

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE www.cavelier.com
E-MAIL cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 200201352 02020233

Folios: 116

Fecha (AMD): 2002-04-30 17:22:06

Tramite : 032 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señora Jefe de la

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

Referencia : Expediente No. 02.001.352

Solicitante : ATOFINA CHEMICALS, INC.

Asunto : Solicitud de patente para:
"POLICONDENSACION DE POLIESTERES CON
CATALIZADOR Y MEJORADOR DE CATALIZADOR"

Fecha de la solicitud : 9 de enero de 2002

TRAMITE:02 - EVENTO:01 - ACTUACION:444

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al oficio número 09416, notificado por fijación en lista del 14 de marzo de 2002.

2. Mediante el oficio número 09416 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

2.1. En la descripción. Presento junto con este escrito un nuevo capítulo descriptivo en donde se corrigió el término amoniaco por amonio, debido a errores mecanográficos.

2.2. En las reivindicaciones. Presento con este escrito un nuevo pliego reivindicatorio en el cual se corrigió el término amoniaco por amonio, debido a errores mecanográficos

Le solicito se sirva aceptar este nuevo capítulo reivindicatorio en sustitución del presentado originalmente.

Finalmente, solicito a Usted muy comedidamente que si el examinador encuentra alguna discrepancia con respecto a

48
84

alguna de las anteriores explicaciones, éstas sean informadas junto con el examen de fondo y no constituyan impedimento substancial para el buen desarrollo de esta solicitud de patente.

2.3. Copia Certificada. Presento con este escrito copia certificada de la solicitud de patente estadounidense número 09/895,990 del 29 de junio de 2001 junto con su respectiva traducción de su descripción y sus reivindicaciones y carátula, en la cual se basa la reivindicación de la prioridad.

2.4. Documento de cesión del derecho a la patente. Presento junto con este escrito el documento de cesión de los inventores al solicitante debidamente legalizado, junto con su traducción.

2.5. Traducción de la solicitud. Me permito informarle que la traducción de la presente solicitud fue presentada junto con mi memorial número 02001352 00000001

2.6. Recibos. Presento junto con este escrito recibo No.02-24,147, por valor de \$78.000.00, por concepto de modificación en solicitud pendiente.

3. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se continúe su tramitación.

Bogotá, 30 ABR. 2002
Señora Jefe,


EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

✓✓✓ COLO 12362-801-003-5
✓ JJC-ID-66

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES
2000-10

1

SOLICITUD DE:

☐

Corrección de Error Material

☒

Modificación a una solicitud

2

SOLICITANTE

Nombre: **ATOFINA CHEMICAL, INC.**
Sociedad constituida y existente de acuerdo con las leyes de Estados Unidos de América
Dirección: 2000 Market Street,
Philadelphia, Pennsylvania 19103-3222,
Estados Unidos de América

Teléfono: 546 09 70
E-mail: clientes@camyp.com
Fax: 249 40 70
Domicilio: Philadelphia, Estado de Pennsylvania, Estados Unidos de América

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐

Número: _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: Emilio Ferrero

Dirección: Carrera 4ª No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
E-mail: cavelier@cavelier.com
Fax: 217 92 11
Domicilio: Bogotá, Colombia

IDENTIFICACION

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐

Número: 438.019 TP 31.929

4

Número de expediente: 02.001.352

Clase: C08F 4/00

Título de la invención: " POLICONDENSACION DE POLIESTERES CON CATALIZADOR Y MEJORADOR DE CATALIZADOR".

5

Descripción de la corrección o modificación solicitada

Se presenta un nuevo capítulo descriptivo y reivindicatorio en donde se corrigió el término amoniaco por amonio, debido a un error de traducción

6

Comprobante de pago No. 02-24147 **Fecha:** 15 de abril de 2002

7

Anexos:

☒

Comprobante de pago de la tasa por valor de \$ 78.000.

☐

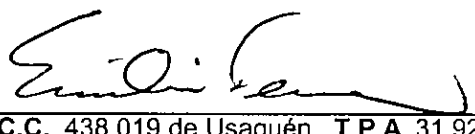
Poderes, si fuere el caso

☐

Certificado de existencia y representación legal, cuando el solicitante sea persona jurídica

8

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA: 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P.A. 31.929

94
86

POLICONDENSACION DE POLIESTERES CON CATALIZADOR
Y MEJORADOR DE CATALIZADOR

Antecedentes de la Invención

Esta invención se relaciona con combinaciones sinérgicas de catalizadores que contienen titanio y realzadores de catalizador de ácido carboxílico o ácido oxálico o sus sales de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio que son útiles en la elaboración de poliésteres. La combinación sinérgica de los catalizadores que contienen titanio con un realzador de catalizador tal como el ácido oxálico, una sal de ácido oxálico o un ácido carboxílico o una sal de ácido carboxílico proporciona reacciones rápidas con propiedades mejoradas tales como contenido reducido de acetaldehído y buenas propiedades de color para el poliéster resultante a unos niveles de catalizador sustancialmente reducidos.

Descripción de la Técnica Anterior

Las reacciones de policondensación que producen poliésteres requieren un período extremadamente largo que se reduce significativamente mediante un catalizador adecuado. Varios tipos de catalizadores se utilizan para acortar el tiempo de reacción. Por ejemplo, dióxido de antimonio, triacetato de antimonio, y trisglicóxido de antimonio se utilizan de manera general como catalizadores de policondensación.

Los compuestos de oxalato de titanilo se han sugerido como catalizadores para las reacciones de policondensación para

producir poliésteres. Sin embargo, los catalizadores de oxalato de titanilo cuando se utilizan como catalizadores de policondensación para poliésteres han originado problemas de color en el poliéster resultante.

Los poliésteres se obtienen mediante esterificación, intercambio de éster o policondensación de ácidos dibásicos tales como el ácido tereftálico y el ácido isoftálico o ésteres de estos, derivados funcionales de cloruros ácidos y glicoles tales como etilenglicol y tetrametilenglicol u óxidos de estos y derivados funcionales derivados de ácido carboxílicos. En este caso, un poliéster simple se obtiene cuando se utiliza un componente ácido dibásico y un componente de glicol. Los copolímeros mezclados se pueden obtener cuando al menos dos o más tipos de componente de ácido dibásico y componente de glicol se mezclan, esterificados o sometidos a intercambio de éster y entonces sometidos a policondensación. Cuando un poliéster simple o dos o más policondensados iniciales de un copoliéster mezclado se someten a policondensación, se obtiene un poliéster ordenado. En esta invención, el término poliéster es una designación general para estos tres tipos.

La literatura anterior ha descrito compuestos de oxalato de titanilo para uso como catalizadores de policondensación para poliésteres. Los compuestos de oxalato de titanilo descritos incluyen oxalato de titanilo de potasio, oxalato de titanilo de amonio, oxalato de titanilo de litio, oxalato de titanilo de sodio, oxalato de titanilo de calcio, oxalato de titanilo de estroncio, oxalato de titanato de bario, oxalato de titanilo de zinc y titanato de titanilo de plomo. Sin embargo, con base en

los ejemplos en tales referencias de la literatura, solo el oxalato de titanilo de potasio y amonio han sido utilizados para catalizar la reacción formadora de poliéster. Ver por ejemplo la publicación de patente Japonesa 42-13030, publicada el 25 de julio de 1967. La solicitud de patente europea EP 0699700 A2 publicada el 3/6/1996 traspasada a Hoechst y titulados "Process for production of Thermostable, Color-neutral, Ntimony-free Polyester and Products Manufactured From It" describe el uso como catalizador de policondesación, sin embargo, solo el oxalato de titanilo de potasio e isopropilo fueron utilizados para tal catalizador y, mientras se describe una mejora en el color y un poliéster libre de antimonio, también se emplearon cobalto o abrillantadores ópticos. Otras patentes han descrito oxalato de titanilo de potasio como catalizador de policondensación para elaborar poliésteres tales como en la patente estadounidense 4,245,086, del inventor Keiichi Uno et al., patente japonesa JP 06128464, el Inventor Ichida, M. et al. Patente estadounidense 3,951,896, titulada "Process pf Producing Poliesther Resin" de Hideo, M. et al, en la columna 3, línea 59 a columna 4, línea 10, contiene una descripción de catalizadores de oxalato de titanilo para poliésteres que incluye una lista de muchos tipos de catalizador de oxalato de titanilo. Sin embargo, solo el oxalato de titanilo de potasio y el oxalato de titanilo de amonio se utilizaron en los ejemplos y el oxalato de titanilo de litio no fue siquiera puesto en la lista como catalizadores de oxalato de titanilo preferidos.

Los catalizadores basados en titanio han mostrado una alta actividad de policondensación, sin embargo; los poliésteres resultantes son de color amarilloso lo cual limitará sus

aplicaciones. Por lo tanto, la actividad de la técnica anterior ha sido dirigida hacia el desarrollo de catalizadores de titanio modificados. Los compuestos de titanio no son un buen catalizador solos. El titanio requiere cocatalizadores o modificadores/promotores para formar un catalizador compuesto. Los compuestos de titanio en la fórmula general de $Ti(OR)_4$, $Ti^{(III)}Ti^{(IV)}O^{(3+4y)/2}$, $RO[Ti(OR)_2O]_nR$, han sido ampliamente reivindicados por otros. Los cocatalizadores o modificadores/promotores, tales como los compuestos de antimonio, compuestos de estaño, compuestos de circonio, compuestos de silicio, compuesto de cobalto, compuesto de aluminio, compuestos de metales alcalinos, compuestos de metales de tierras raras, compuestos de magnesio, compuestos de germanio, compuestos de zinc, compuestos de serie de lantánidos, compuestos de fósforos, haluros, compuestos que contienen azufre, hidróxidos de amonio, y aminas han sido reivindicados junto con compuestos de titanio.

La patente estadounidense 6,166,170 de E.I. Du Pont de Nemours and Company, otorgada el 26 de diciembre de 200 describe una composición de catalizador de un compuesto de titanio, un agente complejante y una solución acuosa de ácido hipofosforoso o una sal. El compuesto de titanio tiene una fórmula general, $Ti(OR)_4$ combinada con un compuesto de circonio, $Zr(OR)_4$. Los agentes del complejo son ácidos hidrocarboxílicos, alcanolaminas, ácidos aminocarboxílicos y sus combinaciones de 2 o más.

La patente estadounidense 6,066,714, de E.I. Du Pont de Nemours and Company, otorgada el 23 de mayo de 200, describe un compuesto orgánico de titanio, un compuesto de fósforo, una amina, y un solvente como catalizador. El compuesto orgánico es

$Ti(OR)_4$. El compuesto de fósforo puede ser $(OR)_x(PO)(OH)_{3-x}$ o $(RO)_y(P_2O_3)(OH)_{4-y}$. La amina es una amina terciaria. Los compuestos de aluminio, cobalto y antimonio y sus combinaciones fueron reivindicados como cocatalizadores.

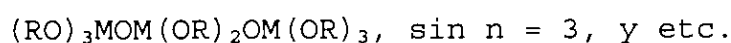
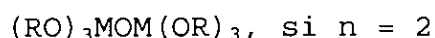
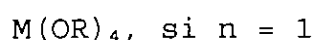
La patente estadounidense 6,034,203, de E.I. du Pont de Nemours and Company, otorgada el 7 de marzo de 2000 describe un proceso catalítico utilizado en oligomerización, polimerización, y despolimerización. El catalizador tiene la fórmula de $M_xTi^{(III)}Ti^{(IV)}O_{(x+3+4y)/2}$, en donde M es metal alcali, tal como Li; x y y son números mayores o iguales a 0 en donde si x es igual cero, Y es un número menor de $\frac{1}{2}$.

La patente estadounidense 5,981,690 de E.I. Du Pont de Nemours and Company, otorgada el 9 de noviembre de 1999. Esta patente muestra una solución de catalizador que contiene un ligando de titanato orgánico, silicatos orgánicos y/o siliconatos, y compuestos de fósforos. El titanio tiene una fórmula de $Ti(OR)_4$; los compuestos de silicio y circonio pueden ser silicato y siliconato orgánico, el compuesto de fósforo puede ser un fosfónico orgánico o un ácido fosfónico. El solvente utilizado fue etilenglicol. El catalizador fue reivindicado para ser utilizado en la fabricación de PET, PEI, PPT, PBT, y etc.

La patente estadounidense 5,866,710 de Tioxide Specialties Limited, publicada el 2 de febrero de 1999 (EP 0812 818 A1, publicada el 17 de diciembre de 1999). Describe un proceso de preparación de un éster en la presencia de un catalizador y una base, el producto de ortoésteres y ortoésteres condensados de circonio y titanio. Los ortoésteres tienen la fórmula de $M(OR)_4$;

8/91

los ortoésteres condensados, $RO[M(OR)_2O]_nR$; donde M puede ser circonio o titanio. El compuesto se puede ilustrar como sigue,



Esta base puede ser seleccionada de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, carbonato de sodio, hidróxido de magnesio y amonio.

WO 00/71252 A1, ACMA Limited, publicada el 30 de noviembre de 2000. Describe una composición de catalizador de esterificación. El catalizador contiene 1) un producto de hidrólisis de ortoésteres y ortoésteres de titanio condensados, circonio o aluminio; 2) un alcohol que contiene al menos 2 grupos hidroxilo; 3) un compuesto de organofósforo que contiene al menos un grupo P-OH y una base; 4) un compuesto de germanio, antimonio o estaño.

WO 99/28033 A1, Tioxide Specialties, publicada el 10 de junio de 1999. Describe una composición de catalizador de esterificación. El catalizador contiene 1) un producto de hidrólisis de ortoésteres y ortoésteres de titanio condensados, circonio o aluminio; 2) un alcohol que contiene al menos 2 grupos hidroxilo; 3) un compuesto de organofósforo que contiene al menos un grupo P-OH y una base.

WO 97/47675 A1, Imperial Chemical Industries PLC, publicada el 18 de diciembre de 1997 también EP 0906356 juntamente con E.I.

100,92

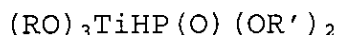
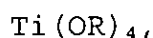
Du Pont de Nemours and Company Inc., describe un catalizador que se obtiene al hacer reaccionar un titanato de alquilo o un circonato de alquilo, un alcohol, un ácido carboxílico 2-hidroxí y una base. Una sal de cobalto (II), un compuesto fosforoso, y un compuesto de sodio se reivindicaron como componentes catalizadores.

Patente estadounidense 5,874,517, Hoechst Celanese Corporation, otorgada el 23 de febrero de 1999. Describe un proceso mejorado de acetaldehído bajo. El proceso utilizó Ti mezclado y catalizadores Sb, sin embargo; se sugirió oxalato de titanilo de potasio como catalizador solo (col. 6, líneas 21 y 22). El oxalato de titanilo de potasio y el catalizador de policondensación fue reivindicado en las reivindicaciones 15 a 20.

Patente estadounidense 5,902,873, de General Electric Company, otorgada el 11 de mayo de 1999; (EP 0909774 A1, publicada el 21 de abril de 1999. Describe una composición de catalizador para la preparación de un poliéster y un copoliéster. El catalizador estaba compuesto de 1) un compuesto basado en titanio o circonio, fórmula general, $Ti(OR)_4$ o $Zr(OR)_4$, los compuestos de titanio quedan estables al agua; 2) compuestos de series de lantánidos, tales como lantano, samario, europio, erbio, terbio, y cerio; 3) compuestos basados en hafnio; 4) un compuesto formado por fosfato, tal como fosfatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, hipofosfatos alcalinos, e hipofosfatos de metal alcalino. La combinación de los componentes anteriores se reivindicó. En particular, el

acetilacetonato de óxido de titanio se reivindicó (en reivindicación 3, columna 13, fila 52 y 53).

Patente estadounidense 6,133,404, National Institute of Technology and Quality, otorgada el 17 de octubre de 2000. Describe un poliéster y un proceso de formación en la presencia de un catalizador compuesto que consiste de un compuesto de titanio, un compuesto de zinc, un compuesto de antimonio, y un compuesto de fósforo. Este catalizador mejora la proporción de producción de poliéster y las propiedades de los polímeros, en particular la biodegradabilidad del polímero. El compuesto de titanio tiene la siguiente fórmula general.



$\text{ROTi[OM(O)R''}]_3$, en donde M se selecciona de un átomo de carbono, átomo de fósforo, átomo de azufre y sus mezclas.

El compuesto de zinc puede ser óxido de zinc, acetato de zinc, cloruro de zinc, hidróxido de zinc y sus mezclas. Un compuesto de antimonio es seleccionado de cloruro de antimonio, acetato de antimonio, óxido de antimonio y sus mezclas. Un compuesto de fósforo puede ser uno de los siguientes, compuestos de ácido fosfórico compuestos de fosfito, compuestos de ácido fosfónico, compuesto de ácido fosfínico y sus mezclas.

La patente estadounidense 5,714,570, de Corea Institute of Science and Technology, otorgada el 3 de febrero de 1998. Revela un método para la preparación de un poliéster mediante el uso de un catalizador compuesto. El catalizador compuesto consiste de n

compuesto de Sb, un compuesto de Ti, un compuesto de Sn. Un compuesto de Ti tiene una fórmula general de $(R_1O)_4TiHP(O)(OR_2)_2$, y el compuesto de estaño $(R_3)_2SnX$, donde x se selecciona de azufre, oxígeno, halógeno, y el compuesto que contiene un éter, un Tio o un enlace de éster. En particular, se reivindicó oxalato de titanio potasio como se muestra en la reivindicación 9 (col. 10, líneas 52 y 53) otros compuestos metálicos (tales como germanio, zinc, manganeso, alcalino, alcalinotérreos) fueron también reivindicados. Se describió tal antioxidante, tal como un fenol oculto, fue utilizado en el proceso.

La patente estadounidense 6,143,837, de Sinco Ricerche, S.P.A., publicada el 7 de noviembre de 2000. Describe un proceso para la preparación de resina de poliéster utilizando catalizador de compuesto de Ti. La actividad de los catalizadores de Ti mostró ser 4 veces mayor que el catalizador 221. Los compuestos de titanio pueden ser seleccionados del grupo que consiste de alcóxidos de titanio, acetilacetonatos de titanio, dióxido de titanio y fosfitos de titanio. Sílice mezclado con Ti se utilizó en sus ejemplos pero no se reivindicó). Un compuesto de cobalto se sugirió para ser utilizado como colorante.

1045

Resumen de la Invención

La presente invención está basada en el descubrimiento de una combinación sinérgica de un catalizador que contiene titanio realzador de catalizador. Esta invención proporciona una mezcla catalítica novedosa que comprende un catalizador que contiene titanio de la fórmula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde X se selecciona del grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y amonio, $m = 1$ o 2 ; y un realzador de catalizador que comprende ácido oxálico o ácido carboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o sus sales de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio. También se proporciona una mezcla catalizadora realzadora novedosa que comprende un compuesto de titanio de la fórmula X_mTiY_o con X seleccionado del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio, $m = 1$ o 2 , Y es un ligando de la fórmula $C_aH_bO_c$, $a = 0$ a 30 , $b = 0$ a 60 y $c = 1$ a 10 , $o = 2, 3, 4$, y un realzador de catalizador y un ácido oxálico o su sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio correspondiente. Una mezcla de catalizador realizado con tres componentes se puede obtener mediante la adición del segundo catalizador bien sea de las anteriores mezclas de catalizador realizados, el segundo catalizador es un compuesto que contiene antimonio o germanio. También se proporciona un catalizador que contiene antimonio realzado que comprende la mezcla de un catalizador que comprende antimonio y un realzador de ácido oxálico o su correspondiente sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio.

Esta invención también proporciona un proceso mejorado de producción de poliéster de policondensación de reactantes que

forman poliéster en la presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar, como catalizador de policondensación, la combinación sinérgica de un catalizador que contiene titanio y un realzador de catalizador descrito en el párrafo precedente. Un poliéster novedoso también se proporciona el cual contiene una combinación sinérgica de un catalizador que contiene titanio y el realzador de catalizador descrito en el párrafo precedente. El proceso mejorado produce un poliéster mejorado que tiene números de acetaldehídos inferiores y buen color. En el catalizador que contiene titanio y la composición realzadora de catalizador puede ser utilizada como un catalizador de policondensación en combinación con estos catalizadores para lograr una actividad catalítica sinérgica.

Descripción detallada de la Invención

La producción de poliéster mediante policondensación de reactivos que forman poliéster es bien conocida por aquellos expertos en la técnica. Un catalizador convencional para la reacción es óxido de antimonio. La presente invención está basada en el descubrimiento de una relación sinérgica entre catalizadores que contienen titanio y realzadores catalíticos carboxílicos o de oxalato. El catalizador y el realzador del catalizador es sorprendente superior en el desempeño como catalizador para reacciones de policondensación al proporcionar una actividad catalítica o cargas catalíticas reducidas y brillo superior en el poliéster resultante.

Los reactivos para formar poliésteres por vía de una reacción en policondensación son bien conocidos por aquellos expertos en la técnica y descritos en las patentes tales como la patente estadounidense 5,198,530 del inventor Kyber, M. et al., patente estadounidense 4,238,593, del inventor B. Duh, la patente estadounidense 4,356,299, del inventor Cholod et al., y la patente estadounidense 3,907,754 del inventor Tershasy et al, cuya descripción se incorpora aquí como referencia. La técnica es también descrita en "Comprehensive Polymer Science, Ed. G.C. Eastmond, et al., Pergamon Press, Oxford 1989, vol. 5. Pp. 275-315, and by R.E. Wilfong, J. Polym. Science, 54 (1961), pp. 385-410.

Una especie comercial particularmente importante de poliéster así producido es el tereftalato de polietileno (PET).

Además de las reacciones de policondensación catalizantes, las combinaciones del catalizador sinérgico de la presente invención son efectivas para catalizar esterificación y reacciones de transesterificación cuando se utilizan en cantidades catalíticamente efectivas con reactivos conocidos para participar en las reacciones de esterificación o transesterificación. Es adecuada una cantidad catalíticamente efectiva.

Una composición mejorada de catalizador realzado de tres componentes puede ser obtenida mediante la adición de un segundo catalizador a una composición de catalizador realzada definida anteriormente, siendo el segundo catalizador un compuesto que contiene antimonio o germanio.

CATALIZADORES DE OXALATO DE TITANIO: ejemplos de catalizadores de oxalato de titanio de la fórmula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde cada x es independientemente seleccionado del grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y antimonio, m = 1 o 2 son bien conocidos. Los oxalatos de titanilo comprenden compuestos de fórmula: $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde X se selecciona del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr y Ba, m = 1 o 2. Los oxalatos de titanilo incluyen oxalatos de titanilo metálicos de la fórmula $M_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$ en donde cada M es independientemente seleccionado de potasio, litio, sodio, o cesio tal como oxalato de titanilo de litio o de potasio y oxalatos de titanilo no metálico tales como oxalato de titanilo de amonio. El oxalato de titanilo puede ser anhidro (n=0) o contener algo de agua de hidratación, es decir N representa la cantidad de agua de hidratación. Preferibles son H, Li, Na, K, Ca, Cs y amonio.

ACIDO CARBOXILICO SAL: ejemplos de realzador de catalizador para los catalizadores de oxalato de titanio son un ácido carboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o su correspondiente sal de ácido carboxílico que tiene un anión seleccionado del grupo que consiste de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio. Como se utiliza aquí, "ácido carboxílico" incluye ácido bicarboxílico. Ejemplos de tales ácidos carboxílicos o sales son bien conocidas e incluyen acetato de sodio, propionato de sodio, citrato de sodio, butirato de sodio, formato de sodio, fumarato de sodio, ácido malónico, acetato de potasio, benzoato de potasio, ácido succínico, ácido glutárico,

ácido adípico, ácido maléico. Los preferidos son acetato de potasio, benzoato de potasio.

CATALIZADORES QUE CONTIENEN TITANIO: ejemplos de compuestos que contienen titanio de la fórmula X_mTiY_o con X seleccionado del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio, $m=0, 1$ o 2 , Y es un ligando de fórmula $C_aH_bO_c$, $a=0$ a 30 , $b=0$ a $60m$ y $c=1$ a 10 , $o=2, 3, 4$, incluye: acetilacetato ($a=5$, $b=7$, y $C=2$); i-propionato ($a=3$, $b=7$, y $c=1$); butóxido ($a=4$, $b=9$, y $C=1$); bis (2,2,6,6-tetrameti-, 5-etanedionato), es decir $a=11$, $b=19$, y $c=2$. Los preferidos son acetilacetato, i-propóxido, bis (2,2,6,6-tetrameti-3,5-heptanedionato).

ACIDO OXALICO O SAL: ejemplos de un realizador de catalizador para dichos compuestos que contienen titanio son ácidos oxálicos o sus correspondientes ácidos oxálicos de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, o amonio. Preferidos son H, Li, Na, K, Ca, Cs, y amonio.

CATALIZADORES QUE CONTIENEN ANTIMONIO: ejemplos de catalizadores que contienen antimonio que pueden ser agregados a la combinación sinérgica del oxalato de titanio realizado con catalizadoras que contienen titanio definidas anteriormente son Sb_2O_3 , $Sb(CH_3COO)_3$, y $Sb_2(OCH_2CH_2O)_3$.

CATALIZADORES QUE CONTIENEN GERMANIO: ejemplos de catalizadores que contienen germanio que pueden ser agregados a la combinación sinérgica del oxalato de titanio realizado o

catalizadores que contienen titanio definidas anteriormente son GeO_2 , $\text{Ge}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ge}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$. Preferido es GeO_2 .

CATALIZADORES QUE CONTIENEN ANTIMONIO REALZABLE: ejemplos de catalizadores que contienen antimonio que pueden ser realizados con un ácido carboxílico o una sal o un ácido oxálico o una sal son Sb_2O_3 , $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Sb}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$.

Cocatalizadores: cocatalizadores que funcionan en combinación con el catalizador que contiene titanio y el realizador incluyen triacetato de antimonio, $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, glicóxido de antimonio, $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, óxido de antimonio (Sb_2O_3).

Una cantidad efectiva para realizar la actividad catalítica del catalizador de oxalato de titanilo o un catalizador que contiene titanio es al menos aproximadamente 0,1 parte de realizador por parte de catalizador de oxalato de titanilo. El preferible va de 0,1 parte a aproximadamente 100 partes de realizador por partes de catalizador basados en el peso total del titanio en el catalizador.

Cuando se usan en combinación con un realizador, una cantidad catalíticamente efectiva de catalizador que contiene titanio se debe agregar a los reactivos formadores de poliéster, generalmente al menos 0,1 parte basada en el peso de titanio. Los preferibles van de aproximadamente 1 parte a 40 partes por millón de catalizador con base en el peso de titanio en el catalizador y el peso de los reactivos formadores de poliéster.

Cuando se utilizan en combinación con un realzador, una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador que contiene antimonio se debe agregar a los reactivos formadores de poliéster. Los preferidos var. desde una parte a aproximadamente 240 partes por millón de catalizador con base en el peso del antimonio del catalizador y el peso de los reactivos formadores de poliéster. Para realzar un catalizador que contiene antimonio, una cantidad efectiva para la actividad catalítica de un catalizador que contiene antimonio es de al menos aproximadamente 0,1 parte de realzador por parte de catalizador que contiene antimonio con base en el peso del antimonio en dicho catalizador que contiene antimonio. Preferible va de 0,1 parte a aproximadamente 80 partes de realzador por parte de catalizador con base en el peso total de titanio en el catalizador.

La cantidad preferida de un catalizador que contiene antimonio o germanio para uso en combinación con oxalato de titanio realzado o catalizador que contiene titanio descrito anteriormente va de aproximadamente 0,1 partes a aproximadamente 80 partes con base en el peso de titanio. Muy preferido va de 1 a 40 partes de catalizador que contiene antimonio o germanio.

Los catalizadores o las mezclas realzadoras de la presente invención son utilizadas para hacer poliésteres típicamente al disolverlos primero en un solvente que es compatible con reactivos formadores de poliéster, o preferibles en uno de los reactivos mismos, tales como etilenglicol.

El desempeño sinérgico de realzador catalizador en combinación con uno o más catalizadores para una reacción de

policondensación para la producción de resina PET se muestra en los siguiente ejemplos.

Ejemplos

En una reacción de policondensación de poliéster, acetaldehído (AA) es un subproducto de polimerización indeseable. El índice de polimerización se mide como proporción en la cual la viscosidad intrínseca (IV) se incrementa durante la reacción. El cambio de viscosidad intrínseca es una indicación del grado de polimerización que ha ocurrido durante la reacción.

Ejemplos 1 a 20 y A a G

La evaluación de catalizador fue llevada a cabo con reactor 2 L de acero inoxidable de 3/16 ajustado con una válvula de bola al fondo del reactor. El recipiente fue equipado con 3 puertos de entrada, un puerto de salida, un puerto de termo pozo y un puerto transductor de presión, y fue agitado verticalmente por un motor eléctrico con monitoreo de amperaje. El laboratorio experimental fue todo conducido sobre una escala de 4,0 moles, usando como reactivos formadores de poliéster, (BHET) y una receta de autoclave de resina de botella normal. Los catalizadores experimentales fueron agregados al momento de cargar el BHET.

Bis (2-hidroxietil)tereftalato (BHET) y un catalizador fueron agregados al reactor y los contenidos blanqueados con nitrógeno. Las mezclas fueron calentadas bajo presión reducida con agitación constante. El etilenglicol (EG) producido durante

la polimerización fue removido y atrapado. La polimerización fue a 280°C, bajo vacío y típicamente alrededor de 1 torr. La reacción fue terminada cuando el torque agitador alcanzó un nivel, indicado por el amperaje del motor agitador, típicamente para un polímero de IV-0,6. El polímero en estado fundido bajo nitrógeno (contenía menos de 2 ppm de oxígeno) fue descargado por la válvula de bola del fondo y calmado en un cono llenado con agua fría. Pepitas de grueso de ¼ de pulgada en diámetro y 1/16 de grueso (para medida de color) fueron hechas por medio de llenar el polímero fundido con un moldeador de presión y enfriados inmediatamente en agua fría.

La viscosidad intrínseca de la solución (IV) fue medida por el siguiente método ASTM D 4603. El acetaldehído (AA) fue medido a 150°C usando cromatografía de gas (GC) equipada con un analizador de cabeza de espacio. La brillante (L*) y amarillez (b*) fueron determinadas por el método e instrumento de Lab Hunter.

Veintisiete muestras ejemplo fueron llevadas usando el anterior procedimiento y varios catalizadores y cantidades de promotor de catalizador.

Ejemplo A de catalizador - 180 ppm de oxalato de potasio - tiempo de reacción - 124 minutos.

Ejemplo B de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio - tiempo de reacción = 118 minutos.

Ejemplo C de catalizador - 6 ppm de oxalato de titanilo de titanio de potasio - tiempo de reacción = 71 minutos.

Ejemplo D de catalizador - 25 ppm de óxido de antimonio a partir de antimonio (III) - tiempo de reacción = 122 minutos.

Ejemplo 1 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio - tiempo de reacción = 111 minutos.

Ejemplo 2 de catalizador - 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 120 minutos.

Ejemplo 3 de catalizador - 180 ppm de oxalato de potasio + 50 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 130 minutos.

Ejemplo 4 de catalizador - 90 ppm de oxalato de potasio + 100 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 112 minutos.

Ejemplo 5 de catalizador - 2 ppm titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 105 minutos.

Ejemplo E de catalizador - 240 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 90 minutos.

Ejemplo F de catalizador - 240 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 100 minutos.

Ejemplo 6 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 73 minutos.

Ejemplo 7 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de amonio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 78 minutos.

Ejemplo 8 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de amonio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 79 minutos.

Ejemplo 9 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de amonio + 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de amonio + 90 ppm de oxalato de amonio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 77 minutos.

Ejemplo 10 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de acetato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 81 minutos.

Ejemplo 11 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de benzoato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 72 minutos.

Ejemplo 12 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)oxotitanio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 72 minutos.

○ Ejemplo 13 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de di(i-propóxido)bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)titanio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 100 minutos.

Ejemplo 14 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de acetilacetionato de óxido de titanio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 114 minutos.

○ Ejemplo 15 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de calcio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 109 minutos.

Ejemplo 16 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 45 ppm de ácido oxálico + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 108 minutos.

Ejemplo 17 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de sodio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 108 minutos.

Ejemplo 18 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de litio + 50 ppm de oxalato de litio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 102 minutos.

○ Ejemplo G de catalizador - 60 ppm de germanio a partir de óxido de germanio - tiempo de reacción = 149 minutos.

Ejemplo 19 de catalizador - 10 ppm de germanio a partir de óxido de germanio + 90 ppm de oxalato de potasio - tiempo de reacción = 130 minutos.

○ Ejemplo 20 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio + 7 ppm de germanio a partir de óxido de germanio - tiempo de reacción = 123 minutos.

Al comparar los ejemplos A, D, 2, 3, 4 E y F, 180 ppm de oxalato de potasio solo produjo un polímero común IV de 0,252 después de 124 minutos, 25 ppm de antimonio en óxido de antimonio produjo un polímero con un IV de 0,230 después de 122 minutos. Se muestra en los ejemplos 2, 3, y 4 que la adición de oxalato de potasio al antimonio mejoró la velocidad de polimerización, produjo la cantidad de acetaldehído, y también incrementó la brillantez en comparación con los ejemplos E y F.

Al comparar los ejemplos B y 5, usando la combinación de oxalato de titanilo de potasio, oxalato de potasio, y óxido de antimonio, la velocidad de polimerización fue mucho mayor, la concentración de acetaldehídos fue menor, y el polímero resultante fue más brillante y menos amarilloso.

Al comparar los ejemplos 5, E y F, los tres componentes de catalizador produjeron mayor brillantez y menos amarillosidad al polímero que el óxido de antimonio. Es preferible que la velocidad para los tres componentes puede ser mejorada adicionalmente en la cantidad de acetaldehído en el polímero resultante puede adicionalmente ser reducida ajustando la composición de los tres componentes.

Al comparar los ejemplos 6 a 9, reemplazando el potasio con amonio con tres componentes de catalizador redujo la velocidad de polimerización ligeramente. El polímero resultante por el catalizador que contenía el amonio fue ligeramente más amarilla.

Al comparar los ejemplos 5, 6, 10 a 14, diferentes ligandos tales como oxalato, acetato, benzoato, bis-2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato, i-propoxidato, acetilacetionato han sido usados. Los catalizadores que contenían estos ligandos polimerizaron el BHET en una velocidad comparable con el catalizador que contenía oxalato. Sin embargo, los polímeros que usan catalizadores que contiene ligandos en vez de oxalato fueron menos brillantes y más amarillos. Por lo tanto, la modalidad de oxalato de la presente invención es la preferida sobre las modalidades que contienen ligandos de la invención.

Al comparar los ejemplos 5, 15 a 18, aunque los catalizadores que contenían H, Li, Na, K y Ca pueden polimerizar el BHET a una velocidad similar, los catalizadores que contenían Li produjeron la menor cantidad de acetaldehído en el polímero resultante y por lo tanto es el preferido.

Al comparar los ejemplos G, 19 y 20, el catalizador de germanio puede ser promovido o mejorado por el oxalato de potasio.

11/11

REIVINDICACIONES

1. Una combinación de catalizador que comprende un oxalato de titanilo de la fórmula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y amonio, $m = 1$ o 2 ; y un realzador de catalizador que comprende ácido oxálico o ácido carboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o sus correspondientes sales de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o una sal de amonio.
2. Un catalizador mejorado que comprende un compuesto de titanio de la fórmula X_mTiY_o con X seleccionado del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio, $m = 1$ o 2 , Y es un ligando de la fórmula $C_aH_bO_c$, $a = 0$ a 30 , $b = 0$ a 60 y $c = 1$ a 10 , $o = 2, 3, 4$, y un realzador de catalizador y un ácido oxálico o su sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o una sal de amonio.
3. El catalizador de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente un mejorador de catalizador adicional de un compuesto que contiene antimonio o germanio.
4. El catalizador de la reivindicación 2 que comprende adicionalmente un mejorador de catalizador adicional de un compuesto que contiene antimonio o germanio.
5. Una combinación de catalizador mejorado que comprende un catalizador que contiene antimonio y un mejorador de

120 112

catalizador de un ácido oxálico o su correspondiente sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o una sal de amonio.

6. Una combinación de catalizador mejorado que comprende un catalizador que contiene germanio y un mejorador de catalizador de un ácido oxálico o su correspondiente sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o una sal de amonio.
7. La combinación catalizadora de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde la concentración de titanio está entre 0,1 a 100 ppm.
8. La combinación de la reivindicación 1 en donde el mejorador de catalizador se selecciona a partir del grupo que consiste de oxalato de titanilo de litio, oxalato de titanilo de potasio y oxalato de titanilo de amonio.
9. La combinación de la reivindicación 2 en donde el mejorador de catalizador se selecciona a partir del grupo que consiste de oxalato de litio, LiC_2O_4 , oxalato de sodio, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, oxalato de potasio, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, oxalato de rubidio, $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$, y oxalato de cesio $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
10. La combinación de la reivindicación 1 en donde el oxalato de titanilo se selecciona a partir del grupo que consiste de oxalatos de titanilo metálico de la fórmula $\text{M}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ en donde cada M se selecciona a partir de potasio, litio, sodio, cesio, y un catión no metálico tal como un amonio.

11. La combinación de la reivindicación 1, en donde el mejorador de catalizador es oxalato de litio y el oxalato de titanilo es oxalato de titanilo de litio.
12. La combinación de la reivindicación 5 en donde el catalizador que contiene antimonio se selecciona a partir del grupo que consiste de triacetato de antimonio, $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, triglicóxido de antimonio, $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, óxido de antimonio (Sb_2O_3).
13. La combinación de la reivindicación 1, en donde el mejorador de catalizador de oxalato comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del titanio.
14. La combinación de la reivindicación 2, en donde el mejorador de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del titanio.
15. La combinación de la reivindicación 5, en donde el mejorador de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del antimonio.
16. La combinación de la reivindicación 6, en donde el mejorador de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del germanio.

17. La combinación de la reivindicación 3, en donde el mejorador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la composición.
18. La combinación de la reivindicación 4, en donde el mejorador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la composición.
19. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada del poliéster que forma por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 1.
20. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 2.
21. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de los reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 5.
22. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de

policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 6.

23. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 7.
24. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 9.
25. Un poliéster mejorado que contiene la combinación de la reivindicación 1.
26. El poliéster mejorado de la reivindicación 24 en donde la combinación de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes por millón de poliéster.
27. El poliéster mejorado producido por el proceso de la reivindicación 19.
28. Un poliéster mejorado que contiene la composición de la reivindicación 2.
29. El poliéster mejorado de la reivindicación 24 en donde el poliéster es tereftalato de polietileno.

30. La combinación de la reivindicación 1 disuelta en un disolvente.

31. La combinación de la reivindicación 30 en donde el disolvente es etilenglicol.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se basa en el descubrimiento de que los oxalatos de no titanio pueden promover la funcionalidad catalítica de los catalizadores de oxalato de titanio. Esta invención suministra una composición catalítica novedosa que contiene un catalizador de oxalato de titanilo y un mejorador de catalizador de oxalato metálico y opcionalmente contiene un cocatalizador metálico tal como catalizador con base en antimonio. Una relación sinérgica ha sido descubierta entre el catalizador de oxalato de titanilo y el mejorado de catalizador. Una relación sinérgica también se ha descubierto entre el catalizador de oxalato de titanilo, el mejorador de catalizador y un cocatalizador metálico tal como el óxido de antimonio o el triacetato de antimonio. También se suministra un proceso mejorado para producir poliéster por la policondensación de reactivos formadores de poliéster en la presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador de policondensación, la composición catalizadora novedosa que contiene un oxalato de titanilo tal como el oxalato de titanilo de litio y un mejorador de catalizador tal como un oxalato metálico de no titanilo similar al oxalato de litio y opcionalmente contiene un catalizador metálico tal como un óxido de antimonio o un triacetato de antimonio. El proceso mejorado produce un poliéster mejorado que tiene menor número de acetaldehído y un buen color. La composición de oxalato de titanilo/mejorador de catalizador puede ser utilizado como un catalizador de policondensación en combinación con otros catalizadores para lograr actividad catalítica sinérgica. Se

~~33~~ 112

prefiere una combinación de oxalato de titanilo de litio o potasio, Li_2 o $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{C}_4)_2$, litio o oxalato de potasio, Li_2 o $\text{K}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ con óxido de antimonio o triacetato de antimonio o triglicóxido de antimonio.

COLO 12362 801 003-5
JJC/jag.
65

127
119

PA 506783



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME;

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

January 04, 2002

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 09/895,990

FILING DATE: June 29, 2001

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



L. Edele

L. EDELEN
Certifying Officer

07-02-01

A

120

Please type a plus sign (+) inside this box → ☐Approved for use through 09/30/2000 OMB 0651-0032
Patent and Trademark Office: U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

**UTILITY
PATENT APPLICATION
TRANSMITTAL**

(Only for new nonprovisional applications under 37 C.F.R. § 1.53(b))

Attorney Docket No. IR 3480A CIP

First Inventor or Application Identifier: Conor M. Dowling, et al.

Title: See I in Addendum

Express Mail Label No. EF298711135US

APPLICATION ELEMENTS
See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents.ADDRESS TO: Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, DC 20231

1. ☒ * Fee Transmittal Form (e.g., PTO/SB/17)
(Submit an original and a duplicate for fee processing)
2. ☒ Specification [Total Pages: 21]
(preferred arrangement set forth below)
- Descriptive title of the invention
 - Cross References to Related Applications
 - Statement Regarding Fed sponsored R & D
 - Reference to Microfiche Appendix
 - Background of the invention
 - Brief Summary of the invention
 - Brief Description of the Drawings (if filed)
 - Detailed Description
 - Claim(s)
 - Abstract of the Disclosure
3. ☐ Drawing(s) (35 U.S.C. 113) [Total Sheets:]
4. ☐ Oath or Declaration [Total Pages:]
- a. ☐ Newly executed (original or copy)
 - b. ☐ Copy from a prior application (37 C.F.R. § 1.63(d))
(for continuation/divisional with Box 16 completed)
 - i. ☐ DELETION OF INVENTOR(S)
Signed statement attached deleting
inventor(s) named in the prior application,
see 37 C.F.R. §§ 1.63(d)(2) and 1.33(b).

5. ☐ Microfiche Computer Program (Appendix)
6. Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission
(if applicable, all necessary)
- a. ☐ Computer Readable Copy
 - b. ☐ Paper Copy (identical to computer copy)
 - c. ☐ Statement verifying identity of above copies

ACCOMPANYING APPLICATION PARTS

7. ☐ Assignment Papers (cover sheet & document(s))
8. ☐ 37 C.F.R. § 3.73(b) Statement of Power of Attorney
(when there is an assignee)
9. ☐ English Translation Document (if applicable)
10. ☐ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 [Copies of IDS Citations:]
11. ☐ Preliminary Amendment
12. ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503)
(Should be specifically itemized)
13. ☐ * Small Entity Statement(s) filed in prior application
(PTO/SB/09-12) Status still proper and desired
14. ☐ Certified Copy of Priority Document(s)
(if foreign priority is claimed)
15. ☒ Other: Unexecuted Combined Declaration and Power of Attorney

* NOTE FOR ITEMS 1 & 13: IN ORDER TO BE ENTITLED TO PAY SMALL ENTITY FEES, A SMALL ENTITY STATEMENT IS REQUIRED (37 C.F.R. § 1.27), EXCEPT IF ONE FILED IN A PRIOR APPLICATION IS RELIED UPON (37 C.F.R. § 1.33).

16. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box, and supply the requisite information below and in a preliminary amendment:

☐ Continuation ☐ Divisional ☒ Continuation-in-part (CIP) of prior application No. 09/747,115

Prior application information: Examiner S. ACQUAH Group / Art Unit: 1711

For CONTINUATION or DIVISIONAL APPS only: The entire disclosure of the prior application, from which an oath or declaration is supplied under Box 4b, is considered a part of the disclosure of the accompanying continuation or divisional application and is hereby incorporated by reference. The incorporation can only be relied upon when a portion has been inadvertently omitted from the submitted application parts.

17. CORRESPONDENCE ADDRESS☐ Customer Number or Bar Code Labelor ☒ Correspondence address below

(Insert Customer No. or Attach bar code label here)

Name: Nicholas J. DeBenedictis

ATOFINA Chemicals, Inc.

Address: Patent Department - 26th Floor

2000 Market Street

City: Philadelphia

State: PA

Zip Code: 19103-3222

Country: U.S.A.

Telephone: 215-419-7693

Fax: 215-419-7075

Name (Print/Type): Nicholas J. DeBenedictis

Registration No. (Attorney/Agent): 25,670

Signature: 

Date: 6/29/01

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Box Patent Application, Washington, DC 20231.

~~129~~
121

- [illegible]

170
122

FEE TRANSMITTAL		Complete If Known		
		Application Number	Not yet assigned	
Patent fees are subject to annual revision on October 1 These are the fees effective October 1, 1997 Small Entity payments must be supported by a small entity statement, otherwise large entity fees must be paid. See Forms PTO/SB/09-12. See 37 C.F.R. §§1.27 and 1.28.		Filing Date	Herewith	
		First Named Inventor	Dowling, et al.	
		Examiner Name	Not yet assigned	
		Group / Art Unit	Not yet assigned	
TOTAL AMOUNT OF PAYMENT	(\$)	988.00	Attorney Docket No.	IR3480A CIP

METHOD OF PAYMENT (check one)	FEE CALCULATION (continued)																																																																																																																																																																																											
1. ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge indicated fees and credit any over payments to: Deposit Account Number <u>01-2717</u> Deposit Account Name <u>ATOFINA Chemicals, Inc.</u> ☒ Charge Any Additional Fee Required Under 37 C.F.R. §§ 1.18 and 1.17 ☒ Charge the Issue Fee Set in 37 C.F.R. § 1.18 at the Mailing of the Notice of Allowance	3. ADDITIONAL FEES <table border="1"><thead><tr><th>Large Fee Code</th><th>Entity Fee (\$)</th><th>Small Fee Code</th><th>Entity Fee (\$)</th><th>Fee Description</th><th>Fee Paid</th></tr></thead><tbody><tr><td>105</td><td>130</td><td>205</td><td>85</td><td>Surcharge - late filing fee or oath</td><td>0.00</td></tr><tr><td>127</td><td>50</td><td>227</td><td>25</td><td>Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet</td><td>0.00</td></tr><tr><td>139</td><td>130</td><td>139</td><td>130</td><td>Non-English specification</td><td>0.00</td></tr><tr><td>147</td><td>2,520</td><td>147</td><td>2,520</td><td>For filing a request for reexamination</td><td>0.00</td></tr><tr><td>112</td><td>820*</td><td>112</td><td>820*</td><td>Requesting publication of SIR prior to Examiner action</td><td>0.00</td></tr><tr><td>113</td><td>1,840*</td><td>113</td><td>1,840*</td><td>Requesting publication of SIR after Examiner action</td><td>0.00</td></tr><tr><td>115</td><td>110</td><td>215</td><td>55</td><td>Extension for reply within first month</td><td>0.00</td></tr><tr><td>116</td><td>400</td><td>216</td><td>200</td><td>Extension for reply within second month</td><td>0.00</td></tr><tr><td>117</td><td>950</td><td>217</td><td>475</td><td>Extension for reply within third month</td><td>0.00</td></tr><tr><td>118</td><td>1,510</td><td>218</td><td>755</td><td>Extension for reply within fourth month</td><td>0.00</td></tr><tr><td>128</td><td>2,060</td><td>228</td><td>1,030</td><td>Extension for reply within fifth month</td><td>0.00</td></tr><tr><td>119</td><td>310</td><td>219</td><td>155</td><td>Notice of Appeal</td><td>0.00</td></tr><tr><td>120</td><td>310</td><td>220</td><td>155</td><td>Filing a brief in support of an appeal</td><td>0.00</td></tr><tr><td>121</td><td>270</td><td>221</td><td>135</td><td>Request for oral hearing</td><td>0.00</td></tr><tr><td>138</td><td>1,510</td><td>138</td><td>1,510</td><td>Petition to institute a public use proceeding</td><td>0.00</td></tr><tr><td>140</td><td>110</td><td>240</td><td>55</td><td>Petition to revive - unavoidable</td><td>0.00</td></tr><tr><td>141</td><td>1,320</td><td>241</td><td>660</td><td>Petition to revive - unintentional</td><td>0.00</td></tr><tr><td>142</td><td>1,320</td><td>242</td><td>660</td><td>Utility issue fee (or reissue)</td><td>0.00</td></tr><tr><td>143</td><td>450</td><td>243</td><td>225</td><td>Design issue fee</td><td>0.00</td></tr><tr><td>144</td><td>670</td><td>244</td><td>335</td><td>Plant issue fee</td><td>0.00</td></tr><tr><td>122</td><td>130</td><td>122</td><td>130</td><td>Petitions to the Commissioner</td><td>0.00</td></tr><tr><td>123</td><td>50</td><td>123</td><td>50</td><td>Petitions related to provisional applications</td><td>0.00</td></tr><tr><td>126</td><td>240</td><td>126</td><td>240</td><td>Submission of Information Disclosure Stmt</td><td>0.00</td></tr><tr><td>581</td><td>40</td><td>581</td><td>40</td><td>Recording each patent assignment per property (times number of properties)</td><td>0.00</td></tr><tr><td>146</td><td>790</td><td>246</td><td>395</td><td>Filing a submission after final rejection (37 CFR 1.129(a))</td><td>0.00</td></tr><tr><td>149</td><td>790</td><td>249</td><td>395</td><td>For each additional invention to be examined (37 CFR 1.129(b))</td><td>0.00</td></tr><tr><td colspan="5">Other fee (specify) _____</td><td>0.00</td></tr><tr><td colspan="5">Other fee (specify) _____</td><td>0.00</td></tr><tr><td colspan="5">* Reduced by Basic Filing Fee Paid</td><td></td></tr><tr><td colspan="5">SUBTOTAL (3)</td><td>(\$)</td><td>0.00</td></tr></tbody></table>	Large Fee Code	Entity Fee (\$)	Small Fee Code	Entity Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid	105	130	205	85	Surcharge - late filing fee or oath	0.00	127	50	227	25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet	0.00	139	130	139	130	Non-English specification	0.00	147	2,520	147	2,520	For filing a request for reexamination	0.00	112	820*	112	820*	Requesting publication of SIR prior to Examiner action	0.00	113	1,840*	113	1,840*	Requesting publication of SIR after Examiner action	0.00	115	110	215	55	Extension for reply within first month	0.00	116	400	216	200	Extension for reply within second month	0.00	117	950	217	475	Extension for reply within third month	0.00	118	1,510	218	755	Extension for reply within fourth month	0.00	128	2,060	228	1,030	Extension for reply within fifth month	0.00	119	310	219	155	Notice of Appeal	0.00	120	310	220	155	Filing a brief in support of an appeal	0.00	121	270	221	135	Request for oral hearing	0.00	138	1,510	138	1,510	Petition to institute a public use proceeding	0.00	140	110	240	55	Petition to revive - unavoidable	0.00	141	1,320	241	660	Petition to revive - unintentional	0.00	142	1,320	242	660	Utility issue fee (or reissue)	0.00	143	450	243	225	Design issue fee	0.00	144	670	244	335	Plant issue fee	0.00	122	130	122	130	Petitions to the Commissioner	0.00	123	50	123	50	Petitions related to provisional applications	0.00	126	240	126	240	Submission of Information Disclosure Stmt	0.00	581	40	581	40	Recording each patent assignment per property (times number of properties)	0.00	146	790	246	395	Filing a submission after final rejection (37 CFR 1.129(a))	0.00	149	790	249	395	For each additional invention to be examined (37 CFR 1.129(b))	0.00	Other fee (specify) _____					0.00	Other fee (specify) _____					0.00	* Reduced by Basic Filing Fee Paid						SUBTOTAL (3)					(\$)	0.00
Large Fee Code	Entity Fee (\$)	Small Fee Code	Entity Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid																																																																																																																																																																																							
105	130	205	85	Surcharge - late filing fee or oath	0.00																																																																																																																																																																																							
127	50	227	25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet	0.00																																																																																																																																																																																							
139	130	139	130	Non-English specification	0.00																																																																																																																																																																																							
147	2,520	147	2,520	For filing a request for reexamination	0.00																																																																																																																																																																																							
112	820*	112	820*	Requesting publication of SIR prior to Examiner action	0.00																																																																																																																																																																																							
113	1,840*	113	1,840*	Requesting publication of SIR after Examiner action	0.00																																																																																																																																																																																							
115	110	215	55	Extension for reply within first month	0.00																																																																																																																																																																																							
116	400	216	200	Extension for reply within second month	0.00																																																																																																																																																																																							
117	950	217	475	Extension for reply within third month	0.00																																																																																																																																																																																							
118	1,510	218	755	Extension for reply within fourth month	0.00																																																																																																																																																																																							
128	2,060	228	1,030	Extension for reply within fifth month	0.00																																																																																																																																																																																							
119	310	219	155	Notice of Appeal	0.00																																																																																																																																																																																							
120	310	220	155	Filing a brief in support of an appeal	0.00																																																																																																																																																																																							
121	270	221	135	Request for oral hearing	0.00																																																																																																																																																																																							
138	1,510	138	1,510	Petition to institute a public use proceeding	0.00																																																																																																																																																																																							
140	110	240	55	Petition to revive - unavoidable	0.00																																																																																																																																																																																							
141	1,320	241	660	Petition to revive - unintentional	0.00																																																																																																																																																																																							
142	1,320	242	660	Utility issue fee (or reissue)	0.00																																																																																																																																																																																							
143	450	243	225	Design issue fee	0.00																																																																																																																																																																																							
144	670	244	335	Plant issue fee	0.00																																																																																																																																																																																							
122	130	122	130	Petitions to the Commissioner	0.00																																																																																																																																																																																							
123	50	123	50	Petitions related to provisional applications	0.00																																																																																																																																																																																							
126	240	126	240	Submission of Information Disclosure Stmt	0.00																																																																																																																																																																																							
581	40	581	40	Recording each patent assignment per property (times number of properties)	0.00																																																																																																																																																																																							
146	790	246	395	Filing a submission after final rejection (37 CFR 1.129(a))	0.00																																																																																																																																																																																							
149	790	249	395	For each additional invention to be examined (37 CFR 1.129(b))	0.00																																																																																																																																																																																							
Other fee (specify) _____					0.00																																																																																																																																																																																							
Other fee (specify) _____					0.00																																																																																																																																																																																							
* Reduced by Basic Filing Fee Paid																																																																																																																																																																																												
SUBTOTAL (3)					(\$)	0.00																																																																																																																																																																																						
2. ☐ Payment Enclosed: ☐ Check ☐ Money Order ☐ Other																																																																																																																																																																																												
FEE CALCULATION																																																																																																																																																																																												
1. BASIC FILING FEE <table border="1"><thead><tr><th>Large Fee Code</th><th>Entity Fee (\$)</th><th>Small Fee Code</th><th>Entity Fee (\$)</th><th>Fee Description</th><th>Fee Paid</th></tr></thead><tbody><tr><td>101</td><td>780</td><td>201</td><td>385</td><td>Utility filing fee</td><td>710.00</td></tr><tr><td>106</td><td>330</td><td>206</td><td>165</td><td>Design filing fee</td><td></td></tr><tr><td>107</td><td>540</td><td>207</td><td>270</td><td>Plant filing fee</td><td></td></tr><tr><td>108</td><td>790</td><td>208</td><td>395</td><td>Reissue filing fee</td><td></td></tr><tr><td>114</td><td>150</td><td>214</td><td>75</td><td>Provisional filing fee</td><td></td></tr><tr><td colspan="5">SUBTOTAL (1)</td><td>(\$)</td><td>710.00</td></tr></tbody></table>		Large Fee Code	Entity Fee (\$)	Small Fee Code	Entity Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid	101	780	201	385	Utility filing fee	710.00	106	330	206	165	Design filing fee		107	540	207	270	Plant filing fee		108	790	208	395	Reissue filing fee		114	150	214	75	Provisional filing fee		SUBTOTAL (1)					(\$)	710.00																																																																																																																																																
Large Fee Code	Entity Fee (\$)	Small Fee Code	Entity Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid																																																																																																																																																																																							
101	780	201	385	Utility filing fee	710.00																																																																																																																																																																																							
106	330	206	165	Design filing fee																																																																																																																																																																																								
107	540	207	270	Plant filing fee																																																																																																																																																																																								
108	790	208	395	Reissue filing fee																																																																																																																																																																																								
114	150	214	75	Provisional filing fee																																																																																																																																																																																								
SUBTOTAL (1)					(\$)	710.00																																																																																																																																																																																						
2. EXTRA CLAIM FEES <table border="1"><thead><tr><th>Large Fee Code</th><th>Entity Fee (\$)</th><th>Small Fee Code</th><th>Entity Fee (\$)</th><th>Fee Description</th><th>Fee Paid</th></tr></thead><tbody><tr><td>103</td><td>22</td><td>203</td><td>11</td><td>Claims in excess of 20</td><td></td></tr><tr><td>102</td><td>82</td><td>202</td><td>41</td><td>Independent claims in excess of 3</td><td></td></tr><tr><td>104</td><td>270</td><td>204</td><td>135</td><td>Multiple dependent claim, if not paid</td><td></td></tr><tr><td>109</td><td>82</td><td>209</td><td>41</td><td>** Reissue independent claims over original patent</td><td></td></tr><tr><td>110</td><td>22</td><td>210</td><td>11</td><td>** Reissue claims in excess of 20 and over original patent</td><td></td></tr><tr><td colspan="5">SUBTOTAL (2)</td><td>(\$)</td><td>278.00</td></tr></tbody></table>		Large Fee Code	Entity Fee (\$)	Small Fee Code	Entity Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid	103	22	203	11	Claims in excess of 20		102	82	202	41	Independent claims in excess of 3		104	270	204	135	Multiple dependent claim, if not paid		109	82	209	41	** Reissue independent claims over original patent		110	22	210	11	** Reissue claims in excess of 20 and over original patent		SUBTOTAL (2)					(\$)	278.00																																																																																																																																																
Large Fee Code	Entity Fee (\$)	Small Fee Code	Entity Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid																																																																																																																																																																																							
103	22	203	11	Claims in excess of 20																																																																																																																																																																																								
102	82	202	41	Independent claims in excess of 3																																																																																																																																																																																								
104	270	204	135	Multiple dependent claim, if not paid																																																																																																																																																																																								
109	82	209	41	** Reissue independent claims over original patent																																																																																																																																																																																								
110	22	210	11	** Reissue claims in excess of 20 and over original patent																																																																																																																																																																																								
SUBTOTAL (2)					(\$)	278.00																																																																																																																																																																																						

SUBMITTED BY		Complete (if applicable)	
Typed or Printed Name	Nicholas J. DeBenedictis	Reg. Number	25,670
Signature		Date	9/29/01
		Deposit Account User ID	

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

123

Docket No. IR 3480A CIP

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Conor M. Dowling, Bin Chen and Sri R. Seshadri

Application No.: Not yet assigned Group No.: Not yet assigned
Filed: Herewith Examiner: Not yet assigned
For: POLYESTER POLYCONDENSATION CATALYST AND CATALYST ENHANCER

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

EXPRESS MAIL CERTIFICATE

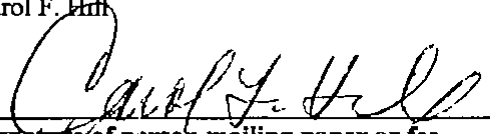
"Express Mail" label number EF298711135US
Date of Deposit 06/29/2001

I hereby state that the following *attached* papers and/or fee

- 1. Utility Patent Application Transmittal;
- 2. Fee Transmittal (in duplicate);
- 3. Patent Application, including 26 pages of specification, 31 claims and 1 page of abstract;
- 4. Unexecuted Combined Declaration and Power of Attorney;

is being deposited with the United States Postal Service: "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 C.F.R. section 1.10, on the date indicated above and is addressed to the Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Carol F. Hill



Signature of person mailing paper or fee

129
124

CERTIFICATION UNDER 37 CFR 1.10

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service on this date 6/29/2001 in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" Mailing Label Number EF2987113505 addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Carol F. Hill

(Name of person mailing paper)

Carol F. Hill

(Signature of person mailing paper)

**POLYESTER POLYCONDENSATION WITH
CATALYST AND A CATALYST ENHANCER**

IR 3480A CIP

Reference to Related Application

[0001] This application is a continuation-in-part of United States Patent Application Serial Number 09/747,115, filed December 22, 2000, which claims priority of U.S. Provisional Application No. 60/175,006, filed January 7, 2000, which disclosures are incorporated herein by reference.

Background of the Invention

[0002] This invention relates to synergistic combinations of titanium containing catalysts and catalyst enhancers of carboxylic acid or oxalic acid or their Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba and ammonium salts that are useful for manufacturing polyesters. The synergistic combination of the titanium containing catalysts with a catalyst enhancer such as an oxalic acid, an oxalic acid salt or a carboxylic acid or a carboxylic acid salt provides fast reactions with improved properties such as reduced acetaldehyde content and good color properties for the resulting polyester at substantially reduced catalyst levels.

Description of the Prior Art

[0003] Polycondensation reactions that produce polyesters require an extremely long period of time that is significantly reduced by a suitable catalyst. Various types of

12/15

catalysts are used to shorten the reaction time. For example, antimony trioxide, antimony triacetate and antimony trisglycoxide are generally used as polycondensation catalysts.

[0004] Titanyl oxalate compounds have been suggested as catalysts for polycondensation reactions to produce polyesters. However, titanyl oxalate catalysts when used as polycondensation catalysts for polyesters have caused color problems in the resulting polyester.

[0005] Polyesters are obtained by esterification, ester interchange or polycondensation of dibasic acids such as terephthalic acid and isophthalic acid or esters thereof, functional derivatives of acid chlorides and glycols such as ethylene glycol and tetramethylene glycol or oxides thereof and functional derivatives of carbonic acid derivatives. In this case, a single polyester is obtained when one dibasic acid component and glycol component are used. Mixed copolyesters can be obtained when at least two or more types of dibasic acid component and glycol component are mixed, esterified or subjected to ester interchange and then subjected to polycondensation. When a single polyester or two or more initial polycondensates of a mixed copolyester are subjected to polycondensation, an ordered polyester is obtained. In this invention, the term polyester is a general designation for these three types.

[0006] Prior literature has disclosed titanyl oxalate compounds for use as polycondensation catalysts for polyesters. The titanyl oxalate compounds disclosed include potassium titanyl oxalate, ammonium titanyl oxalate, lithium titanyl oxalate, sodium titanyl oxalate, calcium titanyl oxalate, strontium titanyl oxalate, barium titanyl oxalate, zinc titanyl oxalate and lead titanyl titanate. However, based upon the examples in such literature references, only potassium and ammonium titanyl oxalate have actually been used to catalyze the polyester forming reaction. See for example Japanese Patent Publication 42-13030, published on 25, July, 1967. European Patent application EP 0699700 A2 published 3/6/1996 assigned to Hoechst and entitled "Process for production of Thermostable, Color-neutral, Antimony-Free Polyester and Products Manufactured From It" discloses the use as polycondensation catalyst, however only potassium titanyl oxalate and titanium isopropylate were used for such a catalyst, and, while improved color and antimony free polyester are disclosed, cobalt or optical brighteners were also employed. Other patents have disclosed potassium titanyl oxalate as a polycondensation catalyst for

126

making polyester such as U.S. Patent 4,245,086, inventor Keiichi Uno et al., Japanese Patent JP 06128464, Inventor Ishida, M. et al. U. S. Patent 3,951,886, entitled "Process of Producing Polyester Resin" of Hideo, M. et al, at column 3, line 59 to column 4, line 10, contains a disclosure of titanyl oxalate catalysts for polyesters including a listing of many types of titanyl oxalate catalyst. However, only potassium titanyl oxalate and ammonium titanyl oxalate were used in the examples and lithium titanyl oxalate was not even listed among their preferred titanyl oxalate catalysts.

[0007] Titanium based catalysts have shown very high polycondensation activity, however; the resulted polyesters are yellowish color which will limit their applications. Therefore, prior art activity has been directed towards the development of modified titanium catalysts. Titanium compounds are not a good sole catalyst. Ti requires a cocatalysts or modifiers/promoters to form composite catalyst. Titanium compounds in the general formula of $Ti(OR)_4$, $Ti^{(III)}Ti^{(IV)}_yO_{(3+4y)/2}$, $RO[Ti(OR)_2O]_nR$ have been widely claimed by others. Cocatalysts or modifiers/promoters, such as antimony compounds, tin compounds, zirconium compounds, silicon compounds, cobalt compound, aluminum compounds, alkali metal compounds, rare earth metal compounds, magnesium compounds, germanium compounds, zinc compounds, lanthanide series compounds, phosphorus compounds, halides, sulfur containing compounds, ammonia hydroxide, and amines, have been claimed together with Ti compounds.

[0008] US patent 6,166, 170, E.I. du Pont de Nemours and Company, issued on 12/26/2000 discloses a catalyst composition of a titanium compound, a complexing agent, and an aqueous solution of hypophosphorous acid or a salt. The titanium compound has a general formula, $Ti(OR)_4$, combined with a zirconium compound, $Zr(OR)_4$. The complex agents are hydroxycarboxylic acids, alkanolamines, aminocarboxylic acids and their combinations of two or more.

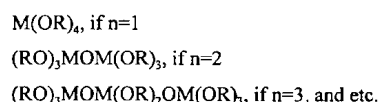
[0009] US patent 6,066,714, E.I. du Pont de Nemours and Company, issued on 5/23/2000, discloses an organic titanium compound, a phosphorus compound, an amine, and a solvent as a catalyst. The organic compound is $Ti(OR)_4$. The phosphorus compound is either $(RO)_x(PO)(OH)_{3-x}$ or $(RO)_y(P_2O_3)(OH)_{4-y}$. The amine is a tertiary amine. Aluminum, cobalt, antimony compounds and their combination were claimed as cocatalysts.

125
127

[00010] US patent 6,034,203, E.I. du Pont de Nemours and Company, issued on 3/7/2000, discloses a catalytic process that can be used in oligomerization, polymerization, or depolymerization. The catalyst has the formula of $M_x Ti^{(III)} Ti^{(IV)}_y O_{(x+3+4y)/2}$, where M is an alkali metal, such as Li; x and y are numbers greater than or equal to zero wherein if x equals zero, y is a number less than $\frac{1}{2}$.

[00011] US 5,981,690, E.I. du Pont de Nemours and Company, issued on 11/9/1999. This patent shows a catalyst solution containing an organic titanate ligand, organic silicates and/or zirconates, and phosphorus compounds. Titanium has a formula of $Ti(OR)_4$; silicon and zirconium compounds can be organic ortho silicate and zirconate; phosphorus compound can be an organic phosphonic or phosphinic acid. The solvent used was ethylene glycol. The catalyst was claimed to be used in fabrication of PET, PEI, PPT, PBT, and etc.

[00012] US 5,866, 710, Tioxide Specialties Limited, issued on 2/2/1999 (EP 0 812 818 A1, published on 12/17/1999). A process of preparing an ester is disclosed in the presence of a catalyst and a base, the product from orthoesters and condensed orthoesters of zirconium and titanium. The orthoesters have the formula of $M(OR)_4$; the condensed orthoesters, $RO[M(OR)_2O]_nR$; where M is either zirconium or titanium. This compound can be illustrated as the following,



The base can be selected sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonium hydroxide, sodium carbonate, magnesium hydroxide and ammonia.

[00013] WO 00/71252 A1, ACMA Limited, published on 11/30/2000. An esterification catalyst composition was disclosed. The catalyst contains 1) hydrolysis product of orthoesters and condensed orthoesters of titanium, zirconium or aluminum; 2) an alcohol containing at least two hydroxyl groups; 3) an organophosphorus compound containing at least one P-OH group and a base; 4) a compound of germanium, antimony or tin.

[00014] WO 99/28033 A1, Tioxide Specialties, published on 6/10/1999. An esterification catalyst composition was disclosed. The catalyst contains 1) hydrolysis product of orthoesters and condensed orthoesters of titanium, zirconium or aluminum; 2) an

128

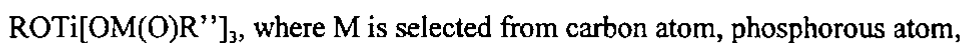
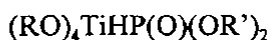
alcohol containing at least two hydroxyl groups; 3) an organophosphorus compound containing at least one P-OH group and a base.

[00015] WO 97/47675 A1, Imperial Chemical Industries PLC, published on 12/18/1997 also EP 0906356 jointly with E. I. Du Pont De Nemours & Company Inc. A catalyst is disclosed that is obtained by reacting an alkyl titanate or alkyl zirconate, an alcohol, a 2-hydroxy carboxylic acid and a base. A cobalt (II) salt, a phosphorus compound, and a sodium compound were claimed as catalyst components.

[00016] US patent 5,874,517, Hoechst Celanese Corporation, issued on 2/23/1999. An improved low acetaldehyde process was disclosed. The process utilized mixed Ti and Sb catalysts, however; potassium titanyl oxalate was suggested as a sole catalyst (col. 6, lines 21 and 22). Potassium titanyl oxalate as a polycondensation catalyst was claimed in claims 15 to 20.

[00017] US patent 5,902,873, General Electric Company, issued on 5/11/1999; (EP 0 909 774 A1, published on 4/21/1999. A catalyst composition for the preparation of a polyester on copolyester is disclosed. The catalyst was composed of 1) a titanium or zirconium based compound, general formula, $Ti(OR)_4$ or $Zr(OR)_4$, the titanium compounds were water-stable; 2) a lanthanide series compound, such as lanthanum, samarium, europium, erbium, terbium, and cerium; 3) a hafnium based compound; 4) a phosphate-forming compound, such as alkali metal phosphates, alkali metal phosphates, alkali hypophosphates, and alkali metal polyphosphates. The combination of the above components was claimed. In particular, titanium oxide acetylacetonate was claimed (in claim 3, col. 13, lines 52 and 53).

[00018] US patent 6,133,404, National Institute of Technology and Quality, issued on 10/17/2000. A polyester and formation process is disclosed in the presence of a composite catalyst that consists of a titanium compound, a zinc compound, an antimony compound, and a phosphorous compound. This catalyst improved the rate of polyester production and properties of the polymers, in particular, biodegradability of the polymer. The titanium compound has the following general formula,



137
129

sulfur atom, and their mixtures.

[00019] The zinc compound can be zinc oxide, zinc acetate, zinc chloride, zinc hydroxide and their mixtures. An antimony compound can be selected from antimony chloride, antimony acetate, antimony oxide and their mixtures. A phosphorous compound can be one of the following, Phosphoric acid compounds, phosphite compounds, phosphonic acid compounds, phosphinic acid compound, and their mixtures.

[00020] US patent 5,714,570, Korea Institute of Science and Technology, issued on 2/3/1998. A method for the preparation of polyester by use of a composite catalyst was revealed. The composite catalyst consists of a compound of Sb, a compound of Ti, and a compound of Sn. A compound of Ti has a general formula of $(R_1O)_4TiHP(O)(OR_2)_2$, and Tin compound, $(R_3)_2SnX$, where X is selected from sulfur, oxygen, halogen, and a compound containing an ether, a thio or an ester bond. In particular, potassium titanium oxyoxalate was claimed as shown in claim 9 (col. 10, lines 52 and 53) other metals (such as germanium, zinc, manganese, alkali, and alkali earth) compounds were also claimed. It was disclosed that antioxidant, such as a hindered phenol, was used in the process.

[00021] US patent 6,143,837, Sinco Ricerche, S.P.A, issued on 11/7/2000. A process of preparation of polyester resin utilizing Ti compound catalyst was disclosed. The activity of Ti catalysts was shown to be four time higher than S21 catalyst. The titanium compounds can be selected from the group consisting of alkoxides of titanium, acetyl acetonates of titanium, dioxide of titanium, and titanium phosphites. Silica mixed with Ti was used in their examples (but not claimed). A cobalt compound was suggested to be used as a colorants.

Summary of the Invention

[00022] The present invention is based upon the discovery of a synergistic combination of a titanium containing catalyst and a catalyst enhancer. This invention provides a novel catalytic mixture comprising a titanium containing catalyst of the formula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, where X is selected from the group consisting of H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, and ammonium, m=1 or 2; and a catalyst enhancer comprising oxalic acid or carboxylic acid containing 1 to 26 carbon atoms or their corresponding Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, or ammonium salt. Also provided is a novel enhanced

308

catalyst mixture comprising a titanium compound of the formula X_mTiY_o with X selected from the group consisting of: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba and ammonium, $m=1$ or 2 , Y is a ligand of the formula $C_aH_bO_c$, $a=0$ to 30 , $b=0$ to 60 , and $c=1$ to 10 ; $o=2, 3, 4$, and a catalyst enhancer of an oxalic acid or its corresponding Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba or ammonium salt. An improved three component enhanced catalyst mixture can be obtained by the addition of second catalyst to either of the above enhanced catalyst mixtures, the second catalyst being a compound containing antimony or germanium. Also provided are enhanced antimony containing catalysts comprising the mixture of an antimony containing catalyst and an enhancer of an oxalic acid or its corresponding Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba or ammonium salt.

[00023] This invention also provides an improved process of producing polyester by the polycondensation of polyester forming reactants in the presence of a catalytically effective amount of a polycondensation catalyst, wherein the improvement comprises utilizing, as the polycondensation catalyst, the synergistic combination of a titanium containing catalyst and the catalyst enhancer described in the preceding paragraph. A novel polyester is also provided containing the synergistic combination of a titanium containing catalyst and the catalyst enhancer described in the preceding paragraph. The improved process produces an improved polyester having lower acetaldehyde numbers and good color. The titanium containing catalyst and catalyst enhancer composition can be used as a polycondensation catalyst in combination with other catalysts to achieve synergistic catalytic activity.

Detailed Description of the Invention

[00024] The production of polyester by polycondensation of polyester forming reactants is well known to those skilled in the polyester art. A conventional catalyst for the reaction is antimony oxide. The present invention is based upon the discovery of a synergistic relationship between titanium containing catalysts and carboxylic or oxalate catalyst enhancers. The catalyst and catalyst enhancer is surprisingly superior in catalyst performance for polycondensation reactions by providing good catalyst activity at reduced catalyst loadings and superior brightness in the resulting polyester.

131
Page

[00025] Reactants for forming polyesters via a polycondensation reaction are well known to those skilled in the art and disclosed in patents such as U.S. Patent 5,198,530, inventor Kyber, M., et al., U.S. Patent 4,238,593, inventor B. Duh, U.S. Patent 4,356,299, inventor Cholod et al, and U.S. Patent 3,907,754, inventor Tershasy et al, which disclosures are incorporated herein by reference. The art is also described in "Comprehensive Polymer Science, Ed. G.C. Eastmond, et al, Pergamon Press, Oxford 1989, vol. 5, pp. 275-315, and by R.E. Wilfong, J. Polym. Science, 54 (1961), pp. 385-410. A particularly important commercial specie of polyester so produced is polyethylene terephthalate (PET).

[00026] In addition to catalyzing polycondensation reactions, the synergistic catalyst combinations of the present invention are effective for catalyzing esterification and transesterification reactions when used in catalytically effective amounts with reactants known to participate in esterification or transesterification reactions. A catalytically effective amount is suitable.

[00027] An improved three component enhanced catalyst composition can be obtained by the addition of second catalyst to enhanced catalyst composition defined above, the second catalyst being a compound containing antimony or germanium.

[00028] TITANIUM OXALATE CATALYSTS: Examples of titanium oxalate catalysts of the formula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2C)_n$, where each X is independently selected from the group consisting of H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba and ammonium, $m=1$ or 2 are well known. Titanyl oxalates comprise compounds of the formula: $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, where X is selected from the group consisting of: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr and Ba, $m=1$ or 2 . Titanyl oxalates include metallic titanyl oxalates of the formula $M_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$ wherein each M is independently selected from potassium, lithium, sodium and cesium such as lithium or potassium titanyl oxalate and nonmetallic titanyl oxalates such as ammonium titanyl oxalate. The titanyl oxalate may be anhydrous ($n=0$) or contain some water of hydration, i.e. n representing the amount of water of hydration. Preferred are H, Li, Na, K, Ca, Cs and ammonium.

[00029] CARBOXYLIC ACID OR SALT: Examples of a catalyst enhancer for the titanium oxalate catalysts are a carboxylic acid containing 1 to 26 carbon atoms or its corresponding carboxylic acid salt having an anion selected from the group consisting of

132
[140]

Li, Na, K, Rb Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba and ammonium. As used herein, "carboxylic acid" includes dicarboxylic acid. Examples of such carboxylic acids or salts are well known and include sodium acetate, sodium propionate, sodium citrate, sodium butyrate, sodium formate, sodium fumarate, malonic acid, potassium acetate, potassium benzoate, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, maleic acid. Preferred are potassium acetate, potassium benzoate.

[00030] TITANIUM CONTAINING CATALYSTS: Examples of titanium containing compounds of the formula $X_m TiY_o$ with X selected from the group consisting of: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba and ammonium, $m=0, 1$, or 2 , Y is a ligand of the formula $C_a H_b O_c$, $a=0$ to 30 , $b=0$ to 60 , and $c=1$ to 10 ; $o=2, 3, 4$, include: acetylacetonate ($a=5$, $b=7$, and $c=2$); i-propoxide ($a=3$, $b=7$, and $c=1$); butoxide ($a=4$, $b=9$, and $c=1$); bis(2,2,6,6,-tetramethy-3,5-heptanedionato), i.e. $a=11$, $b=19$, and $c=2$. Preferred are acetylacetonate, i-propoxide, bis(2,2,6,6,-tetramethy-3,5-heptanedionato).

[00031] OXALIC ACID OR SALT: Examples of a catalyst enhancer for said titanium containing compounds are oxalic acids or its corresponding Li, Na, K, Rb Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, or ammonium oxalic acid. Preferred are H, Li, Na, K, Ca, Cs, and ammonium.

[00032] ANTIMONY CONTAINING CATALYSTS: Examples of antimony containing catalysts that can be added to the synergistic combination of enhanced titanium oxalate or titanium containing catalysts defined above are Sb_2O_3 , $Sb(CH_3COO)_3$, and $Sb_2(OCH_2CH_2O)_3$.

[00033] GERMANIUM CONTAINING CATALYSTS: Examples of germanium containing catalysts that can be added to the synergistic combination of enhanced titanium oxalate or titanium containing catalysts defined above are GeO_2 , $Ge(OC_2H_5)_4$, $Ge[OCH(CH_3)_2]_4$, $Ge(OCH_3)_4$. Preferred is GeO_2 .

[00034] ENHANCEABLE ANTIMONY CONTAINING CATALYSTS: Examples of antimony containing catalysts that can be enhanced with a carboxylic acid or salt or an oxalic acid or salt are Sb_2O_3 , $Sb(CH_3COO)_3$, $Sb_2(OCH_2CH_2O)_3$.

[00035] Cocatalyst: Cocatalysts that function in combination with the titanium containing catalyst and the enhancer include: antimony triacetate, $Sb(CH_3COO)_3$, antimony glycoxide, $Sb_2(OCH_2CH_2O)_3$, antimony oxide. (Sb_2O_3).

141.2
133

[00036] An effective amount for enhancing the catalytic activity of titanyl oxalate catalysts or a titanium containing catalyst is at least about 0.1 part of enhancer per part of titanyl oxalate catalyst. Preferred is from about 0.1 part to about 100 parts enhancer per part of catalyst based upon the total weight of titanium in the catalyst.

[00037] When used in combination with an enhancer, a catalytically effective amount of titanium containing catalyst should be added to the polyester forming reactants, generally at least 0.1 part based upon the weight of titanium. Preferred is from about 1 part to about 40 parts per million of catalyst based on the weight titanium in the catalyst and the weight of the of polyester forming reactants.

[00038] When used in combination with an enhancer, a catalytically effective amount of an antimony containing catalyst should be added to the polyester forming reactants. Preferred is from about 1 part to about 240 parts per million of catalyst based on the weight antimony in the catalyst and the weight of the of polyester forming reactants. For enhancing an antimony containing catalyst, an effective amount for of an enhancer for the catalytic activity of an antimony containing catalyst is at least about 0.1 part of enhancer per part of antimony containing catalyst based the weight of antimony in said antimony containing catalyst. Preferred is from about 0.1 part to about 80 parts enhancer per part of catalyst based upon the total weight of titanium in the catalyst.

[00039] The preferred amount of a antimony or germanium containing catalyst for use in combination with the enhanced titanium oxalate or titanium containing catalyst described above is from about 0.1 parts to about 80 parts based upon the weight of titanium. Preferred is from 1 to 40 parts of antimony or germanium containing catalyst.

[00040] The catalyst and enhancer mixtures of the present invention are used to make polyester typically by first dissolving them in a solvent that is compatible with polyester forming reactants, or preferable in one of the reactants itself, such as ethylene glycol.

[00041] The synergistic performance of the catalyst enhancer in combination with one or more catalysts for a polycondensation reaction for the production of PET resin is shown by the following examples.

Examples

142
134

[00042] In a polyester polycondensation reaction, acetaldehyde (AA) is an undesirable polymerization by-product. Polymerization rate is measured as rate at which intrinsic viscosity (IV) increases during reaction. Intrinsic viscosity change is an indication of the degree of polymerization that has occurred during the reaction.

Examples 1-20 and A-G

[00043] Catalyst evaluation was performed with a 3/16 stainless steel, 2 L reactor, fitted with a ball valve at the bottom of the reactor. The vessel was equipped with 3 inlet ports, one outlet port, one thermowell port and one pressure transducer port, and was vertically stirred by an electric motor with amperage monitoring. The laboratory experimental were all conducted on a 4.0 mole scale, using as polyester forming reactants, BHET and a normal bottle resin autoclave recipe. The experimental catalysts were added at the time of BHET charging.

[00044] Bis(2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET) and catalyst were added to the reactor and the contents blanketed with nitrogen. The mixtures were heated under reduced pressure with constant stirring. The ethylene glycol (EG) produced during the polymerization was removed and trapped. The polymerization was at 280°C, under the vacuum of typically around 1 torr. The reaction was terminated when the stirrer torque reached a level, indicated by amperage to the stirrer motor, typical for a polymer of IV ~0.6. The molten state polymer under nitrogen (containing less than 2 ppm of oxygen) blanket was discharged from the bottom ball valve and quenched into a bucket filled with cold water. 1/4" diameter and 1/16" thick pellets (for color measurement) were made by filling the molten polymer in a press molder and chilled immediately in cold water.

[00045] The solution intrinsic viscosity (IV) was measured by following the ASTM D 4603 method. Acetaldehyde (AA) was measured at 150°C using gas chromatography (GC) equipped with a headspace analyzer. The brightness (L') and yellowness (b') were determined by the Hunter Lab's instrument and method.

[00046] Twenty-seven examples were performed using the above procedure and various catalysts and catalyst enhancer amounts.

[00047] Example A catalyst - 180 ppm potassium oxalate - reaction time = 124 mins.

145
130

[00048] Example B catalyst - 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate - reaction time = 118 mins.

[00049] Example C catalyst - 6 ppm titanium potassium titanyl oxalate - reaction time = 71 mins.

[00050] Example D catalyst - 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 122 mins.

[00051] Example 1 catalyst - 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate + 90 ppm potassium oxalate - reaction time = 111 mins.

[00052] Example 2 catalyst - 90 ppm potassium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 120 mins.

[00053] Example 3 catalyst - 180 ppm potassium oxalate + 50 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 130 mins.

[00054] Example 4 catalyst - 90 ppm potassium oxalate + 100 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 112 mins.

[00055] Example 5 catalyst - 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate + 90 ppm potassium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 105 mins.

[00056] Example E catalyst - 240 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 90 mins.

[00057] Example F catalyst - 240 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 100 mins.

[00058] Example 6 catalyst - 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate + 90 ppm potassium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 73 mins.

[00059] Example 7 catalyst - 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate + 90 ppm ammonium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 78 mins.

[00060] Example 8 catalyst - 2 ppm titanium from ammonium titanyl oxalate + 90 ppm potassium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 79 mins.

119-
126

[00061] Example 9 catalyst – 2 ppm titanium from ammonium titanyl oxalate + 90 ppm ammonium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 77 mins.

[00062] Example 10 catalyst – 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate + 90 ppm potassium acetate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 81 mins.

[00063] Example 11 catalyst – 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate + 90 ppm potassium benzoate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 72 mins.

[00064] Example 12 catalyst – 2 ppm titanium from bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) oxotitanium + 90 ppm potassium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 72 mins.

[00065] Example 13 catalyst – 2 ppm titanium from di(i-propoxide)bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)titanium + 90 ppm potassium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide – reaction time = 100 mins.

[00066] Example 14 catalyst – 2 ppm titanium from titanium oxide acetylacetonate + 90 ppm potassium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide – reaction time = 114 mins.

[00067] Example 15 catalyst - 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate + 90 ppm calcium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 109 mins.

[00068] Example 16 catalyst - 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate + 45 ppm oxalic acid + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 108 mins.

[00069] Example 17 catalyst - 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate + 90 ppm sodium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 108 mins.

[00070] Example 18 catalyst - 2 ppm titanium from lithium titanyl oxalate + 50 ppm lithium oxalate + 25 ppm antimony from antimony (III) oxide - reaction time = 102 mins.

[00071] Example G catalyst – 60 ppm germanium from germanium oxide – reaction time = 149.

137

[00072] Example 19 catalyst - 10 ppm germanium from germanium oxide + 90 ppm potassium oxalate - reaction time = 130 mins.

[00073] Example 20 catalyst - 2 ppm titanium from potassium titanyl oxalate + 90 ppm potassium oxalate +7 ppm germanium from germanium oxide - reaction time = 123 minutes.

Example Results and Discussion

EXAMPLE	AMOUNT (mg)	POLY TIME (mins.)	IV	AA (ppm)	L*	b*
A	185.5	124	0.252	66.1	80.3	3.6
B	15.4	118	0.583	52.9	76.6	8.3
C	46.5	71	0.583	42.7	78.4	7.1
D	30.8	122	0.230	53.7	na	na
1	106.4	111	0.591	52.6	76.6	7.7
2	125.9	120	0.461	24.4	68.3	5.8
3	246.8	130	0.536	46.1	80.4	6.5
4	215.6	112	0.587	38.3	77.6	6.0
5	137.0	105	0.596	42.4	81.4	5.3
E	298.9	90	0.593	34.9	69.9	5.3
F	296.7	100	0.586	34.3	70.0	5.9
6	137.2	73	0.514	26.8	79.6	3.4
7	137.6	78	0.520	32.4	77.3	4.7
8	133.6	79	0.519	33.8	80.4	4.1
9	134.2	77	0.542	19.4	78.6	5.6
10	137.1	81	0.538	22.0	78.3	5.3
11	208.9	72	0.534	18.2	75.5	6.1
12	140.7	72	0.540	19.9	66.4	5.2
13	145.5	100	0.590	45.6	65.7	5.2
14	134.3	114	0.589	42.9	71.9	6.8
15	137.9	109	0.597	42.9	78.3	6.2
16	92.7	108	0.607	39.7	76.2	6.9
17	137.5	108	0.600	43.0	80.8	5.0
18	95.7	102	0.583	37.7	80.4	5.9
G	89.8	149	0.586	43.9	79.9	5.1
19	106.3	130	0.494	41.3	64.9	3.7
20	117.9	123	0.583	42.5	74.1	8.4

[00074] In comparing examples A, B, C and 1, 180 ppm potassium oxalate alone produced a polymer with a IV of 0.252 after 124 minutes. Using example B as a baseline, to a polymer with a similar IV, 118 minutes were needed for 2 ppm titanium in potassium

140
138

titanyl oxalate while only 71 minutes were needed for 6 ppm titanium as shown in example C. The addition of potassium oxalate to potassium titanyl oxalate enhanced the rate of polymerization as can be seen in example 1.

[00075] In comparing examples A, D, 2, 3, 4 E and F, 180 ppm potassium oxalate alone produced a polymer with an IV of 0.252 after 124 minutes, 25 ppm of antimony in antimony oxide produced a polymer with an IV of 0.230 after 122 minutes. It is shown in examples 2, 3, and 4 that the addition of potassium oxalate to antimony enhanced the polymerization rate, reduced the amount of acetaldehyde, and also increased the brightness as compared to examples E and F.

[00076] In comparing examples B and 5, using the combination of potassium titanyl oxalate, potassium oxalate, and antimony oxide, the polymerization rate was faster, the acetaldehyde concentration was lower, the resulting polymer was more brighter and less yellow.

[00077] In comparing examples 5, E and F, the three component catalyst produced more brighter and less yellow polymer than antimony oxide. It is conceivable that the rate for three components can be further enhanced and the amount of acetaldehyde in the resulting polymer can be further reduced by adjusting the composition of the three components.

[00078] In comparing examples 6 to 9, replacing potassium with ammonium in three components catalyst reduced the polymerization rate slightly. The resulting polymer by ammonium containing catalyst was slightly more yellow.

[00079] In comparing examples 5, 6, 10 to 14, different ligands such as oxalate, acetate, benzoate, bis 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate, i-propoxide, acetylacetonate have been used. The catalysts containing these ligands polymerized BHET in a comparable rate with oxalate containing catalyst. However, the polymers using catalyst containing ligands rather than oxalate were less bright and more yellow. Therefore, the oxalate embodiment of the present invention is preferred over the ligand containing embodiment of the invention.

[00080] In comparing examples 5, 15 to 18, although catalysts containing H, Li, Na, K, and Ca can polymerize BHET in a similar rate, Li containing catalyst produced the least amount of acetaldehyde in the resulting polymer and are therefore preferred.

~~139~~
139

[00081] In comparing examples G, 19 and 20, the germanium catalyst can be enhanced by potassium oxalate.

140

We claim:

1. A catalyst combination comprising a titanyl oxalate of the formula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, where each X is independently selected from the group consisting of : H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, and ammonium $m=1$ or 2 and a catalyst enhancer comprising oxalic or carboxylic acid containing 1 to 26 carbon atoms or their corresponding Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba or ammonium salt.
2. An enhanced catalyst comprising a titanium compound of the formula X_mTiY_o . X is selected from the group consisting of: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba and ammonium, $m=1$ or 2 , Y is a ligand of the formula $C_aH_bO_c$, $a=0$ to 30 , $b=0$ to 60 , and $c=1$ to 10 ; $o=2, 3, 4$, and a catalyst enhancer of an oxalic acid or its corresponding Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba or ammonium salt.
3. The catalyst of claim 1 further comprising an additional catalyst enhancer of a compound containing antimony or germanium.
4. The catalyst of claim 2 further comprising an additional catalyst enhancer of a compound containing antimony or germanium.
5. An enhanced catalyst combination comprising an antimony containing catalyst and a catalyst enhancer of oxalic acid or its corresponding Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba or ammonium salt.
6. An enhanced catalyst combination comprising a germanium containing catalyst and a catalyst enhancer of oxalic acid or its corresponding Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba or ammonium salt.
7. The catalyst combination of any of claims 1 through 4 wherein the concentration of titanium is from 0.1 to 100 ppm.
8. The combination of claim 1 wherein the catalyst enhancer is selected from the

121

group consisting of lithium titanyl oxalate, potassium titanyl oxalate and ammonium titanyl oxalate.

9. The combination of claim 2 wherein the catalyst enhancer is selected from the group consisting of lithium oxalate, $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, sodium oxalate, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, potassium oxalate, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, rubidium oxalate, $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$, and cesium oxalate, $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

10. The combination of claim 1 wherein the titanyl oxalate is selected from the group consisting of metallic titanyl oxalates of the formula $\text{M}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ wherein each M is independently selected from potassium, lithium, sodium, cesium and a nonmetallic cation such as ammonium.

11. The combination of claim 1 wherein the catalyst enhancer is lithium oxalate and the titanyl oxalate is lithium titanyl oxalate.

12. The combination of claim 5 wherein the antimony containing catalyst is selected from the group consisting of antimony triacetate, $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, antimony trisglycoxide- $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, antimony oxide (Sb_2O_3).

13. The combination of claim 1, wherein the catalyst enhancer oxalate comprises from 0.1 part to 80 parts by weight of the combination based upon the weight of titanium.

14. The combination of claim 2, wherein the catalyst enhancer comprises from 0.1 part to 80 parts by weight of the combination based upon the weight of titanium.

15. The combination of claim 5, wherein the catalyst enhancer comprises from 0.1 part to 80 parts by weight of the combination based upon the weight of antimony.

16. The combination of claim 6, wherein the catalyst enhancer comprises from 0.1 part to 80 parts by weight of the combination based upon the weight of germanium.

142

17. The combination of claim 3, wherein the enhancer comprises from 0.1 part to 80 parts by weight of the composition.
18. The combination of claim 4, wherein the enhancer comprises from 0.1 part to 80 parts by weight of the composition.
19. An improved process of producing a polyester by the catalyzed polycondensation of polyester forming reactants in the presence of a polycondensation catalyst, wherein the improvement comprises utilizing as the catalyst the combination of claim 1.
20. An improved process of producing a polyester by the catalyzed polycondensation of polyester forming reactants in the presence of a polycondensation catalyst, wherein the improvement comprises utilizing as the catalyst the combination of claim 2.
21. An improved process of producing a polyester by the catalyzed polycondensation of polyester forming reactants in the presence of a polycondensation catalyst, wherein the improvement comprises utilizing as the catalyst the combination of claim 5.
22. An improved process of producing a polyester by the catalyzed polycondensation of polyester forming reactants in the presence of a polycondensation catalyst, wherein the improvement comprises utilizing as the catalyst the combination of claim 6.
23. An improved process of producing a polyester by the catalyzed polycondensation of polyester forming reactants in the presence of a polycondensation catalyst, wherein the improvement comprises utilizing as the catalyst the combination of claim 7.
24. An improved process of producing a polyester by the catalyzed polycondensation of polyester forming reactants in the presence of a polycondensation catalyst, wherein the improvement comprises utilizing as the catalyst the combination of claim 9.
25. An improved polyester containing the combination of claim 1.

143

26. The improved polyester of claim 24 wherein the catalyst combination comprises from 0.1 part to 80 parts per million of the polyester.
27. The improved polyester produced by the process of claim 19.
28. An improved polyester containing the composition of claim 2.
29. The improved polyester of claim 24 wherein the polyester is polyethylene terephthalate .
30. The combination of claim 1 dissolved in a solvent
31. The combination of claim 30 wherein the solvent is ethylene glycol.

150
144

Abstract of the Invention

The present invention is based upon the discovery that nontitanyl oxalates can enhance the catalytic functionality of titanyl oxalate catalysts. This invention provides a novel catalytic composition containing a titanyl oxalate catalyst and a metallic oxalate catalyst enhancer and optionally containing a metallic cocatalyst such as an antimony based catalyst. A synergistic relationship has been discovered between titanyl oxalate catalyst and the catalyst enhancer. A synergistic relationship has also been discovered between the titanyl oxalate catalyst, catalyst enhancer and a metallic cocatalyst such as antimony oxide or antimony triacetate. Also provided is an improved process of producing polyester by the polycondensation of polyester forming reactants in the presence of a catalytically effective amount of a polycondensation catalyst, wherein the improvement comprises utilizing, as the polycondensation catalyst, the novel catalyst composition containing a titanyl oxalate such as lithium titanyl oxalate and a catalyst enhancer such as a nontitanyl metallic oxalate like lithium oxalate and optionally containing a metallic catalyst such as antimony oxide or antimony triacetate. The improved process produces an improved polyester having lower acetaldehyde numbers and good color. The titanyl oxalate/catalyst enhancer composition can be used as a polycondensation catalyst in combination with other catalysts to achieve synergistic catalytic activity. Preferred is a combination of lithium or potassium titanyl oxalate, Li_2 or $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, lithium or potassium oxalate, Li_2 or $\text{K}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ with antimony oxide or antimony triacetate or antimony trisglycooxide.

W:\LEGAL\PATENT\282\PATENTS\3480 series\3480A CIP\3480A CIP final.doc

53
75

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY

**(ORIGINAL, DESIGN, NATIONAL STAGE OF PCT, SUPPLEMENTAL, DIVISIONAL,
CONTINUATION, OR C-I-P)**

As a below named inventor, I hereby declare that:

TYPE OF DECLARATION

This declaration is for a continuation-in-part (C-I-P) application.

INVENTORSHIP IDENTIFICATION

My residence, post office address and citizenship are as stated below, next to my name. I believe that I am an original, first and joint inventor of the subject matter that is claimed, and for which a patent is sought on the invention entitled:

TITLE OF INVENTION

POLYESTER POLYCONDENSATION WITH CATALYST AND A CATALYST ENHANCER

SPECIFICATION IDENTIFICATION

The specification was filed on June 29, 2001 as Serial No. _____

ACKNOWLEDGMENT OF REVIEW OF PAPERS AND DUTY OF CANDOR

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information, which is material to patentability as defined in 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56, and which is material to the examination of this application, namely, information where there is a substantial likelihood that a reasonable Examiner would consider it important in deciding whether to allow the application to issue as a patent.

CLAIM FOR BENEFIT OF PRIOR U.S. PROVISIONAL APPLICATION(S)
(35 U.S.C. Section 119(e))

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Section 119(e) of any United States provisional application(s) listed below:

163
K46

PROVISIONAL APPLICATION NUMBER

FILING DATE

60/175,006

January 7, 2000

CLAIM FOR BENEFIT OF EARLIER U.S./PCT APPLICATION(S)
UNDER 35 U.S.C. SECTION 120

I hereby claim the benefit, under Title 35, United States Code, Section 120, of any United States application(s) or PCT international application(s) designating the United States of America that is/are listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in that/those prior application(s) in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, Section 112, I acknowledge the duty to disclose information that occurred between the filing date of the prior application(s) and the national or PCT international filing date of this application.

PRIOR U.S. APPLICATIONS OR PCT INTERNATIONAL APPLICATIONS DESIGNATING THE U.S. FOR BENEFIT UNDER 35 U.S.C. SECTION 120:				
U.S. APPLICATIONS		Status		
U.S. APPLICATIONS	U.S. FILING DATE	Patented	Pending	Abandoned
1. 09/747,115	22 DEC 00		X	

154
147

POWER OF ATTORNEY

I hereby appoint the following practitioners to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

APPOINTED PRACTITIONER(S)	REGISTRATION NUMBER(S)
Nicholas J. DeBenedictis	25,670
Gilbert W. Rudman	27,589
Stanley A. Marcus	24,425
Royal E. Bright	26,845
William D. Mitchell	20,977

SEND CORRESPONDENCE TO	DIRECT TELEPHONE CALLS TO:
Nicholas J. DeBenedictis Patent Department - 26th Floor 2000 Market Street Philadelphia, PA 19103-3222 U.S.A.	Nicholas J. DeBenedictis 215-419-7693

DECLARATION

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

SIGNATURE(S)

First inventor: Conor M. Dowling
Inventor's signature _____
Date _____ Country of Citizenship U.S.A.
Residence Blue Bell, PA
Post Office Address 1657 Sullivan Drive, Blue Bell, PA 19422

12/8

Second inventor: Bin Chen

Inventor's signature _____

Date _____

Country of Citizenship P. R. China

Residence Wayne, PA 19087

Post Office Address 1197 Heyward Road, Wayne, PA 19087

Third inventor: Sri R. Seshadri

Inventor's signature _____

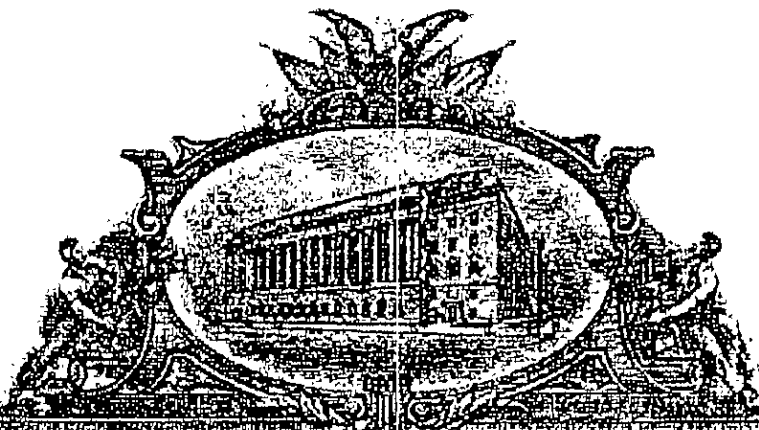
Date _____

Country of Citizenship U.S.A.

Residence Holland, PA 18966

Post Office Address 46 Paddock Way, Holland, PA 18966

149
158



LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

**A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE:
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS**

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

4 de enero de 2002

**LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL
DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS
UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS
ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORGUE UNA FECHA
DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111..**

SOLICITUD NUMERO: 09/895,990

FECHA DE PRESENTACION: 29 de junio de 2001



**Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS**

Firmado por

L. EDELEN

Funcionario Certificador

50
134

POLICONDENSACION DE POLIESTERES CON CATALIZADOR
Y MEJORADOR DE CATALIZADOR

Antecedentes de la Invención

Esta invención se relaciona con combinaciones sinérgicas de catalizadores que contienen titanio y realzadores de catalizador de ácido carboxílico o ácido oxálico o sus sales de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio que son útiles en la elaboración de poliésteres. La combinación sinérgica de los catalizadores que contienen titanio con un realzador de catalizador tal como el ácido oxálico, una sal de ácido oxálico o un ácido carboxílico o una sal de ácido carboxílico proporciona reacciones rápidas con propiedades mejoradas tales como contenido reducido de acetaldehído y buenas propiedades de color para el poliéster resultante a unos niveles de catalizador sustancialmente reducidos.

Descripción de la Técnica Anterior

Las reacciones de policondensación que producen poliésteres requieren un período extremadamente largo que se reduce significativamente mediante un catalizador adecuado. Varios tipos de catalizadores se utilizan para acortar el tiempo de reacción. Por ejemplo, dióxido de antimonio, triacetato de antimonio, y trisglicóxido de antimonio se utilizan de manera general como catalizadores de policondensación.

Los compuestos de oxalato de titanilo se han sugerido como catalizadores para las reacciones de policondensación para

151

producir poliésteres. Sin embargo, los catalizadores de oxalato de titanilo cuando se utilizan como catalizadores de policondensación para poliésteres han originado problemas de color en el poliéster resultante.

Los poliésteres se obtienen mediante esterificación, intercambio de éster o policondensación de ácidos dibásicos tales como el ácido tereftálico y el ácido isoftálico o ésteres de estos, derivados funcionales de cloruros ácidos y glicoles tales como etilenglicol y tetrametilenglicol u óxidos de estos y derivados funcionales derivados de ácido carboxílicos. En este caso, un poliéster simple se obtiene cuando se utiliza un componente ácido dibásico y un componente de glicol. Los copolímeros mezclados se pueden obtener cuando al menos dos o más tipos de componente de ácido dibásico y componente de glicol se mezclan, esterificados o sometidos a intercambio de éster y entonces sometidos a policondensación. Cuando un poliéster simple o dos o más policondensados iniciales de un copoliéster mezclado se someten a policondensación, se obtiene un poliéster ordenado. En esta invención, el término poliéster es una designación general para estos tres tipos.

La literatura anterior ha descrito compuestos de oxalato de titanilo para uso como catalizadores de policondensación para poliésteres. Los compuestos de oxalato de titanilo descritos incluyen oxalato de titanilo de potasio, oxalato de titanilo de amonio, oxalato de titanilo de litio, oxalato de titanilo de sodio, oxalato de titanilo de calcio, oxalato de titanilo de estroncio, oxalato de titanato de bario, oxalato de titanilo de zinc y titanato de titanilo de plomo. Sin embargo, con base en

10/152

los ejemplos en tales referencias de la literatura, solo el oxalato de titanilo de potasio y amonio han sido utilizados para catalizar la reacción formadora de poliéster. Ver por ejemplo la publicación de patente Japonesa 42-13030, publicada el 25 de julio de 1967. La solicitud de patente europea EP 0699700 A2 publicada el 3/6/1996 traspasada a Hoechst y titulados "Process for production of Thermostable, Color-neutral, Ntimony-free Polyester and Products Manufactured From It" describe el uso como catalizador de policondesación, sin embargo, solo el oxalato de titanilo de potasio e isopropilo fueron utilizados para tal catalizador y, mientras se describe una mejora en el color y un poliéster libre de antimonio, también se emplearon cobalto o abrillantadores ópticos. Otras patentes han descrito oxalato de titanilo de potasio como catalizador de policondensación para elaborar poliésteres tales como en la patente estadounidense 4,245,086, del inventor Keiichi Uno et al., patente japonesa JP 06128464, el Inventor Ichida, M. et al. Patente estadounidense 3,951,896, titulada "Process pf Producing Poliesther Resin" de Hideo, M. et al, en la columna 3, línea 59 a columna 4, línea 10, contiene una descripción de catalizadores de oxalato de titanilo para poliésteres que incluye una lista de muchos tipos de catalizador de oxalato de titanilo. Sin embargo, solo el oxalato de titanilo de potasio y el oxalato de titanilo de amonio se utilizaron en los ejemplos y el oxalato de titanilo de litio no fue siquiera puesto en la lista como catalizadores de oxalato de titanilo preferidos.

Los catalizadores basados en titanio han mostrado una alta actividad de policondensación, sin embargo; los poliésteres resultantes son de color amarilloso lo cual limitará sus

153
162

aplicaciones. Por lo tanto, la actividad de la técnica anterior ha sido dirigida hacia el desarrollo de catalizadores de titanio modificados. Los compuestos de titanio no son un buen catalizador solos. El titanio requiere cocatalizadores o modificadores/promotores para formar un catalizador compuesto. Los compuestos de titanio en la fórmula general de $Ti(OR)_4$, $Ti^{(III)}Ti^{(IV)}O^{(3+4y)/2}$, $RO[Ti(OR)_2O]_nR$, han sido ampliamente reivindicados por otros. Los cocatalizadores o modificadores/promotores, tales como los compuestos de antimonio, compuestos de estaño, compuestos de circonio, compuestos de silicio, compuesto de cobalto, compuesto de aluminio, compuestos de metales alcalinos, compuestos de metales de tierras raras, compuestos de magnesio, compuestos de germanio, compuestos de zinc, compuestos de serie de lantánidos, compuestos de fósforos, haluros, compuestos que contienen azufre, hidróxidos de amonio, y aminas han sido reivindicados junto con compuestos de titanio.

La patente estadounidense 6,166,170 de E.I. Du Pont de Nemours and Company, otorgada el 26 de diciembre de 200 describe una composición de catalizador de un compuesto de titanio, un agente complejante y una solución acuosa de ácido hipofosforoso o una sal. El compuesto de titanio tiene una fórmula general, $Ti(OR)_4$ combinada con un compuesto de circonio, $Zr(OR)_4$. Los agentes del complejo son ácidos hidrocarboxílicos, alcanolaminas, ácidos aminocarboxílicos y sus combinaciones de 2 o más.

La patente estadounidense 6,066,714, de E.I. Du Pont de Nemours and Company, otorgada el 23 de mayo de 200, describe un compuesto orgánico de titanio, un compuesto de fósforo, una amina, y un solvente como catalizador. El compuesto orgánico es

1624
154

$Ti(OR)_4$. El compuesto de fósforo puede ser $(OR)_x(PO)(OH)_{3-x}$ o $(RO)_y(P_2O_3)(OH)_{4-y}$. La amina es una amina terciaria. Los compuestos de aluminio, cobalto y antimonio y sus combinaciones fueron reivindicados como cocatalizadores.

La patente estadounidense 6,034,203, de E.I. du Pont de Nemours and Company, otorgada el 7 de marzo de 2000 describe un proceso catalítico utilizado en oligomerización, polimerización, y despolimerización. El catalizador tiene la fórmula de $M_xTi^{(III)}Ti^{(IV)}O_{(x+3+4y)/2}$, en donde M es metal alcali, tal como Li; x y y son números mayores o iguales a 0 en donde si x es igual cero, Y es un número menor de $\frac{1}{2}$.

La patente estadounidense 5,981,690 de E.I. Du Pont de Nemours and Company, otorgada el 9 de noviembre de 1999. Esta patente muestra una solución de catalizador que contiene un ligando de titanato orgánico, silicatos orgánicos y/o siliconatos, y compuestos de fósforos. El titanio tiene una fórmula de $Ti(OR)_4$; los compuestos de silicio y circonio pueden ser silicato y siliconato orgánico, el compuesto de fósforo puede ser un fosfónico orgánico o un ácido fosfónico. El solvente utilizado fue etilenglicol. El catalizador fue reivindicado para ser utilizado en la fabricación de PET, PEI, PPT, PBT, y etc.

La patente estadounidense 5,866,710 de Tioxide Specialties Limited, publicada el 2 de febrero de 1999 (EP 0812 818 A1, publicada el 17 de diciembre de 1999). Describe un proceso de preparación de un éster en la presencia de un catalizador y una base, el producto de ortoésteres y ortoésteres condensados de circonio y titanio. Los ortoésteres tienen la fórmula de $M(OR)_4$;

6
7104
155

los ortoésteres condensados, $RO[M(OR)_2O]_nR$; donde M puede ser circonio o titanio. El compuesto se puede ilustrar como sigue,

$M(OR)_4$, si $n = 1$

$(RO)_3MOM(OR)_3$, si $n = 2$

$(RO)_3MOM(OR)_2OM(OR)_3$, si $n = 3$, y etc.

Esta base puede ser seleccionada de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, carbonato de sodio, hidróxido de magnesio y amonio.

WO 00/71252 A1, ACMA Limited, publicada el 30 de noviembre de 2000. Describe una composición de catalizador de esterificación. El catalizador contiene 1) un producto de hidrólisis de ortoésteres y ortoésteres de titanio condensados, circonio o aluminio; 2) un alcohol que contiene al menos 2 grupos hidroxilo; 3) un compuesto de organofósforo que contiene al menos un grupo P-OH y una base; 4) un compuesto de germanio, antimonio o estaño.

WO 99/28033 A1, Tioxide Specialties, publicada el 10 de junio de 1999. Describe una composición de catalizador de esterificación. El catalizador contiene 1) un producto de hidrólisis de ortoésteres y ortoésteres de titanio condensados, circonio o aluminio; 2) un alcohol que contiene al menos 2 grupos hidroxilo; 3) un compuesto de organofósforo que contiene al menos un grupo P-OH y una base.

WO 97/47675 A1, Imperial Chemical Industries PLC, publicada el 18 de diciembre de 1997 también EP 0906356 juntamente con E.I.

1567/105

Du Pont de Nemours and Company Inc., describe un catalizador que se obtiene al hacer reaccionar un titanato de alquilo o un circonato de alquilo, un alcohol, un ácido carboxílico 2-hidroxi y una base. Una sal de cobalto (II), un compuesto fosforoso, y un compuesto de sodio se reivindicaron como componentes catalizadores.

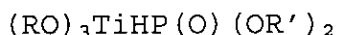
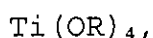
Patente estadounidense 5,874,517, Hoechst Celanese Corporation, otorgada el 23 de febrero de 1999. Describe un proceso mejorado de acetaldehído bajo. El proceso utilizó Ti mezclado y catalizadores Sb, sin embargo; se sugirió oxalato de titanilo de potasio como catalizador solo (col. 6, líneas 21 y 22). El oxalato de titanilo de potasio y el catalizador de policondensación fue reivindicado en las reivindicaciones 15 a 20.

Patente estadounidense 5,902,873, de General Electric Company, otorgada el 11 de mayo de 1999; (EP 0909774 A1, publicada el 21 de abril de 1999. Describe una composición de catalizador para la preparación de un poliéster y un copoliéster. El catalizador estaba compuesto de 1) un compuesto basado en titanio o circonio, fórmula general, $Ti(OR)_4$ o $Zr(OR)_4$, los compuestos de titanio quedan estables al agua; 2) compuestos de series de lantánidos, tales como lantano, samario, europio, erbio, terbio, y cerio; 3) compuestos basados en hafnio; 4) un compuesto formado por fosfato, tal como fosfatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, hipofosfatos alcalinos, e hipofosfatos de metal alcalino. La combinación de los componentes anteriores se reivindicó. En particular, el

157.4/10

acetilacetato de óxido de titanio se reivindicó (en reivindicación 3, columna 13, fila 52 y 53).

Patente estadounidense 5,133,404, National Institute of Technology and Quality, otorgada el 17 de octubre de 2000. Describe un poliéster y un proceso de formación en la presencia de un catalizador compuesto que consiste de un compuesto de titanio, un compuesto de zinc, un compuesto de antimonio, y un compuesto de fósforo. Este catalizador mejora la proporción de producción de poliéster y las propiedades de los polímeros, en particular la biodegradabilidad del polímero. El compuesto de titanio tiene la siguiente fórmula general.



$\text{ROTi}[\text{OM}(\text{O})\text{R}"]_3$, en donde M se selecciona de un átomo de carbono, átomo de fósforo, átomo de azufre y sus mezclas.

El compuesto de zinc puede ser óxido de zinc, acetato de zinc, cloruro de zinc, hidróxido de zinc y sus mezclas. Un compuesto de antimonio es seleccionado de cloruro de antimonio, acetato de antimonio, óxido de antimonio y sus mezclas. Un compuesto de fósforo puede ser uno de los siguientes, compuestos de ácido fosfórico compuestos de fosfito, compuestos de ácido fosfónico, compuesto de ácido fosfínico y sus mezclas.

La patente estadounidense 5,714,570, de Corea Institute of Science and Technology, otorgada el 3 de febrero de 1998. Revela un método para la preparación de un poliéster mediante el uso de un catalizador compuesto. El catalizador compuesto consiste de n

158
13/18

compuesto de Sb, un compuesto de Ti, un compuesto de Sn. Un compuesto de Ti tiene una fórmula general de $(R_1O)_4TiHP(O)(OR_2)_2$, y el compuesto de estaño $(R_3)_2SnX$, donde x se selecciona de azufre, oxígeno, halógeno, y el compuesto que contiene un éter, un Tio o un enlace de éster. En particular, se reivindicó oxalato de titanio potasio como se muestra en la reivindicación 9 (col. 10, líneas 52 y 53) otros compuestos metálicos (tales como germanio, zinc, manganeso, alcalino, alcalinotérreos) fueron también reivindicados. Se describió tal antioxidante, tal como un fenol oculto, fue utilizado en el proceso.

La patente estadounidense 6,143,837, de Sinco Ricerche, S.P.A., publicada el 7 de noviembre de 2000. Describe un proceso para la preparación de resina de poliéster utilizando catalizador de compuesto de Ti. La actividad de los catalizadores de Ti mostró ser 4 veces mayor que el catalizador 221. Los compuestos de titanio pueden ser seleccionados del grupo que consiste de alcóxidos de titanio, acetilacetonatos de titanio, dióxido de titanio y fosfitos de titanio. Sílice mezclado con Ti se utilizó en sus ejemplos pero no se reivindicó). Un compuesto de cobalto se sugirió para ser utilizado como colorante.

10
159

Resumen de la Invención

La presente invención está basada en el descubrimiento de una combinación sinérgica de un catalizador que contiene titanio realzador de catalizador. Esta invención proporciona una mezcla catalítica novedosa que comprende un catalizador que contiene titanio de la fórmula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde X se selecciona del grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y amonio, $m = 1$ o 2 ; y un realzador de catalizador que comprende ácido oxálico o ácido carboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o sus sales de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio. También se proporciona una mezcla catalizadora realzadora novedosa que comprende un compuesto de titanio de la fórmula X_mTiY_o con X seleccionado del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio, $m = 1$ o 2 , Y es un ligando de la fórmula $C_aH_bO_c$, $a = 0$ a 30 , $b = 0$ a 60 y $c = 1$ a 10 , $o = 2, 3, 4$, y un realzador de catalizador y un ácido oxálico o su sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio correspondiente. Una mezcla de catalizador realizado con tres componentes se puede obtener mediante la adición del segundo catalizador bien sea de las anteriores mezclas de catalizador realizados, el segundo catalizador es un compuesto que contiene antimonio o germanio. También se proporciona un catalizador que contiene antimonio realzado que comprende la mezcla de un catalizador que comprende antimonio y un realzador de ácido oxálico o su correspondiente sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio.

Esta invención también proporciona un proceso mejorado de producción de poliéster de policondensación de reactantes que

160

forman poliéster en la presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar, como catalizador de policondensación, la combinación sinérgica de un catalizador que contiene titanio y un realzador de catalizador descrito en el párrafo precedente. Un poliéster novedoso también se proporciona el cual contiene una combinación sinérgica de un catalizador que contiene titanio y el realzador de catalizador descrito en el párrafo precedente. El proceso mejorado produce un poliéster mejorado que tiene números de acetaldehídos inferiores y buen color. En el catalizador que contiene titanio y la composición realzadora de catalizador puede ser utilizada como un catalizador de policondensación en combinación con estos catalizadores para lograr una actividad catalítica sinérgica.

Descripción detallada de la Invención

La producción de poliéster mediante policondensación de reactivos que forman poliéster es bien conocida por aquellos expertos en la técnica. Un catalizador convencional para la reacción es óxido de antimonio. La presente invención está basada en el descubrimiento de una relación sinérgica entre catalizadores que contienen titanio y realzadores catalíticos carboxílicos o de oxalato. El catalizador y el realzador del catalizador es sorprendente superior en el desempeño como catalizador para reacciones de policondensación al proporcionar una actividad catalítica o cargas catalíticas reducidas y brillo superior en el poliéster resultante.

Los reactivos para formar poliésteres por vía de una reacción en policondensación son bien conocidos por aquellos expertos en la técnica y descritos en las patentes tales como la patente estadounidense 5,198,530 del inventor Kyber, M. et al., patente estadounidense 4,238,593, del inventor B. Duh, la patente estadounidense 4,356,299, del inventor Cholod et al., y la patente estadounidense 3,907,754 del inventor Tershasy et al, cuya descripción se incorpora aquí como referencia. La técnica es también descrita en "Comprehensive Polymer Science, Ed. G.C. Eastmond, et al., Pergamon Press, Oxford 1989, vol. 5. Pp. 275-315, and by R.E. Wilfong, J. Polym. Science, 54 (1961), pp. 385-410.

Una especie comercial particularmente importante de poliéster así producido es el tereftalato de polietileno (PET).

Además de las reacciones de policondensación catalizantes, las combinaciones del catalizador sinérgico de la presente invención son efectivas para catalizar esterificación y reacciones de transesterificación cuando se utilizan en cantidades catalíticamente efectivas con reactivos conocidos para participar en las reacciones de esterificación o transesterificación. Es adecuada una cantidad catalíticamente efectiva.

Una composición mejorada de catalizador realizado de tres componentes puede ser obtenida mediante la adición de un segundo catalizador a una composición de catalizador realizada definida anteriormente, siendo el segundo catalizador un compuesto que contiene antimonio o germanio.

CATALIZADORES DE OXALATO DE TITANIO: ejemplos de catalizadores de oxalato de titanio de la fórmula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde cada x es independientemente seleccionado del grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y antimonio, m = 1 o 2 son bien conocidos. Los oxalatos de titanilo comprenden compuestos de fórmula: $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde X se selecciona del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr y Ba, m = 1 o 2. Los oxalatos de titanilo incluyen oxalatos de titanilo metálicos de la fórmula $M_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$ en donde cada M es independientemente seleccionado de potasio, litio, sodio, o cesio tal como oxalato de titanilo de litio o de potasio y oxalatos de titanilo no metálico tales como oxalato de titanilo de amonio. El oxalato de titanilo puede ser anhidro (n=0) o contener algo de agua de hidratación, es decir N representa la cantidad de agua de hidratación. Preferibles son H, Li, Na, K, Ca, Cs y amonio.

ACIDO CARBOXILICO SAL: ejemplos de realizador de catalizador para los catalizadores de oxalato de titanio son un ácido carboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o su correspondiente sal de ácido carboxílico que tiene un anión seleccionado del grupo que consiste de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio. Como se utiliza aquí, "ácido carboxílico" incluye ácido bicarboxílico. Ejemplos de tales ácidos carboxílicos o sales son bien conocidas e incluyen acetato de sodio, propionato de sodio, citrato de sodio, butirato de sodio, formato de sodio, fumarato de sodio, ácido malónico, acetato de potasio, benzoato de potasio, ácido succínico, ácido glutárico,

14
163

ácido adípico, ácido maléico. Los preferidos son acetato de potasio, benzoato de potasio.

CATALIZADORES QUE CONTIENEN TITANIO: ejemplos de compuestos que contienen titanio de la fórmula X_mTiY_o con X seleccionado del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio, $m=0, 1$ o 2 , Y es un ligando de fórmula $C_aH_bO_c$, $a=0$ a 30 , $b=0$ a $60m$ y $c=1$ a 10 , $o=2, 3, 4$, incluye: acetilacetato ($a=5$, $b=7$, y $C=2$); i-propionato ($a=3$, $b=7$, y $c=1$); butóxido ($a=4$, $b=9$, y $C=1$); bis (2,2,6,6-tetrametil-, 5-etanedionato), es decir $a=11$, $b=19$, y $c=2$. Los preferidos son acetilacetato, i-propóxido, bis (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato).

ACIDO OXALICO O SAL: ejemplos de un realzador de catalizador para dichos compuestos que contienen titanio son ácidos oxálicos o sus correspondientes ácidos oxálicos de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, o amonio. Preferidos son H, Li, Na, K, Ca, Cs, y amonio.

CATALIZADORES QUE CONTIENEN ANTIMONIO: ejemplos de catalizadores que contienen antimonio que pueden ser agregados a la combinación sinérgica del oxalato de titanio realizado con catalizadoras que contienen titanio definidas anteriormente son Sb_2O_3 , $Sb(CH_3COO)_3$, y $Sb_2(OCH_2CH_2O)_3$.

CATALIZADORES QUE CONTIENEN GERMANIO: ejemplos de catalizadores que contienen germanio que pueden ser agregados a la combinación sinérgica del oxalato de titanio realizado o

catalizadores que contienen titanio definidas anteriormente son GeO_2 , $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ge}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$. Preferido es GeO_2 .

CATALIZADORES QUE CONTIENEN ANTIMONIO REALIZABLE: ejemplos de catalizadores que contienen antimonio que pueden ser realizados con un ácido carboxílico o una sal o un ácido oxálico o una sal son Sb_2O_3 , $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Sb}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$.

Cocatalizadores: cocatalizadores que funcionan en combinación con el catalizador que contiene titanio y el realizador incluyen triacetato de antimonio, $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, glicóxido de antimonio, $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, óxido de antimonio (Sb_2O_3).

Una cantidad efectiva para realzar la actividad catalítica del catalizador de oxalato de titanilo o un catalizador que contiene titanio es al menos aproximadamente 0,1 parte de realizador por parte de catalizador de oxalato de titanilo. El preferible va de 0,1 parte a aproximadamente 100 partes de realizador por partes de catalizador basados en el peso total del titanio en el catalizador.

Cuando se usan en combinación con un realizador, una cantidad catalíticamente efectiva de catalizador que contiene titanio se debe agregar a los reactivos formadores de poliéster, generalmente al menos 0,1 parte basada en el peso de titanio. Los preferibles van de aproximadamente 1 parte a 40 partes por millón de catalizador con base en el peso de titanio en el catalizador y el peso de los reactivos formadores de poliéster.

26
13/165

Cuando se utilizan en combinación con un realizador, una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador que contiene antimonio se debe agregar a los reactivos formadores de poliéster. Los preferidos van desde una parte a aproximadamente 240 partes por millón de catalizador con base en el peso del antimonio del catalizador y el peso de los reactivos formadores de poliéster. Para realzar un catalizador que contiene antimonio, una cantidad efectiva para la actividad catalítica de un catalizador que contiene antimonio es de al menos aproximadamente 0,1 parte de realizador por parte de catalizador que contiene antimonio con base en el peso del antimonio en dicho catalizador que contiene antimonio. Preferible va de 0,1 parte a aproximadamente 80 partes de realizador por parte de catalizador con base en el peso total de titanio en el catalizador.

La cantidad preferida de un catalizador que contiene antimonio o germanio para uso en combinación con oxalato de titanio realzado o catalizador que contiene titanio descrito anteriormente va de aproximadamente 0,1 partes a aproximadamente 80 partes con base en el peso de titanio. Muy preferido va de 1 a 40 partes de catalizador que contiene antimonio o germanio.

Los catalizadores o las mezclas realizadoras de la presente invención son utilizadas para hacer poliésteres típicamente al disolverlos primero en un solvente que es compatible con reactivos formadores de poliéster, o preferibles en uno de los reactivos mismos, tales como etilenglicol.

El desempeño sinérgico de realizador catalizador en combinación con uno o más catalizadores para una reacción de

166
15

policondensación para la producción de resina PET se muestra en los siguiente ejemplos.

Ejemplos

En una reacción de policondensación de poliéster, acetaldehído (AA) es un subproducto de polimerización indeseable. El índice de polimerización se mide como proporción en la cual la viscosidad intrínseca (IV) se incrementa durante la reacción. El cambio de viscosidad intrínseca es una indicación del grado de polimerización que ha ocurrido durante la reacción.

Ejemplos 1 a 20 y A a G

La evaluación de catalizador fue llevada a cabo con reactor 2 L de acero inoxidable de 3/16 ajustado con una válvula de bola al fondo del reactor. El recipiente fue equipado con 3 puertos de entrada, un puerto de salida, un puerto de termo pozo y un puerto transductor de presión, y fue agitado verticalmente por un motor eléctrico con monitoreo de amperaje. El laboratorio experimental fue todo conducido sobre una escala de 4,0 moles, usando como reactivos formadores de poliéster, (BHET) y una receta de autoclave de resina de botella normal. Los catalizadores experimentales fueron agregados al momento de cargar el BHET.

Bis (2-hidroxietil)tereftalato (BHET) y un catalizador fueron agregados al reactor y los contenidos blanqueados con nitrógeno. Las mezclas fueron calentadas bajo presión reducida con agitación constante. El etilenglicol (EG) producido durante

la polimerización fue removido y atrapado. La polimerización fue a 280°C, bajo vacío y típicamente alrededor de 1 torr. La reacción fue terminada cuando el torque agitador alcanzó un nivel, indicado por el amperaje del motor agitador, típicamente para un polímero de IV-0,6. El polímero en estado fundido bajo nitrógeno (contenía menos de 2 ppm de oxígeno) fue descargado por la válvula de bola del fondo y calmado en un cono llenado con agua fría. Pepitas de grueso de ¼ de pulgada en diámetro y 1/16 de grueso (para medida de color) fueron hechas por medio de llenar el polímero fundido con un moldeador de presión y enfriados inmediatamente en agua fría.

La viscosidad intrínseca de la solución (IV) fue medida por el siguiente método ASTM D 4603. El acetaldehído (AA) fue medido a 150°C usando cromatografía de gas (GC) equipada con un analizador de cabeza de espacio. La brillante (L*) y amarillez (b*) fueron determinadas por el método e instrumento de Lab Hunter.

Veintisiete muestras ejemplo fueron llevadas usando el anterior procedimiento y varios catalizadores y cantidades de promotor de catalizador.

Ejemplo A de catalizador - 180 ppm de oxalato de potasio - tiempo de reacción - 124 minutos.

Ejemplo B de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio - tiempo de reacción = 118 minutos.

Ejemplo C de catalizador - 6 ppm de oxalato de titanilo de titanio de potasio - tiempo de reacción = 71 minutos.

Ejemplo D de catalizador - 25 ppm de óxido de antimonio a partir de antimonio (III) - tiempo de reacción = 122 minutos.

Ejemplo 1 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio - tiempo de reacción = 111 minutos.

Ejemplo 2 de catalizador - 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 120 minutos.

Ejemplo 3 de catalizador - 180 ppm de oxalato de potasio + 50 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 130 minutos.

Ejemplo 4 de catalizador - 90 ppm de oxalato de potasio + 100 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 112 minutos.

Ejemplo 5 de catalizador - 2 ppm titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 105 minutos.

Ejemplo E de catalizador - 240 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 90 minutos.

Ejemplo F de catalizador - 240 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 100 minutos.

Ejemplo 6 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 73 minutos.

Ejemplo 7 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de amonio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 78 minutos.

Ejemplo 8 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de amonio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 79 minutos.

Ejemplo 9 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de amonio + 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de amonio + 90 ppm de oxalato de amonio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 77 minutos.

Ejemplo 10 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de acetato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 81 minutos.

Ejemplo 11 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de benzoato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 72 minutos.

Ejemplo 12 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)oxotitanio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 72 minutos.

Ejemplo 13 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de di(i-propóxido)bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)titanio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 100 minutos.

Ejemplo 14 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de acetilacetato de óxido de titanio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 114 minutos.

Ejemplo 15 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de calcio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 109 minutos.

Ejemplo 16 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 45 ppm de ácido oxálico + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 108 minutos.

Ejemplo 17 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de sodio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 108 minutos.

Ejemplo 18 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de litio + 50 ppm de oxalato de litio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 102 minutos.

Ejemplo G de catalizador - 60 ppm de germanio a partir de óxido de germanio - tiempo de reacción = 149 minutos.

Ejemplo 19 de catalizador - 10 ppm de germanio a partir de óxido de germanio + 90 ppm de oxalato de potasio - tiempo de reacción = 130 minutos.

Ejemplo 20 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio + 7 ppm de germanio a partir de óxido de germanio - tiempo de reacción = 123 minutos.

Resultados de los Ejemplos y Discusión

Ejemplo	Cantidad (mg)	Polí tiempo (min)	IV	AA (ppm)	L*	b*
A	185,5	124	0,252	66,1	80,3	3,6
B	15,4	118	0,583	52,9	76,6	8,3
C	46,5	71	0,583	42,7	78,4	7,1
D	30,8	122	0,230	53,7	na	na
1	106,4	111	0,591	52,6	76,6	7,7
2	125,9	120	0,461	24,4	68,3	5,8
3	246,8	130	0,536	46,1	80,4	6,5
4	215,6	112	0,587	38,3	77,6	6,0
5	137,0	105	0,596	42,4	81,4	5,3
E	298,9	90	0,593	34,9	69,9	5,3
F	296,7	100	0,586	34,3	70,0	5,9
6	137,2	73	0,514	26,8	79,6	3,4
7	137,6	78	0,520	32,4	77,3	4,7
8	133,6	79	0,519	33,8	80,4	4,1
9	134,2	77	0,542	19,4	78,6	5,6
10	137,1	81	0,538	22,0	78,3	5,3
11	208,9	72	0,534	18,2	75,5	6,1
12	140,7	72	0,540	19,9	66,6	5,2
13	145,5	100	0,590	45,6	65,7	5,2
14	134,3	114	0,589	42,9	71,9	6,8
15	137,9	109	0,597	42,9	78,3	6,2
16	92,7	108	0,607	39,7	76,2	6,9
17	137,5	108	0,600	43,0	80,8	5,0
18	95,7	102	0,583	37,7	80,4	5,9
G	89,8	149	0,586	43,9	79,9	5,1
19	106,3	130	0,494	41,3	64,6	3,7
20	117,9	123	0,583	42,5	74,1	8,4

Al comparar los ejemplos A, B, C y 1, 180 ppm de oxalato de potasio solo produjo un polímero con un IV de 0,252 después de 124 minutos. Usando el ejemplo B como una línea modelo, para un polímero de IV similar, 118 minutos fueron necesarios para 2 ppm de titanio en oxalato de titanilo de potasio mientras que solo 71 minutos fueron requeridos para 6 ppm de titanio como se muestra en el ejemplo C. La adición de oxalato de potasio al oxalato de titanilo de potasio mejoró la velocidad de polimerización como puede verse en el ejemplo 1.

173

Al comparar los ejemplos A, D, 2, 3, 4 E y F, 180 ppm de oxalato de potasio solo produjo un polímero común IV de 0,252 después de 124 minutos, 25 ppm de antimonio en óxido de antimonio produjo un polímero con un IV de 0,230 después de 122 minutos. Se muestra en los ejemplos 2, 3, y 4 que la adición de oxalato de potasio al antimonio mejoró la velocidad de polimerización, produjo la cantidad de acetaldehído, y también incrementó la brillantez en comparación con los ejemplos E y F.

Al comparar los ejemplos B y 5, usando la combinación de oxalato de titanilo de potasio, oxalato de potasio, y óxido de antimonio, la velocidad de polimerización fue mucho mayor, la concentración de acetaldehídos fue menor, y el polímero resultante fue más brillante y menos amarilloso.

Al comparar los ejemplos 5, E y F, los tres componentes de catalizador produjeron mayor brillantez y menos amarillez al polímero que el óxido de antimonio. Es preferible que la velocidad para los tres componentes puede ser mejorada adicionalmente en la cantidad de acetaldehído en el polímero resultante puede adicionalmente ser reducida ajustando la composición de los tres componentes.

Al comparar los ejemplos 6 a 9, reemplazando el potasio con amonio con tres componentes de catalizador redujo la velocidad de polimerización ligeramente. El polímero resultante por el catalizador que contenía el amonio fue ligeramente más amarilla.

Al comparar los ejemplos 5, 6, 10 a 14, diferentes ligandos tales como oxalato, acetato, benzoato, bis-2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato, i-propoxidato, acetilacetonato han sido usados. Los catalizadores que contenían estos ligandos polimerizaron el BHET en una velocidad comparable con el catalizador que contenía oxalato. Sin embargo, los polímeros que usan catalizadores que contiene ligandos en vez de oxalato fueron menos brillantes y más amarillos. Por lo tanto, la modalidad de oxalato de la presente invención es la preferida sobre las modalidades que contienen ligandos de la invención.

Al comparar los ejemplos 5, 15 a 18, aunque los catalizadores que contenían H, Li, Na, K y Ca pueden polimerizar el BHET a una velocidad similar, los catalizadores que contenían Li produjeron la menor cantidad de acetaldehído en el polímero resultante y por lo tanto es el preferido.

Al comparar los ejemplos 19 y 20, el catalizador de germanio puede ser promovido o mejorado por el oxalato de potasio.

REIVINDICACIONES

175

1. Una combinación de catalizador que comprende un oxalato de titanilo de la fórmula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y amonio, $m = 1$ o 2 ; y un realzador de catalizador que comprende ácido oxálico o ácido carboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o sus correspondientes sales de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o una sal de amonio.
2. Un catalizador mejorado que comprende un compuesto de titanio de la fórmula X_mTiY_o con X seleccionado del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio, $m = 1$ o 2 , Y es un ligando de la fórmula $C_aH_bO_c$, $a = 0$ a 30 , $b = 0$ a 60 y $c = 1$ a 10 , $o = 2, 3, 4$, y un realzador de catalizador y un ácido oxálico o su sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o una sal de amonio.
3. El catalizador de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente un mejorador de catalizador adicional de un compuesto que contiene antimonio o germanio.
4. El catalizador de la reivindicación 2 que comprende adicionalmente un mejorador de catalizador adicional de un compuesto que contiene antimonio o germanio.
5. Una combinación de catalizador mejorado que comprende un catalizador que contiene antimonio y un mejorador de

catalizador de un ácido oxálico o su correspondiente sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o una sal de amonio.

6. Una combinación de catalizador mejorado que comprende un catalizador que contiene germanio y un mejorador de catalizador de un ácido oxálico o su correspondiente sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o una sal de amonio.
7. La combinación catalizadora de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde la concentración de titanio está entre 0,1 a 100 ppm.
8. La combinación de la reivindicación 1 en donde el mejorador de catalizador se selecciona a partir del grupo que consiste de oxalato de titanilo de litio, oxalato de titanilo de potasio y oxalato de titanilo de amonio.
9. La combinación de la reivindicación 2 en donde el mejorador de catalizador se selecciona a partir del grupo que consiste de oxalato de litio, LiC_2O_4 , oxalato de sodio, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, oxalato de potasio, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, oxalato de rubidio, $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$, y oxalato de cesio $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
10. La combinación de la reivindicación 1 en donde el oxalato de titanilo se selecciona a partir del grupo que consiste de oxalatos de titanilo metálico de la fórmula $\text{M}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ en donde cada M se selecciona a partir de potasio, litio, sodio, cesio, y un catión no metálico tal como un amonio.

11. La combinación de la reivindicación 1, en donde el mejorador de catalizador es oxalato de litio y el oxalato de titanilo es oxalato de titanilo de litio.
12. La combinación de la reivindicación 5 en donde el catalizador que contiene antimonio se selecciona a partir del grupo que consiste de triacetato de antimonio, $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, triglicóxido de antimonio, $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, óxido de antimonio (Sb_2O_3).
13. La combinación de la reivindicación 1, en donde el mejorador de catalizador de oxalato comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del titanio.
14. La combinación de la reivindicación 2, en donde el mejorador de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del titanio.
15. La combinación de la reivindicación 5, en donde el mejorador de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del antimonio.
16. La combinación de la reivindicación 6, en donde el mejorador de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del germanio.

17. La combinación de la reivindicación 3, en donde el mejorador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la composición.
18. La combinación de la reivindicación 4, en donde el mejorador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la composición.
19. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada del poliéster que forma por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 1.
20. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 2.
21. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de los reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 5.
22. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de

179

policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 6.

23. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 7.
24. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 9.
25. Un poliéster mejorado que contiene la combinación de la reivindicación 1.
26. El poliéster mejorado de la reivindicación 24 en donde la combinación de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes por millón de poliéster.
27. El poliéster mejorado producido por el proceso de la reivindicación 19.
28. Un poliéster mejorado que contiene la composición de la reivindicación 2.
29. El poliéster mejorado de la reivindicación 24 en donde el poliéster es tereftalato de polietileno.

30. La combinación de la reivindicación 1 disuelta en un disolvente.

31. La combinación de la reivindicación 30 en donde el disolvente es etilenglicol.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se basa en el descubrimiento de que los oxalatos de no titanio pueden promover la funcionalidad catalítica de los catalizadores de oxalato de titanio. Esta invención suministra una composición catalítica novedosa que contiene un catalizador de oxalato de titanilo y un mejorador de catalizador de oxalato metálico y opcionalmente contiene un cocatalizador metálico tal como catalizador con base en antimonio. Una relación sinérgica ha sido descubierta entre el catalizador de oxalato de titanilo y el mejorado de catalizador. Una relación sinérgica también se ha descubierto entre el catalizador de oxalato de titanilo, el mejorador de catalizador y un cocatalizador metálico tal como el óxido de antimonio o el triacetato de antimonio. También se suministra un proceso mejorado para producir poliéster por la policondensación de reactivos formadores de poliéster en la presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador de policondensación, la composición catalizadora novedosa que contiene un oxalato de titanilo tal como el oxalato de titanilo de litio y un mejorador de catalizador tal como un oxalato metálico de no titanilo similar al oxalato de litio y opcionalmente contiene un catalizador metálico tal como un óxido de antimonio o un triacetato de antimonio. El proceso mejorado produce un poliéster mejorado que tiene menor número de acetaldehído y un buen color. La composición de oxalato de titanilo/mejorador de catalizador puede ser utilizado como un catalizador de policondensación en combinación con otros catalizadores para lograr actividad catalítica sinérgica. Se

prefiere una combinación de oxalato de titanilo de litio o potasio, Li_2 o $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{C}_4)_2$, litio o oxalato de potasio, Li_2 o $\text{K}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ con óxido de antimonio o triacetato de antimonio o triglicóxido de antimonio.

COLO 12362 801 003-5

JJC/jag.

65

183

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by **Mary G. Fay**
3. acting in the capacity of: **Notary Public, Philadelphia County**
4. bears the seal/stamp **Mary G. Fay, Notary Public, Commonwealth of Pennsylvania**

Certified

5. at Harrisburg, Pennsylvania
6. The 31st day of January, 2001
7. by Kim Pizzingrilli, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania
8. No. 0202179

9. Seal/Stamp

10. Signature:



A handwritten signature in cursive script, reading 'Kim Pizzingrilli', written over a horizontal line.

Kim Pizzingrilli

184
113

NOTARY'S CERTIFICATE

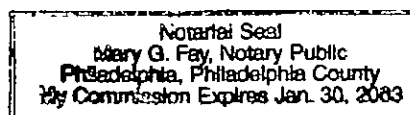
COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA

COUNTY OF PHILADELPHIA

THIS IS TO CERTIFY that this copy of the Assignment of U. S. Serial No. 09/895,990 filed June 29, 2001, and executed by Conor Dowling, Bin Chen and Sri R. Seshadri, is a reproduction of the original Assignment filed in the United States of America Patent and Trademark Office as verified by the recordal date of September 17, 2001, reel/frame 012093/0960.

Signed and sealed this 3rd day of January
2002, at Philadelphia, Pennsylvania, United
States of America

Mary G. Fay
Notary Public



(SEAL)



UNITED STATES
PATENT AND
TRADEMARK OFFICE

ATOFINA Chemicals, Inc.
Patent Dept.
Received

DEC 04 2001

185.149/111

Noted Date

NOVEMBER 29, 2001

PTAS

Under Secretary of Commerce For Intellectual Property and
Director of the United States Patent and Trademark Office
Washington, DC 20231
www.uspto.gov

ATOFINA CHEMICALS, INC.
NICHOLAS J. DEBENEDICTIS
2000 MARKET STREET
PATENT DEPARTMENT - 26TH FLOOR
PHILADELPHIA, PA 19103-3222



101858956A

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENT

THE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT DIVISION OF
THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE. A COMPLETE MICROFILM COPY IS
AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER
REFERENCED BELOW.

PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE. THE
INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA
PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM. IF YOU SHOULD
FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY
CONTACT THE EMPLOYEE WHOSE NAME APPEARS ON THIS NOTICE AT 703-308-9723.
PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO: U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE,
ASSIGNMENT DIVISION, BOX ASSIGNMENTS, CG-4, 1213 JEFFERSON DAVIS HWY,
SUITE 320, WASHINGTON, D.C. 20231.

RECORDATION DATE: 09/17/2001

REEL/FRAME: 012193/0960
NUMBER OF PAGES: 3

BRIEF: ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).

ASSIGNOR:
DOWLING, CONOR M.

DOC DATE: 08/23/2001

ASSIGNOR:
CHEN, BIN

DOC DATE: 08/23/2001

ASSIGNOR:
SESHADRI, SRI R.

DOC DATE: 08/24/2001

ASSIGNEE:
ATOFINA CHEMICALS, INC.
2000 MARKET STREET
PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA

19103-3222

SERIAL NUMBER: 09895990
PATENT NUMBER:

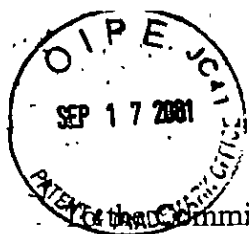
FILING DATE: 06/29/2001
ISSUE DATE:

THIS CASE IS ENTERED
THE COMPUTER FILE UNDER
ID IN3480A cds U.S.
AND DOCKETED 12-4-01
Assignment Recorded
BY: af

1786
JAS

012193/0960 PAGE 2

KIMBERLY WHITE, EXAMINER
ASSIGNMENT DIVISION
OFFICE OF PUBLIC RECORDS



RECORD

09-28-2001



IR 3480A CIP

101858956

187
196

Office of the Commissioner for Patents:

Please record the attached original documents or copy thereof:

Name of conveying party:

Name and address of receiving party:

Conor M. Dowling
Bin Chen
Sri R. Seshadri

09/17/01

ATOFINA Chemicals, Inc..
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103-3222

Nature of conveyance:

☒ Assignment
☐ Security Agreement
☐ Other☐ Merger
☐ Change of Name

Execution date: Conor M. Dowling and Bin Chen signed August 23, 2001 and Sri R. Seshadri signed August 24, 2001.

Application number(s) or patent number(s):

☐ If this document is being filed together with a new application, the execution date of the application is:Patent Application No.(s) Patent No.(s)
09/895,990Name and address of party to whom correspondence concerning document should be mailed:Nicholas J. DeBenedictis
ATOFINA Chemicals, Inc.
Patent Department - 26th Floor
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103-3222

Total number of applications and patents involved: 1

☐ Total fee (37 CFR 3.41): \$40 (\$40 per patent) Authorized to be charged to Deposit Account No. 01-2717.

Statement and Signature:

To the best of my knowledge and belief, the foregoing instrument is true and correct and any attached copy is a true copy of the original document.

Nicholas J. DeBenedictis
Name

Signature

Date

[Signature] 9/13/01

Total number of pages comprising cover sheet: 1

09/27/2001 6TOW11 00000116 012717 09895990

01 FC:581 40.00 CH

W:\LEGAL\PATENTD282\PATENTS\3480 series\3480A CIP\Asgncover 91201.doc

ASSIGNMENT OF INVENTION AND LETTERS PATENT

WHEREAS, we, **Conor M. Dowling, Bin Chen and Sri R. Seshadri**, have invented certain new and useful improvements in **POLYESTER POLYCONDENSATION WITH CATALYST AND CATALYST ENHANCER** for which an application for Letters Patent was filed June 29, 2001, and received U.S. Serial No. 09/895,990.

AND WHEREAS, ATOFINA Chemicals, Inc., a corporation organized under the laws of the Commonwealth of Pennsylvania, and having a place of business at 2000 Market Street, Philadelphia, Pennsylvania, 19103-3222, hereinafter called the assignee, is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to said invention within the United States of America and its territorial possessions and all foreign countries and any United States and foreign Letters Patent that may be granted therefor.

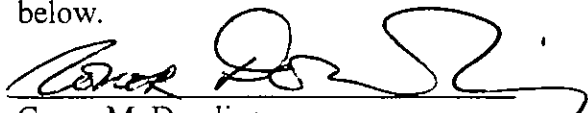
NOW, THIS INDENTURE WITNESSETH, that for good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, and with the intention of being legally bound hereby, we have assigned and transferred, and do hereby assign and transfer to the said assignee the entire right, title and interest in and to the said invention within the United States of America and its territorial possessions and all foreign countries and in and to any Letters Patent of the United States and foreign countries and all divisions, reissues, continuations, continuations-in-part, and extensions thereof that may be granted therefor and the right to apply for Letters Patent in foreign countries with full benefit of such priorities as may now or hereafter be granted to us by local laws or by treaty, including any international convention for the protection of industrial property, together with the right to extend the protection of said United States Letters Patent to the various territorial possessions now owned or which may be hereafter acquired by the United States of America, all said rights to be held and enjoyed by the assignee for its own use and behoof, and for the use and behoof of its successors or assigns, to the full end of the term for which said Letters Patent may be granted, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by us if this assignment and sale had not been made. And we do hereby request and authorize the Commissioner of Patents, U.S.A., to issue said Letters Patent when granted, in accordance with this assignment.

We further covenant and agree with the assignee that we have a full and unincumbered title to the invention herein assigned, which title we warrant unto the assignee, and we further agree that we will, without demanding any further consideration therefor, at the request but at the expense of the assignee, do all lawful and just acts, including the execution and acknowledgment of instruments, that may be or become necessary for obtaining, sustaining or reissuing United States or foreign Letters Patent for the said invention, and for maintaining and perfecting the

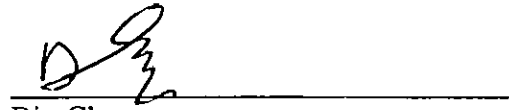
189
~~198~~

assignee's right to said invention and Letters Patent, particularly in cases of interference and litigation.

IN TESTIMONY WHEREOF, we have hereunto set our hand on the dates indicated below.


Conor M. Dowling

Aug 23rd 2007
Date


Bin Chen

8/23/01
Date


Sri R. Seshadri

8/24/01
Date

190
199

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 11.02/02 realizada por Diego Vargas,
Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de
Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores
de Colombia.

OFICINA DE MARCAS Y
PATENTES DE LOS
ESTADOS UNIDOS

ATOFINA CHEMICALS
DEPT. DE PATENTES

RECIBIDO

DIC 04 2001

Anotado _____ Fecha _____

Expediente _____

NOVIEMBRE 29 DE 2001

SUBSECRETARIO DE COMERCIO PARA PROPIEDAD INTELECTUAL Y DIRECTOR
DE LA OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE LOS ESTADOS UNIDOS
PTAS Washington, D.C. 20231

www.uspto.gov

ATOFINA CHEMICALS, INC.
NICHOLAS J. DEBENEDICTIS
2000 MARKET STREET
PATENT DEPARTMENT - 26TH FLOOR
PHILADELPIA, PA 19103-3222

CÓDIGO DE BARRAS
101858956A

OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE ESTADOS UNIDOS
NOTIFICACIÓN DE REGISTRO DE DOCUMENTO DE CESIÓN

EL DOCUMENTO ADJUNTO HA SIDO REGISTRADO POR LA DIVISIÓN DE
CESIONES DE LA OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE LOS ESTADOS
UNIDOS. EN LA SALA DE BÚSQUEDAS DE CESIONES ESTÁ DISPONIBLE UNA
COPIA COMPLETA EN MICROFILME BAJO LOS NÚMEROS DE ROLLO Y CUADROS
QUE SE MENCIONAN A CONTINUACIÓN.

POR FAVOR REVISE TODA LA INFORMACIÓN QUE CONTIENE ESTA
NOTIFICACIÓN. LA INFORMACIÓN COMPRENDIDA EN ESTA NOTIFICACIÓN DE
REGISTRO REFLEJA LOS DATOS PRESENTES EN EL SISTEMA DE CESIONES DE
MARCAS Y PATENTES. SI USTED ENCUENTRA ALGÚN ERROR O TIENE
PREGUNTAS EN RELACIÓN CON ESTA NOTIFICACIÓN, USTED PUEDE

191
200

CONTACTAR AL FUNCIONARIO CUYO NOMBRE APARECE EN ESTA NOTIFICACIÓN
EN EL 703-308-9723. POR FAVOR ENVIE SU PETICIÓN DE CORRECCIÓN A:
U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE, ASSIGNMENT DIVISION, BOX
ASSIGNMENTS, CG-4, 1213 JEFFERSON DAVIS HWY, SUITE 320,
WASHINGTON, D.C. 20231.

FECHA DE REGISTRO: 09/17/2001

ROLLO/CUADRO: 012193/0960

NÚMERO DE PÁGINAS: 3

SUMARIO: CESIÓN DEL INTERÉS DEL CEDENTE (VER DOCUMENTOS PARA DETALLES).

CEDENTE:

DOWLING, CONOR M.

FECHA DEL DOC: 08/23/2001

CEDENTE:

CHEN, BIN

FECHA DEL DOC: 08/23/2001

CEDENTE:

SESHADRI, SRI R.

DOC: 08/24/2001

CESIONARIO:

ATOFINA CHEMICALS, INC.

2000 MARKET STREET

PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA

19103-3222

NÚMERO SERIAL: 09895990

FECHA DE PRESENTACIÓN: 06/29/2001

NÚMERO DE PATENTE:

FECHA EXPEDICIÓN:

Sello:

ESTE CASO HA SIDO ANOTADO EN

EL ARCHIVO COMPUTARIZADO BAJO EL

ID IR3480A CDP U.S.

Y ROTULADO 12 - 4 - 01

Cesión Registrada

POR Illegible

92
10

KIMBERLY WHITE, EXAMINADOR
DIVISIÓN DE CESIONES
OFICINA DE REGISTROS PÚBLICOS

Sello:

OIPE JC41

09-28-2001

SEP 17 2001

CÓDIGO DE BARRAS

OFICINA DE MARCAS Y PATENTES

101858956

Al Comisionado de Patentes:

Por favor registre los documentos originales anexos o la copia de los mismos:

Nombre del transferente:

Nombre y Dirección del receptor:

09/17/01

Conor M. Dowling

ATOFINA Chemicals, Inc.

Bin Chen

2000 Market Street

Sri R. Seshadri

Philadelphia, PA 19103-3222

Naturaleza de la Transferencia:

☒ Cesión

☐ Fusión

☐ Acuerdo de Garantías

☐ Cambio de Nombre

☐ Otro

Fecha de celebración: Conor M. Dowling y Bin Chen firmaron el 23 de agosto de 2001 y Sri R. Seshadri firmó el 24 de agosto de 2001.

Número(s) de Solicitud o número(s) de patente:

Si este documento se está presentando junto con una nueva solicitud, la fecha de celebración de la solicitud es:

Solicitud de Patente No.(s)

Patente No.(s)

09/895,990

Nombre y dirección de la parte a la cual la correspondencia correspondiente al documento debe ser enviada:

Nicholas J. DeBenedictis

ATOFINA Chemicals, Inc.

Patent Department - 26th Floor

2000 Market Street

Philadelphia, PA 19103-3222

Número total de solicitudes y patentes involucradas: 1

202
193

Tasa total (37CFR 3.41): \$40 Dólares (\$40 Dólares por patente)
Autorizado para ser cargado a la Cuenta de Depósito No. 01-2717.

Declaración y Firma:

A mi leal saber y entender, el anterior documento es fiel y correcto y todas las copias adjuntas son copias fieles del documento original.

Nicholas J. DeBenedictis
Nombre

Firma Ilegible
Firma

9/13/01
Fecha

Número total de páginas incluyendo cubierta: 1

09/27/2001 GTON11 00000116 012717 09895990
01 FC:581 40.00 CH

(IR 3480A CIP)

CESIÓN DE INVENTO Y PATENTE

CONSIDERANDO que, nosotros, **Conor M. Dowling, Bin Chen y Sri R. Seshadri** hemos inventado ciertas nuevas y útiles mejoras en la **POLICONDENSACIÓN DEL POLIÉSTERES CON CATALIZADOR Y MEJORADOR DE CATALIZADOR** para la cual se presentó una solicitud de Patente el 29 de Junio de 2001, y recibió el Número de Serie Estadounidense 09/895,990.

Y CONSIDERANDO que **ATOFINA Chemicals, Inc.** una corporación organizada de acuerdo a las leyes del Estado de Pensilvania, con domicilio en el 2000 Market Street, Filadelfia, Pensilvania, 19103-3222, en adelante llamado el Cesionario, tiene el deseo de adquirir el derecho completo, título e interés en y para dicho invento dentro de los Estados Unidos y sus posesiones territoriales y en todos los países extranjeros y para las

203
194

Patentes de los Estados Unidos y extranjeras que puedan ser otorgadas a el mismo.

○ AHORA, SE TESTIFICA POR MEDIO DEL PRESENTE CONTRATO, que por contraprestación válida y valiosa, el recibo de la cual se reconoce por el presente, y con la intención de quedar legalmente obligados por el presente, hemos cedido y transferido, y por el presente cedemos y transferimos a dicho cesionario el derecho completo, título e interés en y para dicho invento dentro de los Estados Unidos de América y sus posesiones territoriales y en todos los países extranjeros y en y para todas las Patentes de los Estados Unidos y de los países extranjeros y todas las divisiones, re-expediciones, continuaciones, continuaciones en parte, y extensiones del mismo que puedan ser otorgados para este así como el derecho a solicitar Patentes en países extranjeros con el completo beneficio de dichas prioridades tal como pudiesen ser otorgadas ahora o en un futuro a nosotros por las leyes locales o por tratados, incluyendo cualquier convención internacional para la protección de la propiedad industrial, ○ junto con el derecho a hacer extensiva la protección de dicha Patente de los Estados Unidos a las diferentes posesiones territorios ahora bajo posesión o que en un futuro puedan ser adquiridas por los Estados Unidos de América, para que todos los mencionados derechos sean detentados y disfrutados por el cesionario para su propio uso y beneficio, y para el uso y beneficio de sus sucesores y cesionarios, hasta el fin último del término para el cual dichas Patentes hayan sido otorgadas, tan completa y enteramente como si las mismas hubiesen sido detentadas y disfrutadas por nosotros si esta cesión y venta no

201
195

se hubiese hecho. Y por el presente solicitamos y autorizamos al Comisionado de Patentes de los Estados Unidos de América a expedir dicha Patente, cuando fuese otorgada, de acuerdo con esta cesión.

Adicionalmente convenimos y acordamos con el cesionario que poseemos título completo e inafectado sobre el invento aquí cedido, título que garantizamos al cesionario, y adicionalmente nos comprometemos a, sin exigir contraprestación adicional por esto, a petición de, pero a expensas, del cesionario, hacer los actos justos y legales, incluyendo la celebración y reconocimientos de documentos, que puedan ser o lleguen a ser necesarios para la obtención, sostenimiento o re-expedición de las Patentes de los Estados Unidos o extranjeras para dicho invento, y para mantener y perfeccionar el derecho del cesionario a dicho invento y Patentes, particularmente en casos de interferencia y litigación.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, hemos firmado el presente en las fechas indicadas.

Firma ilegible
Conor M. Dowling

Ago. 23 2001
Fecha

Firma ilegible
Bin Chen

8/23/2001
Fecha

Firma ilegible
Sri R. Seshadri

8/24/01
Fecha

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADO DE PENSILVANIA

CONDADO DE FILADELFIA

EL PRESENTE ES PARA CERTIFICAR que esta copia de la Cesión de la Solicitud de Patente Norteamérica con número de Serie 09/895,990 presentada el 29 de junio de 2001 y celebrada por Conor Dowling, Bin Chen y Sri R. Seshadri, es una reproducción de la Cesión Original presentada ante la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos tal como se verifica por su fecha de registro del 17 de septiembre de 2001, rollo/cuadro 012093/0960.

Firmado y sellado hoy 3 de Enero
De 2002, en Filadelfia, Pensilvania
Estados Unidos de América

Firma Ilegible
Notario Público

Sello:

Sello Notarial
Mary G. Fay, Notario Público
Filadelfia, Condado de Filadelfia
Mí Comisión vence Ene. 30 2003

Sello Seco:

MARY G. FAY NOTARIO PÚBLICO
ESTADO DE PENNSILVANIA

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Estados Unidos de América
2. Este documento público ha sido firmado por **Mary G. Fay**
3. actuando en calidad de **Notario Público, Condado de Filadelfia**

2006
197

4. lleva el sello/estampilla de Mary G. Fay, Notario Público,
Estado de Pensilvania

Certificado

5. en Harrisburg, Pensilvania 6. El 31 de Enero de 2002
7. por Kim Pizzingrilli, Secretario del Estado de Pensilvania
8. No. 0202179

9. Sello/estampilla

10. Firma:



Kim Pizzingrilli
Kim Pizzingrilli

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta
oficina para su confrontación.

/COLO 12362-801-003-5/DVZ/ID:3077/WPCL002G/

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

115

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIORES FIRMA(S) PUESTA(S) POR

[Signature]

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

ES(SON) AUTENTICA(S)

SANTAFE DE BOGOTA, 13 FEB. 2002



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2002 FEB 13 P 18:11

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

[Signature]

2002 FEB 13

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DE EMPEÑO
LAS FUNCIONES INDICADAS



198
767

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 02 - 24.147
FECHA : ABRIL 15 DE 2002

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 02001352 02002223 Folios: 116
Fecha (AMD): 2002-04-30 17:22:06
Trabite : 032 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REQUERIDA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	8087341	15/04/2002	21.042.000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. REGISTRO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
	12 MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	78.000.00
	TOTAL :	\$ 78.000.00

SON: SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

0

Colo 12362-801-003-5

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia