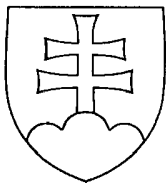


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 31.05.96
- (31) Číslo prioritnej prihlášky: MI 95/A 001142,
MI 95/A 002702
- (32) Dátum priority: 01.06.95, 21.12.95
- (33) Krajina priority: IT, IT
- (40) Dátum zverejnenia: 09.04.97
- (86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

708-96

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 08F 218/16,
C 08K 3/10

(71) Prihlasovateľ: ENICHEM S.p.A., Milano, IT;

(72) Pôvodca vynálezu: Po'Riccardo, Livorno, IT;
Pelosini Luigi, Fontaneto d'Agogna (NO), IT;
Occhiello Ernesto, Novara, IT;
Romano Ugo, Vimercate (MI), IT;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Polyestery s nízkou kryštalizačnou rýchlosťou a katalytický systém na ich prípravu**

(57) Anotácia:
Bezfarebné polyestery pripravené polykondenzáciou monomérov získaných esterifikáciou dikarboxylovej kyseliny alebo alkoholózou ich alkyl-esterov, ktoré sú vhodné na výrobu vlákien a dutých telies. Katalytický systém na prípravu polyestrov obsahujúci aspoň jeden derivát antimónu a germánia a aspoň jeden derivát vybraný z kovov skupín I-Va, I-VIIb, VIII a lantanoidov. Celkové množstvo kovov je menšie ako 150 ppm v konečnom polyméri.

POLYESTERY S NÍZKOU RÝCHLOSTOU KRYŠTALIZÁCIE A KATALYTICKÝ SYSTÉM NA ICH VÝROBU

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka polyesterov s nízkou kryštalizačnou rýchlosťou roztaveného stavu a katalytického systému, obsahujúceho zmes kovov.

Doterajší stav techniky

Semikryštalické polyester, hlavne poly(etyléntereftalát) (PET), ale tiež poly(etylén-2,6-naftaléndioxykarboxylát) (PEN) sú často používané v oblasti, kde je kinetika kryštalizácie dôležitá ako z hľadiska spôsobu, tak produktu.

V prípade textilných vlákien je skutočnosťou, že rýchlosť kryštalizácie je spolu s inými faktormi obzvlášť dôležitá, pretože obmedzuje rýchlosť, pri ktorej je materiál spriadaný. V posledných rokoch boli dosiahnuté úspechy vo výskume polyesterov na báze PET, vhodných pre vysokorýchlostné spriadacie procesy (viac ako 3 000 metrov/min.), ako je popísané napríklad v Man-Made Fiber Year Book (CTI) 1993, str. 25. S týmito je možné zvýšiť produktivitu spriadacích zariadení. Normálne používaný PET pre výrobu priadze a staplu však nie je vhodný na použitie v tomto type procesu, pretože zvýšenie rýchlosti spriadania vedie k vyššiemu počtu pretrhnutia priadze s následným prerušením procesu a k výrobnej strate. Patent EP 202631 uvádza, že jeden z dôvodov pretrhnutia priadze počas vysokorýchlostného spriadania spočíva vo zvýšení kryštalizačnej rýchlosti orientovaných polyesterových molekúl vďaka vysokej rýchlosti. Patent navrhuje riešenie tohto problému, spočívajúce v použití komonomérov spolu s inertnými časticami oxidu titaničitého s vhodnou veľkosťou častíc a solí alkalických kovov a kovov alkalických zemín s karboxylovými kyselinami. Použitie komonoméru však spôsobuje nežiaduce zmeny iných vlastností ako je teplota topenia, teplota

skleného prechodu, atď. a je tiež nákladným riešením, pretože vyžaduje použitie významných množstiev komonoméru.

V prípade znovupoužiteľných fliaš získaných zo skôr tenkých parizónov (asi 6 - 7 mm) je nízka rýchlosť kryštalizácie podstatná na uchovanie transparentie.

Na obmedzenie kryštalizačnej rýchlosti polyesterov, hlavne PET, je použitie komonomérov ako je dietylénglykol, kyselina izoftalová a cyklohexándimetanol (pozri patent EP 465060) známe v odbore. Táto metóda má také nevýhody ako je zavedenie ďalšej zložky, ktorá môže redukovať kryštalinitu alebo ovplyvňovať vlastnosti ako je mechanická pevnosť v ťahu.

Tieto problémy boli teraz prekonané prípravou polyesterov s pomalou kryštalizačnou rýchlosťou, vhodných na výrobu textilných vlákien a fliaš, za použitia katalytického systému, obsahujúceho partikulárnu zmes derivátov kovov, ktoré zanechávajú zvyšky v konečnom polyméri v množstve menšom ako 150 ppm.

Podstata vynálezu

V súlade s tým sa predložený vynález týka spôsobu syntézy polyesterov s pomalou kryštalizačnou rýchlosťou, pripravených polykondenzáciou monomérov, získaných esterifikáciou dikyseliny alebo alkoholýzou ich alkylesterov, kde polykondenzácia sa vykonáva pomocou katalytického systému, obsahujúceho:

- aspoň jeden derivát vybraný z derivátov antimónu a germánia v takom množstve, že zvyškový kov v konečnom polyméri je medzi 5 a 149,9 ppm,
- aspoň jeden derivát vybraný z kovov skupín I-Va, I-VIIb, VIII a lantanidov v takom množstve, že zvyškový kov v konečnom polyméri je medzi 0,1 a 90 ppm,

celkové množstvo kovov, vyjadrených ako prvok, je v množstve menšom ako 150 ppm v konečnom polyméri.

Z kovov skupín I-Va je obzvlášť preferovaný titán.

V ďalšej forme vyhotovenia vynálezu katalytický systém prípadne zahrňuje:

- sulfónovú kyselinu, majúcu všeobecný vzorec RSO_3H , v takom množstve, že síra je v konečnom polyméri medzi 1 a 40 ppm,

kde R znamená organický alkylový radikál, priamy alebo rozvetvený nasýtený cyklický alebo aromatický, obsahujúci až 20 atómov uhlíka.

Predmetom predloženého vynálezu sú tiež polyestery získané týmto spôsobom a hlavne poly(etyléntereftalát) a poly(etylén-2,6- naftaléndikarboxylát).

Množstvo použitej zlúčeniny RSO_3H je také, že poskytuje polyester, obsahujúci síru vyjadrenú ako elementárna síra, v množstvách medzi 1 a 40 ppm, výhodne nad 20 ppm. Príklady sulfónových kyselín, ktoré môžu byť použité v predloženom vynáleze, sú kyselina benzénsulfónová, kyselina p-toluénsulfónová, kyseliny naftalénsulfónové, kyselina etánsulfónová, kyselina propánsulfónová, kyselina cyklohexánsulfónová. Preferovaná je kyselina p-toluénsulfónová. Namiesto kyselín môžu byť použité zodpovedajúce anhydridy, estery alebo amidy.

Derivát antimónu (III) môže byť rôzneho typu za podmienky, že je rozpustný. Preferovaný je oxid antimonitý alebo octan antimonitý. Možné je tiež použitie glykolátu antimonitého. Množstvo tohto derivátu, ktoré sa použije, je také, že poskytuje polyester, obsahujúci antimón vyjadrený ako elementárny antimón, v množstvách medzi 5 a 149,9 ppm.

Derivát antimónu môže byť rôzneho typu za podmienky, že je rozpustný. Preferovaný je oxid antimonitý alebo octan antimonitý.

Možno tiež použiť glykolát antimonitý.

Deriváty germánia môžu byť oxid alebo jeho soli alebo alkoholáty. Použité množstvá týchto derivátov sú také, že poskytujú polyester, obsahujúci kov, vyjadrené ako elementárny antimón alebo germánium v množstvách medzi 5 a 149,9 ppm.

Kovové deriváty používané spoločne s derivátmi antimónu alebo germánia môžu byť soli, oxidy alebo organokovové deriváty prvkov skupín I-Va, I-VIIB, VIII a lantanidov. Tieto prvky môžu byť jednotlivo použité vo forme svojich oxidov, karboxylátov (hlavne acetátov), alkoholátov (hlavne glykolátov, metylátov, etylátov, izopropylátov alebo butylátov).

Prepolymér sa pripraví podľa typického spôsobu z dikyseliny alebo jej metylesteru pomocou esterifikačnej alebo alkoholýzovej reakcie. Najbežnejšie používané katalyzátory pre alkoholýzový stupeň sú octany horčíka, kobaltu, mangánu, zinku, vápnika atď. a alkoholáty titánu.

Pri príprave PET je kyselina tereftalová preferovaná ako surový materiál namiesto esteru. V tomto prípade sa všeobecne nepoužíva žiaden katalyzátor.

Bis (2-hydroxyetyl)tereftalát sa transformuje na poly (etyléntereftalát) pri teplotách 260 až 290 °C a tlakoch menších ako milibar za prítomnosti stabilizátorov a polykondenzačných katalyzátorov podľa predloženého vynálezu.

Katalytické systémy takto koncipované majú nasledujúce charakteristiky:

- vysokú aktivitu ako počas polymerizácie v roztavenom stave, tak počas polymerizácie v pevnom stave,
- neprítomnosť rozsiahlych sekundárnych reakcií, ako je tvorba dietylénglykolu a acetaldehydu, vznik nežiaduceho zafarbenia v konečnom materiáli, tvorba karboxylových skupín, ukončujúcich

reťazec,

- podieľajú sa na prítomnosti ťažkých kovov v množstve menšom ako 150 ppm,
- nízka cena.

Polymér je charakterizovaný nasledujúcimi parametrami:

Obsah kovu, definovaný ako ppm prvku v konečnom polyméri, na základe množstva katalyzátorov navážených a zavedených do reakčnej zmesi. Kryštalizačná teplota (T_{cc}) stanovená diferenciálnou skanovacou kalorimetriou tavením polyméru po 5 min. a ochladzovaním pri rýchlosti 10 °C/min. Toto predstavuje meranie kryštalizačnej rýchlosti a čím nižšia rýchlosť, tým bude nižšia teplota.

Polyméry získané predloženým spôsobom majú všetky nízky obsah kovu, veľmi nízku kryštalizačnú teplotu a následkom toho pomalú kryštalizačnú rýchlosť. Vďaka týmto vlastnostiam sú hlavne vhodné na výrobu znovu použiteľných kontajnerov a fliaš (pre ktoré je nízka kryštalizačná rýchlosť podstatnou požiadavkou). Ďalej sú najmä vhodné na výrobu textilných vlákien, pretože nízky obsah kovu znižuje pokazenie farby).

Príklady vyhotovenia vynálezu

Nasledujúce príklady slúžia k lepšiemu pochopeniu vynálezu, ale jeho rozsah v žiadnom prípade neobmedzujú. Tabuľka 1 predstavuje hodnoty, týkajúce sa polymérov získaných podľa príkladov 6 - 13.

Príklad 1 (porovnávací)

Do 40 litrového ocelového reaktora boli v inertnej atmosfére vložené nasledujúce zlúčeniny: 7,8 kg PET prepolyméru, 11,62 kg kyseliny tereftalovej a 6,51 kg etylénglykolu. Nakoniec sa pridá 2,92 g octanu antimónu a 2,19 tetrahydrátu octanu kobaltu v glykolovom roztoku.

K reakčnej zmesi sa pridá 1,89 g kyseliny fosforečnej a 6,88 g octanu antimónu v glykolových roztokoch, teplota sa uvedie na 230 °C a udržiava sa na tejto teplote do úplného oddestilovania vody.

Tlak sa potom zníži na 1,5 torr a teplota sa upraví na 285 °C, tieto podmienky sa udržiavajú 2 hodiny a 10 min. a odstráni sa prebytok etylénglykolu.

Po uvedení zariadenia späť na atmosferický tlak dusíkom sa polymér extruduje a granuluje.

Získaný produkt sa podrobí DSC (diferenciálna skanovacia kalorimetria) analýzy s použitím DSC 7 Perkin Elmer.

Získa sa hodnota kryštalizačnej teploty v roztavenom stave (T_{CC}) 191 °C.

Príklad 2

7 kg PET prepolyméru, 11,62 kg kyseliny tereftalovej a 6,51 kg etylénglykolu sa umiestni do 40 litrového oceľového reaktora, v inertnej atmosfére. Pridá sa 1,96 g octanu antimónu, 1,31 g tetrahydrátu octanu kobaltu a 0,63 g dibutylcínnoxidu v glykolovom roztoku.

K reakčnej zmesi sa pridá 2,62 g trimetylfosfátu a 1,17 g p-toluénsulfonátu sodného v glykolových roztokoch, zmes sa uvedie na 230 °C a udržiava sa na tejto teplote asi 3 hodiny do úplného oddestilovania vody.

Tlak sa potom redukuje na 1,5 torr a teplota sa upraví na 285 °C, tieto podmienky sa udržiavajú 2 hodiny a 50 min. a prebytok etylénglykolu sa odstráni.

Po uvedení zariadenia späť na atmosferický tlak dusíkom sa

polymér extruduje a granuluje.

Získaná T_{CC} hodnota je 176 °C.

Príklad 3

7 kg PET prepolyméru, 11,62 kg kyseliny tereftalovej a 6,51 kg etylénglykolu sa umiestni do 40 litrového ocelového reaktora, v inertnej atmosfére. Pridá sa 2,50 g octanu antimónu, 2,19 g tetrahydrátu octanu kobaltu a 0,93 g oxidu neodýmia v roztoku kyseliny octovej a etylénglykolu.

K reakčnej zmesi sa pridá 2,62 g trimetylfosfátu v glykolovom roztoku, zmes sa uvedie na 230 °C a udržiava sa na tejto teplote asi 2 hodiny 10 min. do úplného oddestilovania vody.

Tlak sa potom redukuje na 0,9 torr a teplota sa upraví na 285 °C, tieto podmienky sa udržiavajú 3 hodiny a 10 min. a prebytok etylénglykolu sa odstráni.

Po uvedení zariadenia späť na atmosferický tlak dusíkom sa polymér extruduje a granuluje.

Získaná T_{CC} hodnota je 187 °C.

Príklad 4

7 kg PET prepolyméru, 11,62 kg kyseliny tereftalovej a 6,51 kg etylénglykolu sa umiestni do 40 litrového ocelového reaktora, v inertnej atmosfére. Pridá sa 2,50 g octanu antimónu, 2,19 g tetrahydrátu octanu kobaltu a 1,05 g dibutylcínoxidu v glykolovom roztoku.

K reakčnej zmesi sa pridá 2,62 g trimetylfosfátu v glykolovom roztoku, zmes sa uvedie na 230 °C a udržiava sa na tejto teplote asi 2 hodiny a 20 min. do úplného oddestilovania

vody.

Tlak sa potom redukuje na 0,9 torr a teplota sa upraví na 285 °C, tieto podmienky sa udržiavajú 2 hodiny a 40 min. a prebytok etylénglykolu sa odstráni.

Po uvedení zariadenia späť na atmosferický tlak dusíkom sa polymér extruduje a granuluje.

Získaná T_{CC} hodnota je 177 °C.

Príklad 5

7 kg PET prepolyméru, 11,62 kg kyseliny tereftalovej a 6,51 kg etylénglykolu sa umiestni do 40 litrového oceľového reaktora, v inertnej atmosfére.

Pridá sa 3,93 g octanu antimónu, 2,19 g tetrahydrátu octanu kobaltu a 0,21 g dibutylcínnoxidu v glykolovom roztoku.

K reakčnej zmesi sa pridá 1,89 g kyseliny fosforečnej v glykolovom roztoku, zmes sa uvedie na 230 °C a udržiava sa na tejto teplote asi 3 hodiny a 30 minút do úplného oddestilovania vody.

Tlak sa potom redukuje na 0,9 torr a teplota sa upraví na 285 °C, tieto podmienky sa udržiavajú 3 hodiny a 40 min. a prebytok etylénglykolu sa odstráni.

Po uvedení zariadenia späť na atmosferický tlak dusíkom sa polymér extruduje a granuluje.

Získaná T_{CC} hodnota je 180 °C.

Príklad 6

Do 40 litrového oceľového reaktora boli vložené v inertnej

atmosfére nasledujúce produkty:

19,40 kg (100 mól) dimetyltereftalátu,

13,64 kg (220 mól) etylénglykolu;

glykolový roztok obsahujúci: 0,70 g tetrahydrátu octanu mangánu, 3,06 g tetrahydrátu octanu horečnatého, 1,25 g dihydrátu octanu zinočnatého, 2,84 g tetrahydrátu octanu kobaltnatého, 1,64 g benzoátu sodného.

Reakčná zmes sa uvedie na 180 °C a udržiava sa na tejto teplote asi 4 hodiny do úplného oddestilovania metanolu, po ktorom sa teplota upraví na 225 °C a v glykolovom roztoku sa pridá 0,23 g tetraizoepoxidu titánu, 1,84 g monohydrátu kyseliny p-toluénsulfónovej, 1,92 g oxidu antimonitého, 6,30 g kyseliny fosforečnej.

Tlak sa postupne zníži na 0,6 torr a teplota sa zvýši na 285 °C. Po 3 hodinách a 10 min. reakcie sa zariadenie prevedie na atmosferický tlak pomocou N₂ a polymér sa extruduje a granuluje.

Príklad 7

Do 40 litrového ocelového reaktora boli vložené v inertnej atmosfére nasledujúce produkty.

11,62 kg (70 mól) kyseliny tereftalovej,

6,51 kg (105 mól) etylénglykolu,

7,0 kg PET prepolyméru,

glykolový roztok, obsahujúci: 2,19 g tetrahydrátu octanu kobaltu, 3,93 g octanu antimónu, 0,115 g tetraizopropylátu titánu.

Reakčná zmes sa uvedie na 230 °C a udržiava sa na tejto teplote asi 4 hodiny do úplného oddestilovania vody, po ktorom sa teplota upraví na 225 °C a v glykolovom roztoku sa pridá 1,90 g kyseliny fosforečnej, 0,92 g kyseliny p-toluénsulfónovej.

Tlak sa postupne zníži na 0,6 torr a teplota sa zvýši na 285 °C. Po 2 hodinách a 50 min. reakcie sa zariadenie prevedie na atmosferický tlak pomocou N₂ a polymér sa extruduje a granuluje.

Príklad 8

Do 40 litrového oceleového reaktora boli vložené v inertnej atmosfére nasledujúce produkty:

20,0 kg PET prepolyméru,

2,0 kg etylénglykolu,

glykolový roztok, obsahujúci: 0,115 g tetraizopropylátu, 1,90 g kyseliny fosforečnej, 0,92 g p-toluénsulfónovej kyseliny.

Reakčná zmes sa uvedie postupne na 285 °C a tlak sa zníži na 0,6 torr. Po 2 hodinách a 50 min. reakcie sa, po odstránení prebytku etylénglykolu, zariadenie prevedie na atmosferický tlak pomocou N₂ a polymér sa extruduje a granuluje.

Príklad 9

Do 40 litrového oceleového reaktora boli vložené v inertnej atmosfére nasledujúce produkty:

11,62 kg (70 mólov) kyseliny tereftalovej,

6,51 kg (105 mólov) etylénglykolu,

7,0 kg PET prepolyméru,

glykolový roztok, obsahujúci: 2,19 g tetrahydrátu octanu kobaltu,

1,97 g octanu antimónu, 0,115 g tetraizopropylátu titánu.

Reakčná zmes sa uvedie na 230 °C a udržiava sa na tejto teplote asi 4 hodiny do úplného oddestilovania vody, po ktorom sa teplota upraví na 255 °C. V glykolovom roztoku sa pridá 1,90 g kyseliny fosforečnej a 0,92 g kyseliny p-toluénsulfónovej. Tlak sa potom postupne redukuje na 0,6 torr a teplota sa zvýši na 285 °C. Po 3 hodinách a 15 min. reakcie sa zariadenie prevedie späť na atmosferický tlak pomocou N₂ a polymér sa extruduje a granuluje.

Príklad 10

Do 40 litrového oceleového reaktora boli vložené v inertnej

atmosfére nasledujúce produkty:

11,62 kg (70 mól) kyseliny tereftalovej,

6,51 kg (105 mól) etylénglykolu,

7,0 kg PET prepolyméru,

glykolový roztok, obsahujúci: 5,0 g kyseliny octovej, 2,19 g tetrahydrátu octanu kobaltu, 1,23 g octanu antimónu, 0,115 g tetraizopropylátu titánu.

Reakčná zmes sa uvedie na 230 °C a udržiava sa na tejto teplote asi 4 hodiny do úplného oddestilovania vody, po ktorom sa teplota upraví na 260 °C. V glykolovom roztoku sa pridá 1,90 g kyseliny fosforečnej a 0,92 g kyseliny p-toluénsulfónovej. Tlak sa potom postupne redukuje na 0,6 torr a teplota sa zvýši na 285 °C. Po 3 hodinách a 20 min. reakcie sa zariadenie prevedie späť na atmosferický tlak pomocou N_2 a polymér sa extruduje a granuluje.

Príklad 11 (porovnávací)

19,4 kg (100 mól) dimetyltereftalátu, 13,64 kg (220 mól) etylénglykolu sa vloží do 40 litrového ocelového reaktora v inertnej atmosfére. Pridá sa glykolový roztok, obsahujúci: 0,70 g tetrahydrátu octanu mangánu, 3,06 g tetrahydrátu octanu horečnatého, 1,25 g dihydrátu octanu zinočnatého, 2,84 g tetrahydrátu octanu kobaltu, 1,64 g benzoátu sodného.

Reakčná zmes sa uvedie na 180 °C a udržiava sa na tejto teplote asi 4 hodiny do úplného oddestilovania vody, potom sa teplota upraví na 225 °C. Pridá sa 3,68 g oxidu antimonitého a 10 g trimetylfosfátu v glykolovom roztoku. Tlak sa potom postupne zníži na 0,6 torr a teplota sa zvýši na 285 °C. Po 2 hodinách a 50 minútach reakcie sa zariadenie prevedie späť na atmosferický tlak pomocou N_2 a polymér sa extruduje a granuluje.

Konečný materiál je šedo zafarbený a vykazuje vysoké hladiny acetaldehydu.

Príklad 12 porovnávací

Polymér sa pripraví ako je popísané v príklade 11 s nasledujúcimi modifikáciami.

Pridá sa oxid antimonitý v množstve 2,76 g a reakčná doba je 3 hodiny a 10 minút.

Konečný materiál je šedo sfarbený a vykazuje vysoké hladiny acetaldehydu.

Príklad 13 porovnávací

Pripraví sa polymér ako je popísané v príklade 11 s nasledujúcimi modifikáciami.

Oxid antimonitý sa pridá v množstve 1,84 g a reakčná doba je 5 hodín.

Získa sa extrémne tekutý polymér, ktorý sa ťažko extruduje. Je zrejmé, že 80 ppm antimónu, ak je použitý samotný, neumožňuje, aby bol získaný polymérny produkt.

Tabuľka 1

Pr. č.	IV	DEG %	T _m	T _{cc}	farba
6	0.60	0.74	253	189	bezfarebná
7	0.67	0.70	252	183	bezfarebná
8	0.65	0.98	251	186	bezfarebná
9	0.58	0.68	252	179	bezfarebná
10	0.50	1.15	251	178	bezfarebná
11	0.66	0.74	252	195	šedá
12	0.50	0.51	251	206	šedá
13	0.30	ns.	256	209	bezfarebná

ns. nestanovené

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Bezfarebné polyestery s pomalou kryštalizačnou rýchlosťou, ktoré môžu byť použité na výrobu konečných produktov, pripravené polykondenzáciou monomérov získaných esterifikáciou dikyseliny alebo alkoholózou ich alkylesterov.

2. Katalytický systém na prípravu polyesterov podľa nároku 1, obsahujúci:

- aspoň jeden derivát vybraný z derivátov antimónu a germánia v takom množstve, že zvyškový kov v konečnom polyméri je medzi 5 a 149,9 ppm,
- aspoň jeden derivát vybraný z kovov skupín I-Va, I-VIIb, VIII a lantanidov v takom množstve, že zvyškový kov v konečnom polyméri je medzi 0,1 a 90 ppm,

celkové množstvo kovov, vyjadrených ako prvok, je v množstve menšom ako 150 ppm v konečnom polyméri.

3. Katalytický systém podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že derivátom vybraným z kovov skupiny IVB je titán v takom množstve, že zvyškový titán v konečnom polyméri je medzi 0,1 a 4 ppm.

4. Katalytický systém podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že vo svojom zložení ďalej obsahuje:

- sulfónovú kyselinu všeobecného vzorca RSO_3H , v takom množstve, že síra v konečnom polyméri je medzi 1 a 40 ppm,
- kde R predstavuje organický alkylový radikál, priamy alebo rozvetvený nasýtený cyklický alebo aromatický, obsahujúci až do 20 atómov uhlíka.

5. Katalytický systém podľa nároku 4, vyznačujúci sa tým, že síra v konečnom polyméri je medzi 1 a 20 ppm.

6. Katalytický systém podľa nároku 4, vyznačujúci sa tým, že kyselina sulfónová je aromatická sulfónová kyselina.

7. Katalytický systém podľa nároku 4, vyznačujúci sa tým, že aromatickou sulfónovou kyselinou je p-toluénsulfónová kyselina.

8. Katalytický systém podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že derivátom antimónu alebo germánia je oxid.

9. Katalytický systém podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že derivátom antimónu je octan.

10. Katalytický systém podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že derivátom antimónu alebo germánia sú alkoholáty.

11. Katalytický systém podľa nároku 10, vyznačujúci sa tým, že alkoholáty sú glykoláty.

12. Katalytický systém podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že derivátom titánu je alkoholát.

13. Katalytický systém podľa nároku 3, vyznačujúci sa tým, že deriváty titánu sú pridané ku kompozícii v roztoku etylénglykolu, obsahujúceho karboxylovú kyselinu.

14. Polymér podľa nárokov 1 až 13, vyznačujúci sa tým, že polymérom je poly(etylén-2,6-naftaléndikarboxylát).

15. Použitie polyesteru podľa nárokov 1 až 15 na získanie polyesterových vlákien na spriadanie pri obzvlášť vysokej rýchlosti.

16. Použitie polyesteru podľa nárokov 1 až 15 na získanie znova použiteľných dutých telies a fliaš.