de titanio y un compuesto de fósforo.

Ejemplo 9

10 Pellas de poli(tereftalato de etileno) preparadas en los mismos procedimientos que en el Ejemplo 5 y que tenían un valor de la VI de 0,64 se secaron y se hilaron en estado fundido para producir un hilo filamentosos no estirado de 333 dtex/36 filamentos, y el hilo no estirado se estiró con una relación de estiramiento de 4,0 para producir un hilo multifilamentoso estirado de 83,25 dtex/36 filamentos. Las propiedades del polímero resultante y las del hilo se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos 10 a 12

15 En cada uno de los Ejemplos 10 a 12, se produjo un hilo de poli(tereftalato de etileno) del mismo modo que en el Ejemplo 9, excepto que se usaron como las pellas de poli(tereftalato de etileno) las pellas de poli(tereftalato de etileno) obtenidas en cada uno de los Ejemplos 6 a 8. Las propiedades de los polímeros resultantes y de los hilos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos comparativos 7 a 10

20 En cada uno de los Ejemplos comparativos 7 a 10, se produjo un hilo de poli(tereftalato de etileno) del mismo modo que en el Ejemplo 9, excepto que se usaron como pellas de poli(tereftalato de etileno) las pellas de poli(tereftalato de etileno) obtenidas en cada uno de los Ejemplos comparativos 1 a 4. Las propiedades de los polímeros resultantes y de los hilos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Condiciones para la preparación de polímero	Calidad del polímero				Calidad del hilo			
		IV	Contenido de DEG (% en masa)	Color			Resistencia (cN/dtex)	Elongación (%)	Altura de materia extraña depositada sobre la hilera (µm)
				valor L	valor b	valor L-b			
Ejemplo 9	Ejemplo 5	0,64	1,3	81	1,0	80,0	3,8	25	4
Ejemplo 10	Ejemplo 6	0,64	1,3	81	0,8	80,2	3,7	23	5
Ejemplo 11	Ejemplo 7	0,64	1,2	81	1,8	79,2	3,7	22	4
Ejemplo 12	Ejemplo 8	0,64	1,3	81	0,7	80,3	3,8	23	7
Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 1	0,64	1,0	78	3,5	74,5	3,7	24	32
Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 2	0,64	1,3	81	6,0	75,0	3,8	24	9
Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo Comparativo 3	0,64	1,3	81	3,5	77,5	3,6	25	9
Ejemplo Comparativo 10	Ejemplo Comparativo 4	0,64	1,3	81	5,0	76,0	3,5	26	9

Ejemplo 13

5 Pellas de poli(tereftalato de etileno) preparadas del mismo modo que en el Ejemplo 5 y que tenían un valor de la VI de 0,64 se secaron a 180°C durante 3 horas y se alimentaron a una extrusora de un solo tornillo (diámetro interno: 65 mm, longitud de recorrido: 1.000 mm, tiempo de permanencia: 10 minutos). Después de que la temperatura de la extrusora se controlara hasta 280°C en la proximidad de una compuerta de carga y se controlara hasta 300°C en la proximidad de una compuerta de descarga, el polímero se fundió al calentar gradualmente y a continuación se extruyó a través de una boquilla de extrusión para película para formar una película no estirada. Esta película no estirada se estiró a 90°C en una dirección longitudinal con una relación de estiramiento de 3,5 (película estirada monoaxialmente), se estiró en una dirección lateral con una relación de estiramiento de 4,0 (película estirada biaxialmente) y a continuación se endureció térmicamente a 200°C para producir una película de poliéster estirada biaxialmente que tenía un grosor de 15 µm. Las propiedades del polímero resultante y la película se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos 14 y 15

15 En cada uno de los Ejemplos 14 a 15, se produjo una película de poli(tereftalato de etileno) del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que se usaron como pellas de poli(tereftalato de etileno) las pellas de poli(tereftalato de etileno) obtenidas en cada uno de los Ejemplos 6 y 7. Las propiedades de los polímeros resultantes y las películas se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos comparativos 11 a 13

20 En cada uno de los Ejemplos comparativos 11 a 13, se produjo una película de poli(tereftalato de etileno) del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que se usaron como pellas de poli(tereftalato de etileno) las pellas de poli(tereftalato de etileno) obtenidas en cada uno de los Ejemplos 1 a 3. Las propiedades de las películas resultantes se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Condiciones para la preparación de polímero	Calidad de la película no estirada		Calidad de la película estirada biaxialmente				
		Turbidez (%)	IV	valor L	valor b	valor L-b	Estabilidad térmica	
Ejemplo 13	Ejemplo 5	0,3	0,58	78,0	3,5	74,5	0,04	
Ejemplo 14	Ejemplo 6	0,3	0,58	79,0	3,2	75,8	0,04	
Ejemplo 15	Ejemplo 7	0,2	0,55	78,0	3,9	74,1	0,05	
Ejemplo Comparativo 11	Ejemplo Comparativo 1	1,0	0,57	70,0	6,0	64,0	0,05	
Ejemplo Comparativo 12	Ejemplo Comparativo 2	0,3	0,52	83,0	10,0	73,0	0,11	
Ejemplo Comparativo 13	Ejemplo Comparativo 3	0,6	0,54	83,0	6,0	77,0	0,08	

## Ejemplo 16

5 Pellas de poli(tereftalato de etileno) obtenidas en el Ejemplo 5 se trataron a 160°C durante 10 minutos, para semicristalizar de ese modo el polímero al usar una máquina de cristalización de tipo de flujo de sistema de alta velocidad, y a continuación se trataron adicionalmente en un flujo de nitrógeno gaseoso a 160°C durante 4 horas, para cristalizar de ese modo el polímero, y a continuación se secaron. Estas pellas se transfirieron a una columna de polimerización en fase sólida de tipo columna de relleno, donde estas pellas se sometieron a una etapa de policondensación en fase sólida en un flujo de nitrógeno gaseoso a 215°C durante de 22 a 25 horas. El tiempo de reacción se controló de modo que el valor de la VI del poli(tereftalato de etileno) resultante se hiciera 0,760. Las propiedades del poli(tereftalato de etileno) resultante se muestran en la Tabla 4.

10 Usando las pellas de poli(tereftalato de etileno) resultantes, se produjo una preforma del siguiente modo.

15 Se secaron 5 kg de poli(tereftalato de etileno) en un flujo de nitrógeno gaseoso a una temperatura de 160°C bajo la presión atmosférica ambiente durante 10 horas o más usando un secador de bandejas y el poli(tereftalato de etileno) secado se alimentó a una máquina de moldeo por inyección ("M-100DM", fabricada por MEIKI CO., LTD.) y a continuación se moldeó por inyección como una preforma cilíndrica que tenía un diámetro externo de aproximadamente 28 mm, un diámetro interno de aproximadamente 19 mm, una longitud de 136 mm, un grosor de la pared en la porción del cuerpo de 4 mm y un peso de aproximadamente 56 g bajo las condiciones de una temperatura del cilindro de 275°C, una velocidad de rotación del tornillo de 160 rpm, un tiempo de compresión primaria de 3,0 segundos, una temperatura de enfriamiento del molde de 10°C y un tiempo de ciclo de 30 segundos. El muestreo se efectuó en una porción central de la porción del cuerpo de la preforma resultante, y a continuación se midieron el valor de la VI, la turbidez, la concentración de acetaldehído y el contenido de trímero cíclico. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.

## Ejemplo 17

25 Se produjo un artículo moldeado de la preforma de poli(tereftalato de etileno) en los mismos procedimientos que en el Ejemplo 16, excepto que se usaron las pellas de poli(tereftalato de etileno) obtenidas en el Ejemplo 6. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 4.

## Ejemplos comparativos 14 a 16

En cada uno de los Ejemplos comparativos 14 a 16, se produjo una preforma de poli(tereftalato de etileno) del mismo modo que en el Ejemplo 16, excepto que se usaron las pellas de poli(tereftalato de etileno) obtenidas en los Ejemplos comparativos 1 a 3. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Condiciones para la preparación de polímero	Calidad del polímero después de la polimerización en fase sólida						Calidad de la preforma				
		IV	Color			Contenido de acetaldehído (ppm)	Contenido de trimero cíclico (% en masa)	VI	Turbidez (%)	Contenido de acetaldehído (ppm)	Contenido de trimero cíclico (% en masa)	
			valor L	valor b	valor L-b							
Ejemplo 16	Ejemplo 5	0,76	83	2,5	80,5	1,0	0,32	0,70	1,5	10	0,35	
Ejemplo 17	Ejemplo 6	0,76	83	2,2	80,8	1,2	0,32	0,69	1,5	11	0,34	
Ejemplo Comparativo 14	Ejemplo Comparativo 1	0,76	80	4,0	76,0	1,0	0,35	0,70	7,0	12	0,37	
Ejemplo Comparativo 15	Ejemplo Comparativo 2	0,76	83	8,0	75,0	2,0	0,30	0,68	1,2	25	0,45	
Ejemplo 16	Ejemplo Comparativo 3	0,76	83	4,5	78,5	1,4	0,32	0,69	1,2	17	0,37	

## Ejemplo 18

Del mismo modo que en el Ejemplo 6, se preparó poli(tereftalato de etileno), excepto que se añadieron 0,041 g de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol ("Irganox 1010", fabricado por Ciba Speciality Chemicals Inc.) al oligómero después de la terminación de la reacción de esterificación. En las pellas de poli(tereftalato de etileno) resultantes, el valor de la VI era 0,63. Con respecto al tono de color, el valor L era 81 y el valor b era 1,9. Con respecto a las concentraciones de metales catalíticos, la concentración de titanio era 12 ppm y la concentración de fósforo era 15 ppm. Estas pellas de poli(tereftalato de etileno) se alimentaron al mismo procedimiento de fabricación de fibras que en el Ejemplo 9. En las fibras de poliéster resultantes, el valor de la VI era 0,62, la resistencia a la tracción era 3,7 cN/dtex, la elongación límite era 23% y la altura de una materia extraña depositada sobre la hilera era 5  $\mu\text{m}$ .

## Ejemplo 19 (ejemplo de referencia)

Preparación de tereftalato de dimetilo recuperado:

Se cargaron 200 g de etilenglicol en un matraz separable de 500 ml y se cargaron 1,5 g de carbonato sódico y 50 g de un residuo de poli(tereftalato de etileno) que comprendía botellas de PET trituradas, y a continuación la temperatura de esta mezcla se incrementó hasta 185°C al calentar con agitación. La mezcla se dejó reposar en esta condición durante 4 horas. Como resultado, el residuo de poli(tereftalato de etileno) se fundió y se completó la reacción de despolimerización del mismo. El producto despolimerizado resultante se concentró al destilar bajo presión reducida y se recuperaron 150 g de etilenglicol como una fracción destilada.

Esta solución concentrada se mezcló con 0,5 g de carbonato sódico como un catalizador de esterificación y se añadieron adicionalmente 100 g de metanol, y a continuación esta mezcla de reacción se agitó a una temperatura del líquido de 75°C bajo la presión atmosférica ambiente durante una hora, para completar de ese modo la reacción de transesterificación.

La mezcla de reacción resultante se enfrió hasta 40°C y se filtró a través de un filtro de vidrio. El tereftalato de dimetilo en bruto recogido sobre el filtro se cargó en 100 g de metanol, se calentó hasta 40°C y se agitó para lavarlo, y a continuación se filtró de nuevo a través de un filtro de vidrio. Las operaciones de lavado y filtración se repitieron dos veces.

El tereftalato de dimetilo en bruto recogido sobre el filtro se cargó a un dispositivo de destilación y se destiló bajo una presión reducida de 6,65 kPa a una relación de reflujo de 0,5, para recoger de ese modo tereftalato de dimetilo como una fracción destilada. La cantidad de la fracción destilada recogida era 47 g. Se midió la cantidad de tereftalato de dimetilo que quedaba en el residuo de destilación. Como resultado, era 2 g. La relación de recuperación de tereftalato de dimetilo era 93% en masa basado en la masa del poliéster cargado.

En el tereftalato de dimetilo recuperado refinado por destilación, se detectaron 0,5 ppm de 2-hidroxitereftalato de dimetilo. La pureza del tereftalato de dimetilo recuperado purificado era 99,9% en masa o mayor.

Preparación de catalizador:

Se mezclaron 131 g de etilenglicol con 3,5 g de fosfato de mono-n-butilo y esta mezcla se disolvió al calentar a 120°C durante 10 minutos. Se añadieron 40 g de etilenglicol a 134,5 g de esta solución en etilenglicol y se disolvieron en la misma 3,8 g de tetrabutóxido de titanio. El sistema de reacción resultante se agitó a 120°C durante 60 minutos para hacer que el compuesto de titanio reaccionara con fosfato de mono-n-butilo y para preparar una suspensión blanca de catalizador que contenía el producto de reacción. El contenido de titanio en esta suspensión de catalizador era 0,3% en masa y la relación molar ( $m_{Ti}/m_P$ ) del contenido de átomos de fósforo al contenido de átomos de titanio era 2,0.

Preparación de poliéster y fibras:

En un recipiente de reacción equipado con un agitador, una columna de destilación de refinado y un condensador de destilación de metanol, una mezcla de 100 g del tereftalato de dimetilo recuperado obtenido mediante los susodichos procedimientos con 70 g de etilenglicol se mezcló con 1,64 g del catalizador de titanio/fósforo y a continuación esta mezcla de reacción se sometió a una reacción de transesterificación mientras se calentaba de 140 a 240°C.

La mezcla que contenía el producto de reacción se transfirió a un recipiente de reacción de policondensación y la reacción de policondensación se efectuó en el mismo bajo alto vacío de 26,67 Pa o menos al calentar hasta 285°C. En el poliéster resultante, el valor de la VI era 0,63 y el contenido de DEG era 0,7% en masa. El poliéster resultante se formó como pellas y se secó. Las pellas de poliéster secadas resultantes se sometieron a una etapa de hilado en estado fundido para producir un hilo filamentosos no estirado de 333 dtex/36 filamentos, y el hilo filamentosos no estirado se estiró con una relación de estiramiento de 4,0 para producir un hilo multifilamentoso estirado que tenía un título de 83,25 dtex/36 filamentos. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 5.

## Ejemplo 20 (Ejemplo de referencia)

## Preparación de tereftalato de dimetilo recuperado

Se preparó un tereftalato de dimetilo recuperado mediante los mismos procedimientos que en el Ejemplo 19.

## Preparación de catalizador

5 Se disolvieron 0,8 g de anhídrido trimelítico en 2,5 g de etilenglicol y se añadieron gota a gota a la solución resultante 0,7 g de tetrabutóxido de titanio (0,5% en moles basado en la cantidad molar de anhídrido trimelítico usada en la preparación del poliéster descrito posteriormente en la presente memoria). Este sistema de reacción se dejó reposar al aire bajo las condiciones de reacción de 80°C y la presión atmosférica ambiente durante 60 minutos, para hacer reaccionar de ese modo tetrabutóxido de titanio con anhídrido trimelítico y para envejecer el producto de reacción. Después de que el sistema de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente y se añadieran al mismo 15 g de acetona, el producto de reacción se recogió al filtrar a través de un papel de filtro nº 5 y se secó a una temperatura de 100°C durante 2 horas. El contenido de titanio del producto de reacción resultante era 11,2% en masa.

15 Posteriormente, se mezclaron 131 g de etilenglicol con 3,5 g de fosfato de mono-n-butilo y esta mezcla se disolvió al calentar a 120°C durante 10 minutos. Se añadieron además 40 g de etilenglicol a 134,5 g de esta solución en etilenglicol y a continuación se disolvieron en la solución 5,0 g del compuesto de titanio. El sistema de reacción resultante se agitó a 120°C durante 60 minutos para hacer que el compuesto de titanio reaccionara con fosfato de mono-n-butilo y para preparar una suspensión blanca de catalizador que contenía el producto de reacción. El contenido de titanio de esta suspensión de catalizador era 0,3% en masa y la relación molar ( $m_{Ti}/m_P$ ) del contenido de átomos de fósforo al contenido de átomos de titanio era 2,0.

## Preparación de poliéster y fibras:

25 En un recipiente de reacción equipado con un agitador, una columna de destilación de refinado y un condensador de destilación de metano, se mezcló una mezcla de 100 g del tereftalato de dimetilo recuperado y 70 g de etilenglicol con 1,64 g del catalizador de titanio/fósforo, y a continuación esta mezcla de reacción se sometió a la reacción de transesterificación mientras se calentaba desde 140 hasta 240°C. La mezcla que contenía el producto de reacción se transfirió a un recipiente de reacción de policondensación y, en el recipiente, se efectuó la reacción de policondensación bajo alto vacío de 26,67 Pa o menos al calentarla hasta 285°C. En el poliéster resultante, el valor de la VI era 0,63 y el contenido de DEG era 0,8% en peso. El poliéster resultante se formó como pellas y se secó. Las pellas de poliéster secadas resultantes se sometieron a un procedimiento de hilado en estado fundido para producir un hilo filamentosos no estirado de 333 dtex/36 filamentos, y el hilo filamentosos no estirado se estiró con una relación de estiramiento de 4,0 para producir un hilo multifilamentoso estirado que tenía un título de 83,25 dtex/36 filamentos. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 5.

## Ejemplo 21 (Ejemplo de referencia)

## Preparación de ácido tereftálico recuperado:

35 Se preparó un tereftalato de dimetilo recuperado mediante los mismos procedimientos que en el Ejemplo 19. A continuación, se mezclaron 100 g del tereftalato de dimetilo recuperado con 200 g de agua y la mezcla se agitó a 180°C y se alimentó a un aparato de reacción de hidrólisis. El tereftalato de dimetilo se hidrolizó al calentar la temperatura del líquido en el aparato de reacción de hidrólisis hasta 250°C con agitación y a continuación el metanol producido durante esta reacción se separó por destilación, junto con agua. La relación en masa de ácido tereftálico a agua en la suspensión de ácido tereftálico/agua resultante era aproximadamente 1:1. El contenido total de 4-carboxibenzaldehído, ácido paratoluico, ácido benzoico y 2-hidroxitereftalato de dimetilo en la suspensión resultante era 1 ppm o menos basado en la masa de ácido tereftálico.

45 Posteriormente, se cargaron 166 g de la suspensión de ácido tereftálico/agua resultante y se cargaron 4.150 g de etilenglicol y se mezclaron entre sí en un separador centrífugo. La relación en masa de ácido tereftálico/agua/etilenglicol era 1:1:50. Esta suspensión en agua/etilenglicol de ácido tereftálico se trató mediante el separador centrífugo, para recoger de ese modo una torta de ácido tereftálico. La relación en masa de ácido tereftálico/agua/etilenglicol en la torta de ácido tereftálico era aproximadamente 83:0,4:14,3. Por otra parte, se añadió etilenglicol y se mezcló con esta suspensión, para controlar de ese modo la relación en masa de ácido tereftálico/etilenglicol de la suspensión de ácido tereftálico/etilenglicol hasta 66:34.

## Preparación de catalizador:

55 Se mezclaron 131 g de etilenglicol con 3,5 g de fosfato de mono-n-butilo y esta mezcla se disolvió al calentar a 120°C durante 10 minutos. Se añadieron 40 g de etilenglicol a 134,5 g de esta solución en etilenglicol y posteriormente se disolvieron en la solución 3,8 g de tetrabutóxido de titanio. El sistema de reacción resultante se agitó a 120°C durante 60 minutos para hacer que el compuesto de titanio reaccionara con fosfato de mono-n-butilo y para preparar una suspensión blanca del catalizador, que contenía el producto de reacción. El contenido de titanio



en esta suspensión de catalizador era 0,3% en masa y la relación molar ( $m_{Ti}/m_P$ ) del contenido de átomos de fósforo al contenido de átomos de titanio era 2,0.

Preparación de poliéster y fibras:

5 Se cargaron 200 g de la suspensión de ácido tereftálico/etilenglicol a un recipiente de reacción equipado con un agitador, una columna de destilación de refinado y un condensador de destilación de metanol, y la reacción de esterificación se efectuó a 270°C bajo la presión de 0,3 MPa durante 240 minutos. Después de retirar la mitad de la mezcla de reacción resultante, la mitad restante se mantuvo a una temperatura de 250°C y se alimentaron a la misma 100 g de la suspensión de ácido tereftálico recuperado/etilenglicol bajo la presión atmosférica ambiente a lo largo de 150 minutos. A continuación, la mezcla de reacción resultante se sometió a la reacción de esterificación y se calentó bajo la presión atmosférica ambiente durante 90 minutos.

15 Durante la reacción, la temperatura en el sistema de reacción se mantuvo a 250°C. Después de retirar la mitad de la mezcla de reacción resultante, se alimentaron a la mitad restante 100 g de la suspensión de ácido tereftálico recuperado/etilenglicol mediante los mismos procedimientos que se describen anteriormente y se repitió la reacción de esterificación. Los susodichos procedimientos se repitieron hasta que el contenido de dietilenglicol en el producto de reacción se hacía constante.

20 Después de que se hiciera constante el contenido de DEG en la mezcla de reacción, la mitad de la mezcla de reacción obtenida mediante esta reacción de esterificación se transfirió a un recipiente de reacción de policondensación y se añadieron al mismo 1,27 g del catalizador de titanio/fósforo. El sistema de reacción resultante se calentó hasta 285°C y la reacción de policondensación se efectuó bajo alto vacío de 26,67 o menos al calentar hasta 285°C. En el poliéster resultante, el valor de la VI era 0,63 y el contenido de DEG era 1,0% en peso. El poliéster resultante se formó como fragmentos y se secó. Los fragmentos de poliéster secado resultantes se sometieron a procedimientos de hilado en estado fundido para producir un hilo filamentososo no estirado de 333 dtex/36 filamentos, y a continuación el hilo filamentososo no estirado se estiró con una relación de estiramiento de 4,0 para producir un hilo multifilamentoso estirado que tenía un título de 83,25 dtex/36 filamentos. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 5.

25 Ejemplo 22 (Ejemplo de referencia)

Preparación de ácido tereftálico recuperado:

Se preparó un ácido tereftálico recuperado mediante las mismas etapas que en el Ejemplo 21.

Preparación de catalizador

30 Se disolvieron 0,8 g de anhídrido trimelítico en 2,5 g de etilenglicol y se añadieron gota a gota a esta solución 0,7 g de tetrabutoxido de titanio (0,5% en moles basado en la cantidad molar de anhídrido trimelítico usado en la preparación de un poliéster que se describirá posteriormente en la presente memoria). Este sistema de reacción se dejó reposar al aire bajo las condiciones de reacción de 80°C y la presión atmosférica ambiente durante 60 minutos, para hacer reaccionar de ese modo tetrabutoxido de titanio con anhídrido trimelítico y para envejecer el producto de reacción. Después de que el sistema de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente y se añadieran al mismo 35 15 g de acetona, el producto de reacción se recogió al filtrar a través de un papel de filtro nº 5 y se secó a una temperatura de 100°C durante 2 horas. El contenido de titanio en el producto de reacción resultante era 11,2% en masa.

40 Posteriormente, se mezclaron 131 g de etilenglicol con 3,5 g de fosfato de mono-n-butilo y esta mezcla se disolvió al calentar a 120°C durante 10 minutos. Se añadieron 40 g de etilenglicol a 134,5 g de esta solución en etilenglicol y se disolvieron en la solución 5,0 g del compuesto de titanio. El sistema de reacción resultante se agitó a 120°C durante 60 minutos para hacer que el compuesto de titanio reaccionara con fosfato de mono-n-butilo y para preparar una suspensión blanca de catalizador que contenía el producto de reacción. El contenido de titanio de esta suspensión de catalizador era 0,3% en masa y la relación molar ( $m_{Ti}/m_P$ ) del contenido de átomos de fósforo al contenido de átomos de titanio era 2,0.

45 Preparación de poliéster y fibras:

50 Se cargaron 200 g de la suspensión de ácido tereftálico/etilenglicol preparada en los susodichos procedimientos a un recipiente de reacción equipado con un agitador, una columna de destilación de refinado y un condensador de destilación de metanol y se efectuó una reacción de esterificación a 270°C bajo la presión de 0,3 MPa durante 240 minutos. Después de retirar la mitad de la mezcla de reacción resultante, la mitad restante se mantuvo a una temperatura de 250°C y se alimentaron a la misma 100 g de la suspensión de ácido tereftálico recuperado/etilenglicol bajo la presión atmosférica ambiente a lo largo de 150 minutos. A continuación, la mezcla de reacción resultante se sometió a la reacción de esterificación y se calentó bajo la presión atmosférica ambiente durante 90 minutos.

55 Durante la reacción, la temperatura en el sistema de reacción se mantuvo a 250°C. Después de retirar la mitad de la

mezcla de reacción resultante, se alimentaron a la mitad restante 100 g de la suspensión de ácido tereftálico recuperado/etilenglicol mediante los mismos procedimientos que se describen anteriormente y se repitió la reacción de esterificación. Los procedimientos anteriores se repitieron hasta que el contenido de DEG en el producto de reacción se hacía constante.

- 5 Después de que se hiciera constante el contenido de DEG en la mezcla de reacción, la mitad de la mezcla de reacción obtenida mediante esta reacción de esterificación se transfirió a un recipiente de reacción de policondensación y se añadieron al mismo 1,27 g del catalizador de titanio/fósforo. El sistema de reacción resultante se calentó hasta 285°C y la reacción de policondensación se efectuó bajo alto vacío de 26,67 Pa o menos. En el poliéster resultante, el valor de la VI era 0,63 y el contenido de DEG era 1,0% en peso.
- 10 El poliéster resultante se formó como pellas y se secó. Las pellas de poliéster secado resultantes se sometieron a una etapa de hilado en estado fundido para producir un hilo filamentosos no estirado de 333 dtex/36 filamentos, y el hilo no estirado se estiró con una relación de estiramiento de 4,0 para producir un hilo multifilamentoso estirado que tenía un título de 83,25 dtex/36 filamentos. Los resultados de medida se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

	Calidad del polímero				Calidad del hilo			
	IV	Contenido de DEG (% en masa)	Color		Resistencia a la tracción (cN/dtex)	Elongación límite (%)	Altura de materia extraña depositada sobre la hilera ( $\mu\text{m}$ )	
			valor L	valor b	valor L-b			
Ejemplo 19*	0,63	0,8	79,8	3,1	76,7	25	2	
Ejemplo 20*	0,63	0,8	8,1	3,2	76,9	26	3	
Ejemplo 21*	0,63	1,0	79,9	2,9	77,0	26	2	
Ejemplo 22*	0,63	1,0	80,2	3,1	77,1	25	3	

\* Ejemplo de referencia

## REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la preparación de un poliéster, que comprende un producto de reacción de

(A) un componente de compuesto de titanio que comprende ácido acético y al menos un miembro seleccionado de compuestos de titanio (1) representados por una fórmula general (I):



fórmula (I) en la que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$ , respectivamente e independientemente entre sí, representa un grupo alquilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono,  $k$  representa un número entero de 1 a 3 y, cuando  $k$  es 2 o 3, dos o tres sustituyentes  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  pueden ser iguales o diferentes entre sí, y compuestos de titanio (2) obtenidos al hacer reaccionar los compuestos de titanio (1) de la fórmula general (I) con ácidos policarboxílicos aromáticos representados por la fórmula general (II):



fórmula (II) en la que  $m$  representa un número entero de 2 a 4, o anhídridos de los ácidos de la fórmula (II); y

(B) un componente de compuesto de fósforo, caracterizado por que:

(1) el componente de compuesto de fósforo (B) comprende al menos un miembro de compuestos de fósforo (3) representados por la fórmula general (III):



fórmula (III) en la que  $\text{R}^5$  representa grupo arilo no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo alquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

y

(2) en el producto de reacción del componente de compuesto de titanio (A) con el componente de compuesto de fósforo (B), una relación molar de la reacción ( $m_{\text{Ti}}/m_{\text{P}}$ ) de una cantidad molar ( $m_{\text{Ti}}$ ), por lo que se refiere a átomos de titanio, del componente de compuesto de titanio (A) a una cantidad molar ( $m_{\text{P}}$ ), por lo que se refiere a átomos de fósforo, del componente de compuesto de fósforo (B) está dentro del intervalo de 1:1 a 1:3.

2. El catalizador para la preparación de un poliéster según la reivindicación 1, en el que los compuestos de titanio (1) de la fórmula (I) se seleccionan de tetraalcóxidos de titanio, trititanatos de octaalquilo y dititanatos de hexaalquilo.

3. El catalizador para la preparación de un poliéster según la reivindicación 1, en el que los ácidos policarboxílicos aromáticos de la fórmula (II) y los anhídridos de los mismos se seleccionan de ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido hemimelítico y ácido piromelítico y anhídridos de los mismos.

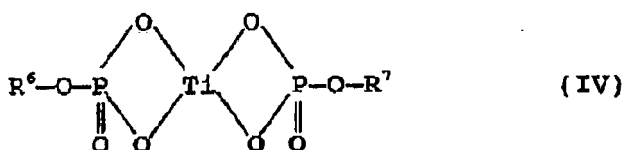
4. El catalizador para la preparación de un poliéster según la reivindicación 1, en el que los compuestos de titanio (2) son productos de reacción de los compuestos de titanio (1) de la fórmula (I) con los ácidos policarboxílicos aromáticos de la fórmula (II) o los anhídridos de los mismos en una relación molar de la reacción de 2:1 a 2:5.

5. El catalizador para la preparación de un poliéster según la reivindicación 1, en el que los compuestos de fósforo (3) de la fórmula (III) se seleccionan de fosfato de monometilo, fosfato de monoetilo, fosfato de mono-*n*-propilo, fosfato de mono-*n*-butilo, fosfato de monohexilo, fosfato de monoheptilo, fosfato de monooctilo, fosfato de monononilo, fosfato de monodecilo, fosfato de monododecilo, fosfato de monolaurilo, fosfato de monooleilo, fosfato de monotetradecilo, fosfato de monofenilo, fosfato de monobencilo, fosfato de mono(4-dodecil)fenilo, fosfato de mono(4-metilfenilo), fosfato de mono(4-etilfenilo), fosfato de mono(4-propilfenilo), fosfato de mono(4-dodecilfenilo),

fosfato de monotolilo, fosfato de monoxililo, fosfato de monobifenilo, fosfato de mononaftilo y fosfato de monoantrilo.

5 6. El catalizador para la preparación de un poliéster según la reivindicación 1, que comprende un producto de reacción del componente de compuesto de titanio (A) que comprende al menos un miembro de los compuestos de titanio de la fórmula (I) en la que k representa 1 con el componente de compuesto de fósforo (B) que comprende al menos un miembro de los compuestos de fósforo (3) de la fórmula (III).

10 7. El catalizador para la preparación de un poliéster según la reivindicación 6, en el que el producto de reacción del componente de compuesto de titanio (A) compuesto por al menos un miembro de los compuestos de titanio de la fórmula (I) en la que k representa 1 con el componente de compuesto de fósforo (B) compuesto por al menos un miembro de los compuestos de fósforo (3) de la fórmula (III) comprende un compuesto representado por la siguiente fórmula (IV):



fórmula (IV) en la que, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, respectivamente e independientemente entre sí, representa un grupo alquilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

15 8. Un procedimiento para preparar un poliéster, que comprende someter a una materia prima de polimerización que comprende al menos un miembro seleccionado de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos con alquilenglicoles y polímeros de bajo grado de polimerización de los ésteres a una reacción de policondensación en presencia del catalizador para la preparación de un poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

20 9. El procedimiento para preparar un poliéster según la reivindicación 8, en el que los átomos de titanio contenidos en el catalizador están presentes en una cantidad en milimoles de 2 a 40% basado en la cantidad total en milimoles del componente de ácido dicarboxílico aromático contenido en la materia prima de polimerización.

10. El procedimiento para preparar un poliéster según la reivindicación 8, en el que los ácidos dicarboxílicos aromáticos se seleccionan de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido difenildicarboxílico, ácido difenilsulfonodicarboxílico, ácido difenilmetanodicarboxílico, ácido difenileterdicarboxílico ácido difenoxietanodicarboxílico y ácido β-hidroxietoxibenzoico.

25 11. El procedimiento para preparar un poliéster según la reivindicación 10, en el que el ácido tereftálico es uno obtenido al despolimerizar poli(tereftalatos de alquileo) e hidrolizar el tereftalato de dimetilo resultante.

30 12. El procedimiento para preparar un poliéster según la reivindicación 8, en el que los ésteres de los ácidos dicarboxílicos aromáticos con los alquilenglicoles son ésteres de ácido tereftálico con alquilenglicoles y son los obtenidos al despolimerizar poli(tereftalatos de alquileo) y transesterificar el tereftalato de dimetilo resultante con los alquilenglicoles.

13. El procedimiento para preparar un poliéster según la reivindicación 11 o 12, en el que los poli(tereftalatos de alquileo) que se van a despolimerizar son artículos moldeados de poli(tereftalato de alquileo) descartados y/o residuos de polímero recuperados en el procedimiento de fabricación de los poli(tereftalatos de alquileo).

35 14. El procedimiento para preparar un poliéster según la reivindicación 8, en el que los alquilenglicoles se seleccionan de etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, neopentilglicol y hexametilenglicol.

15. El procedimiento para preparar un poliéster según la reivindicación 8, en el que la reacción de policondensación se efectúa a una temperatura de 230 a 320°C.