

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 481**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/58** (2006.01)

**C08G 63/66** (2006.01)

**C08G 63/85** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2009 PCT/KR2009/007339**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2010 WO10076981**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2009 E 09836302 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2371875**

54 Título: **Método para preparar una resina de poliéster en la que hay isosorbida copolimerizada**

30 Prioridad:

**31.12.2008 KR 20080138345**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.07.2017**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)  
600 Jeongja-dong Jangan-gu Suwon-si  
Gyeonggi-do 440-300, KR**

72 Inventor/es:

**PARK, KYU TAE y  
KIM, JONG RYANG**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 622 481 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para preparar una resina de poliéster en la que hay isosorbida copolimerizada

### 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para preparar una resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida, que incluye esterificación y policondensación, en el que tras la esterificación, se añaden glicoles a una razón molar de 1,05 ~ 3,0 con respecto a ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo, y tras la policondensación, se usa un compuesto a base de titanio como catalizador de policondensación y se usa un compuesto de fósforo como estabilizador.

### Técnica anterior

Recientemente, las resinas de poliésteres se consideran importantes en campos que incluyen materiales de empaquetamiento, productos moldeados, películas, etc. Sin embargo, los homopolímeros que se preparan a partir de solo ácido tereftálico y etilenglicol tienen una procesabilidad pobre, y por tanto las resinas de poliésteres copolimerizadas obtenidas a partir de diversos glicoles o ácidos dicarboxílicos han estabilizado su posición como poliésteres comerciales. Aunque se han preparado tales resinas de poliésteres principalmente usando un catalizador de antimonio, existen recientes investigaciones en curso sobre métodos para sustituir parte o todo el catalizador de antimonio que tiene comparativamente baja actividad catalítica y por tanto debe usarse en una cantidad excesiva, con un catalizador a base de titanio de modo que tenga lugar la reacción, mejorando así las propiedades reactivas y evitando la coloración gris que es una característica única del catalizador de antimonio.

Tal como se da a conocer en los documentos US 5.681.918 y US 5.744.571, puede añadirse un catalizador de alcóxido de titanio en una cantidad más pequeña y puede mejorar las propiedades reactivas, en comparación con los catalizadores a base de antimonio, pero reacciona sensiblemente con agua de manera indeseable deteriorando las propiedades reactivas y precipitando como depósito, haciendo difícil el almacenamiento y manejo. Además, debido a que este catalizador está afectado por el agua generada tras la transesterificación, debe añadirse en una cantidad que excede la cantidad requerida. Del documento US 2006/0173154 A1 se conoce un procedimiento para fabricar un polímero poli(tereftalato de etilen-co-isosorbida) con poco color. El documento US 6.559.272 B1 identifica un método para preparar resinas de copoliéster usando copolímeros de titanio con dióxido de silicio. Por tanto, se imponen limitaciones al aumento del peso molecular de las resinas de poliésteres o resinas de poliésteres copolimerizadas finales.

### Divulgación

#### Problema técnico

Culminando en la presente invención, una investigación intensiva y profunda sobre la preparación de resinas de poliésteres que tienen propiedades superiores en comparación con las resinas de poliésteres preparadas convencionalmente, llevada a cabo por los presentes inventores que tenían como objetivo solucionar los problemas encontrados en la técnica relacionada, dio como resultado el hallazgo de que puede usarse un compuesto a base de titanio como catalizador de policondensación y puede usarse un compuesto de fósforo como estabilizador en la preparación de una resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida, aumentando así las propiedades reactivas, de modo que la preparación del poliéster copolimerizado puede realizarse más productivamente.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar una resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida, que permite que la resina de poliéster copolimerizada tenga un peso molecular mayor que el de una resina de poliéster copolimerizada convencional y puede reducir la cantidad de metal, aumentando por tanto la claridad de la resina.

#### Solución técnica

Con el fin de lograr el objeto anterior, la presente invención proporciona un método para preparar una resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida, que comprende añadir glicoles que incluyen isosorbida a ácido carboxílico de modo que la razón molar de glicoles totales respecto a ácido carboxílico sea de 1,05 ~ 3,0 para permitir que se produzca la esterificación, obteniendo así un producto de esterificación; y policondensar el producto de esterificación usando un compuesto a base de titanio como catalizador de policondensación y un compuesto de fósforo como estabilizador según la reivindicación 1.

#### Efectos ventajosos

Según la presente invención, el poliéster en el que está copolimerizada isosorbida, preparado usando un compuesto a base de titanio que comprende un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio o un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de circonio como catalizador de policondensación, y un compuesto de fósforo como estabilizador

según la reivindicación 1, puede ser superior en términos de diversas propiedades incluyendo viscosidad intrínseca, color, productividad, etc., en comparación con los poliésteres preparados convencionalmente.

5 Incluso cuando se usa la misma cantidad del catalizador, puede mejorarse el color en comparación con cuando se usa un catalizador de alcóxido de titanio convencional. También cuando se usa el catalizador en una cantidad más pequeña, puede producirse un color que es igual a o más brillante que en los casos convencionales, de modo que un producto de reacción final puede tener una cantidad de metal disminuida y se mejora en términos de claridad, dando como resultado resinas de poliésteres copolimerizadas que tienen claridad y color mejorados.

10 Además, cuando se usa la misma cantidad del elemento en comparación con catalizadores a base de antimonio y a base de germanio, puede polimerizarse el poliéster que tiene alto peso molecular dentro de un periodo de tiempo similar a los casos convencionales, y por tanto producir una resina de poliéster copolimerizada puede ser más productiva.

### 15 **Mejor modo**

A continuación en el presente documento, se proporcionará una descripción detallada de la presente invención.

20 La presente invención se refiere a un método para preparar un poliéster copolimerizado que contiene isosorbida, que incluye añadir glicoles que incluyen isosorbida a ácido carboxílico de modo que la razón molar de glicoles totales con respecto a ácido carboxílico sea de 1,05 - 3,0 para permitir que se produzca la esterificación, y policondensar el producto de esterificación usando un compuesto a base de titanio como catalizador y un compuesto de fósforo como estabilizador.

25 El poliéster y poliéster copolimerizado se preparan normalmente mediante procedimientos de dos etapas independientemente de las estructuras que abarcan desde materiales alifáticos hasta materiales completamente aromáticos, que comprenden una primera etapa de transesterificación de éster de ácido dicarboxílico o esterificación de ácido dicarboxílico con un exceso de dialcohol, produciendo así un éster que debe policondensarse; y una segunda etapa de policondensación, obteniendo así el poliéster o poliéster copolimerizado con alto peso molecular deseado y retirando alcohol y/o agua.

30 Con respecto a la presente invención, el método para preparar un poliéster copolimerizado que contiene isosorbida usando ácido dicarboxílico, tal como ácido tereftálico, incluye añadir glicoles, incluyendo etilenglicol, e isosorbida a un ácido dicarboxílico tal como ácido tereftálico de modo que la razón molar de glicoles totales con respecto a ácido dicarboxílico sea de 1,05 - 3,0 para permitir que se produzca la esterificación en condiciones de 230 - 260°C y 0,1 - 3,0 kg/cm<sup>2</sup>. En el caso en el que se añade el componente de glicol en una cantidad que se encuentra fuera de la razón molar anterior con respecto a ácido carboxílico, la esterificación se vuelve inestable, haciendo imposible de manera indeseable formar de manera suficiente un oligómero de éster y haciendo difícil mostrar las propiedades de isosorbida. La cantidad de isosorbida añadida se ajusta para estar cerca del % en moles deseado en el polímero final. En la presente invención, con el fin de evitar el deterioro de la procesabilidad debido a la cristalización, se añade isosorbida en una cantidad del 1 - 90% en moles, y particularmente del 20 - 90% en moles basándose en la cantidad total de glicoles. Si la cantidad de isosorbida es menor del 1% basándose en la cantidad total de glicoles, no hay mejora en moldeabilidad. En cambio, si la cantidad de la misma es mayor del 90%, puede tener lugar una excesiva cristalización, produciendo problemas de manera indeseable en el tratamiento posterior y deteriorando las propiedades mecánicas.

35 La esterificación se lleva a cabo en condiciones de 220 - 280°C y presión de 0 - 3,0 kg/cm<sup>2</sup>. Como tal, la temperatura de reacción para la esterificación puede ser de 240 - 260°C, particularmente de 245 ~ 255°C. Además el tiempo de reacción para la esterificación es de aproximadamente 100 ~ 500 min, y puede variar dependiendo de la temperatura de reacción, la presión y la razón molar de glicol con respecto a ácido dicarboxílico. En el método para preparar una resina de poliéster según la presente invención que incluye esterificación y policondensación, la esterificación no requiere un catalizador, pero puede añadirse un catalizador para reducir el tiempo de reacción.

40 Además en la primera etapa, puede llevarse a cabo la esterificación en modo discontinuo o continuo, y pueden añadirse separadamente materiales respectivos, pero es muy favorable la adición de ácido tereftálico en forma de suspensión a glicoles. Un glicol tal como isosorbida que es sólida a temperatura ambiente se disuelve en agua o etilenglicol (es decir EG) formando así una suspensión con ácido tereftálico, o puede añadirse adicionalmente agua a la suspensión que comprende ácido tereftálico, glicol e isosorbida con el fin de aumentar la solubilidad de isosorbida, o puede prepararse la suspensión a 60°C o más de modo que se disuelva la isosorbida.

45 Tras la finalización de la esterificación en la primera etapa, se lleva a cabo la segunda etapa de policondensación. Antes de la policondensación de la segunda etapa, se añade el producto de esterificación con un catalizador de policondensación, un estabilizador y un agente colorante, etc.

65 Además el compuesto de ácido dicarboxílico usado para potenciar las propiedades además del ácido tereftálico incluye ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido

glutárico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido 2,6-naftalendicarboxílico.

El catalizador de policondensación se selecciona apropiadamente de un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio, y un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de circonio. El copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio o el copolímero de dióxido de titanio y dióxido de circonio, que se adapta para el fin de la presente invención, no es sensible al agua y por tanto se almacena fácilmente y se maneja para mejorar las propiedades reactivas y aumentar la productividad, o pueden usarse los compuestos de catalizador anteriores solos o en mezclas de dos o más de los mismos. El catalizador se usa en una cantidad de 1 - 100 ppm del elemento titanio basándose en el peso del polímero final, y particularmente en una cantidad de 1 - 50 ppm del elemento titanio. La cantidad de catalizador añadida, que afecta al color del polímero final, puede variar dependiendo del color deseado y el tipo de estabilizador y agente colorante.

Además, se usa un estabilizador como aditivo adicional. El estabilizador es un elemento de fósforo incluyendo ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, etc., y se usa en una cantidad de 30 - 50 ppm del elemento fósforo basándose en el peso del polímero final. Si la cantidad del estabilizador es menor de 10 ppm, los efectos de estabilización pueden volverse pobres y por tanto el color del polímero puede volverse amarillo. En cambio, si la cantidad del mismo excede las 100 ppm, el grado de polimerización no puede alcanzar el alto nivel deseado.

Además, un agente colorante que puede usarse para mejorar el color es acetato de cobalto o propionato de cobalto, y puede usarse en una cantidad de 0 ~ 100 ppm basándose en el peso del polímero final. Además de los ejemplos anteriores del agente colorante, puede usarse también un compuesto orgánico como agente colorante.

La policondensación en la segunda etapa puede llevarse a cabo a 250 - 290°C a una presión reducida de 400 - 0,1 mmHg. La policondensación se lleva a cabo durante el periodo de tiempo requerido para alcanzar la viscosidad intrínseca deseada, y la temperatura de reacción de la misma se ajusta a 250 - 290°C, particularmente a 260 - 280°C. Además, la policondensación se lleva a cabo a una presión reducida de 400 - 0,1 mmHg para eliminar el glicol producido como subproducto, obteniendo de este modo la resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida según la presente invención.

### 30 **Modo para la invención**

Se exponen los siguientes ejemplos para ilustrar la presente invención, pero no deben interpretarse como limitativos de la presente invención, y pueden proporcionar un mejor entendimiento de la presente invención. A no ser que se declare lo contrario en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, la unidad "partes" indica "partes en peso" y se midieron las propiedades según los siguientes métodos.

- Viscosidad intrínseca (IV): se disolvió un producto a una concentración del 0,12% en orto-clorofenol a 150°C y entonces se midió su viscosidad intrínseca usando un viscosímetro Ubbelohde en un termostato a 35°C.

40 - Color: se realizaron mediciones usando un sistema ColorGard disponible de Pacific Scientific.

#### Ejemplo 1

En un reactor de 3 l equipado con un agitador y un condensador de descarga, se colocaron 1190 partes de ácido tereftálico, 300 partes de isosorbida y 540 partes de etilenglicol, y se permitió que reaccionaran mientras se aumentaba la presión hasta 2,0 kg/cm<sup>2</sup> con nitrógeno y se aumentaba gradualmente la temperatura del reactor hasta 255°C. Como tal, el agua generada se descargó al exterior, de modo que se llevó a cabo la esterificación. Tras la finalización de la generación y descarga de agua, el producto de esterificación resultante se transfirió a un reactor de policondensación equipado con un agitador, un condensador de enfriamiento y un sistema de vacío. Al producto de esterificación, se le añadió un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio en una cantidad de 20 ppm del elemento titanio basándose en la cantidad de polímero final, y se añadió fosfato de trietilo en una cantidad de 30 ppm del elemento fósforo basándose en la cantidad del polímero final, y se añadió acetato de cobalto en una cantidad de 60 ppm del elemento cobalto basándose en la cantidad del polímero final. Mientras se aumentaba la temperatura interna del reactor de desde 240°C hasta 275°C, se retiró el etilenglicol en una atmósfera de bajo vacío de 50 mmHg a la que se llegó disminuyendo desde presión atmosférica durante 40 min. Posteriormente, se redujo gradualmente la presión hasta 0,1 mmHg para crear una atmósfera de alto vacío bajo la que se llevó a cabo la reacción hasta que se obtuvo la viscosidad intrínseca deseada. Se retiró el producto de reacción del reactor y se cortó en forma de virutas. Se midieron la viscosidad intrínseca y el color de la resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida usando los métodos anteriores. La viscosidad intrínseca, el tiempo de policondensación y el color se muestran en la tabla 1 a continuación.

#### Ejemplos comparativos 1 y 2

Se preparó una resina de poliéster copolimerizada de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se cambió el tipo de catalizador tal como se muestra en la tabla 1 a continuación. La viscosidad intrínseca, el tiempo de policondensación y el color se muestran en la tabla 1 a continuación.

TABLA 1

	Catalizador	Viscosidad intrínseca	Tiempo de policondensación	Color-b
Ej. 1	Catalizador-1	0,650	180	8,2
Ej. comp. 1	Catalizador-2	0,651	225	11,8
Ej. comp. 2	Catalizador-3	0,649	250	12,4

Catalizador-1: copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio

Catalizador-2: titanato de tetrapropilo

5 Catalizador-3: titanato de tetrabutilo

### Ejemplo 2

10 En un reactor de 1000 ml equipado con un agitador y un condensador de descarga, se colocaron 320 partes de ácido tereftálico, 80 partes de isosorbida y 140 partes de etilenglicol, y se permitió que reaccionaran mientras se aumentaba la presión hasta 1,0 kg/cm<sup>2</sup> con nitrógeno y se aumentaba gradualmente la temperatura del reactor hasta 255°C. Como tal, el agua generada se descargó al exterior, de modo que se llevó a cabo la esterificación. Tras la finalización de la generación y descarga de agua, el producto de esterificación resultante se transfirió a un reactor de policondensación equipado con un agitador, un condensador de enfriamiento y un sistema de vacío. Al producto de esterificación, se le añadió un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio en una cantidad de 20 ppm del elemento titanio basándose en la cantidad de polímero final, y se añadió ácido fosfórico en una cantidad de 30 ppm del elemento fósforo basándose en la cantidad del polímero final, y se añadió acetato de cobalto en una cantidad de 60 ppm del elemento cobalto basándose en la cantidad del polímero final. Mientras se aumentaba la temperatura interna del reactor de desde 240°C hasta 275°C, se retiró el etilenglicol en una atmósfera de bajo vacío de 50 mmHg a la que se llegó disminuyendo desde presión atmosférica durante 40 min. Posteriormente, se redujo gradualmente la presión hasta 0,1 mmHg para crear una atmósfera de alto vacío bajo la que se llevó a cabo la reacción hasta que se obtuvo la viscosidad intrínseca deseada. Se retiró el producto de reacción del reactor y se cortó en forma de virutas. Se midieron la viscosidad intrínseca y el color de la resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida. La viscosidad intrínseca, el tiempo de policondensación y el color se muestran en la tabla 2 a 25 continuación.

### Ejemplos comparativos 3 y 4

30 Se preparó una resina de poliéster copolimerizada de la misma manera que en el ejemplo 2, con la excepción de que se cambió el tipo de catalizador tal como se muestra en la tabla 2 a continuación. La viscosidad intrínseca, el tiempo de policondensación y el color se muestran en la tabla 2 a continuación.

TABLA 2

	Catalizador	Viscosidad intrínseca	Tiempo de policondensación	Color-b
Ej. 2	Catalizador-1	0,652	160	8,4
Ej. comp. 3	Catalizador-2	0,647	178	10,5
Ej. comp. 4	Catalizador-3	0,650	220	11,2

### Ejemplo 3

40 En un reactor de 1000 ml equipado con un agitador y un condensador de descarga, se colocaron 320 partes de ácido tereftálico, 80 partes de isosorbida y 140 partes de etilenglicol, y se permitió que reaccionaran mientras se aumentaba la presión hasta 1,0 kg/cm<sup>2</sup> con nitrógeno y se aumentaba gradualmente la temperatura del reactor hasta 255°C. Como tal, el agua generada se descargó al exterior, de modo que se llevó a cabo la esterificación. Tras la finalización de la generación y descarga de agua, el producto de esterificación resultante se transfirió a un reactor de policondensación equipado con un agitador, un condensador de enfriamiento y un sistema de vacío. Al producto de esterificación, se le añadió un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio en una cantidad de 30 ppm del elemento titanio basándose en la cantidad de polímero final, y se añadió ácido fosfórico en una cantidad de 50 ppm del elemento fósforo basándose en la cantidad del polímero final, y se añadió acetato de cobalto en una cantidad de 80 ppm del elemento cobalto basándose en la cantidad del polímero final. Mientras se aumentaba la temperatura interna del reactor de desde 240°C hasta 270°C, se retiró el etilenglicol en una atmósfera de bajo vacío de 50 mmHg a la que se llegó disminuyendo desde presión atmosférica durante 40 min. Posteriormente, se redujo gradualmente la presión hasta 0,1 mmHg para crear una atmósfera de alto vacío bajo la que se llevó a cabo la reacción hasta que se obtuvo la viscosidad intrínseca deseada. Se retiró el producto de reacción del reactor y se cortó en forma de virutas. Se midieron la viscosidad intrínseca y el color de la resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida. La viscosidad intrínseca, el tiempo de policondensación y el color se muestran en la tabla 3 a 50 continuación.

Ejemplos comparativos 5 y 6

- 5 Se preparó una resina de poliéster copolimerizada de la misma manera que en el ejemplo 3, con la excepción de que se cambió el tipo de catalizador tal como se muestra en la tabla 3 a continuación. La viscosidad intrínseca y el color se muestran junto con las condiciones de reacción en la tabla 3 a continuación.

TABLA 3

	Catalizador	Viscosidad intrínseca	Tiempo de policondensación	Color-b
Ej. 3	Catalizador-1	0,660	137	6,4
Ej. comp. 5	Catalizador-2	0,661	170	9,9
Ej. comp. 6	Catalizador-3	0,665	206	10,8

10 Ejemplo 4

- 15 En un reactor de 3 l equipado con un agitador y un condensador de descarga, se colocaron 1100 partes de ácido tereftálico, 80 partes de isosorbida, 195 partes de 1,4-ciclohexanodimetanol y 310 partes de etilenglicol, y se permitió que reaccionaran mientras se aumentaba la presión hasta 1,0 kg/cm<sup>2</sup> con nitrógeno y se aumentaba gradualmente la temperatura del reactor hasta 255°C. Como tal, el agua generada se descargó al exterior, de modo que se llevó a cabo la esterificación. Tras la finalización de la generación y descarga de agua, el producto de esterificación resultante se transfirió a un reactor de policondensación equipado con un agitador, un condensador de enfriamiento y un sistema de vacío. Al producto de esterificación, se le añadió un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio en una cantidad de 30 ppm del elemento titanio basándose en la cantidad de polímero final, y se añadió ácido fosfórico en una cantidad de 50 ppm del elemento fósforo basándose en la cantidad del polímero final, y se añadió acetato de cobalto en una cantidad de 80 ppm del elemento cobalto basándose en la cantidad del polímero final. Mientras se aumentaba la temperatura interna del reactor de desde 240°C hasta 270°C, se retiró el etilenglicol en una atmósfera de bajo vacío de 50 mmHg a la que se llegó disminuyendo desde presión atmosférica durante 40 min. Posteriormente, se redujo gradualmente la presión hasta 0,1 mmHg para crear una atmósfera de alto vacío bajo la que se llevó a cabo la reacción hasta que se obtuvo la viscosidad intrínseca deseada. Se retiró el producto de reacción del reactor y se cortó en forma de virutas. Se midieron la viscosidad intrínseca y el color de la resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida. La viscosidad intrínseca, el tiempo de policondensación y el color se muestran en la tabla 3 a continuación.

30 Ejemplos comparativos 7 y 8

- 35 Se preparó una resina de poliéster copolimerizada de la misma manera que en el ejemplo 4, con la excepción de que se cambió el tipo de catalizador tal como se muestra en la tabla 4 a continuación. La viscosidad intrínseca y el color se muestran junto con las condiciones de reacción en la tabla 4 a continuación.

TABLA 4

	Catalizador	Viscosidad intrínseca	Tiempo de policondensación	Color-b
Ej. 4	Catalizador-1	0,663	127	6,0
Ej. comp. 7	Catalizador-2	0,664	165	9,2
Ej. comp. 8	Catalizador-3	0,656	205	10,2

Ejemplo 5

- 40 En un reactor de 3 l equipado con un agitador y un condensador de descarga, se colocaron 1100 partes de ácido tereftálico, 80 partes de isosorbida, 195 partes de 1,4-ciclohexanodimetanol y 310 partes de etilenglicol, y se permitió que reaccionaran mientras se aumentaba la presión hasta 1,0 kg/cm<sup>2</sup> con nitrógeno y se aumentaba gradualmente la temperatura del reactor hasta 255°C. Como tal, el agua generada se descargó al exterior, de modo que se llevó a cabo la esterificación. Tras la finalización de la generación y descarga de agua, el producto de esterificación resultante se transfirió a un reactor de policondensación equipado con un agitador, un condensador de enfriamiento y un sistema de vacío. Al producto de esterificación, se le añadió un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio en una cantidad de 30 ppm del elemento titanio basándose en la cantidad de polímero final, y se añadió ácido fosfórico en una cantidad de 50 ppm del elemento fósforo basándose en la cantidad del polímero final, y se añadió acetato de cobalto en una cantidad de 80 ppm del elemento cobalto basándose en la cantidad del polímero final. Mientras se aumentaba la temperatura interna del reactor de desde 240°C hasta 270°C, se retiró el etilenglicol en una atmósfera de bajo vacío de 50 mmHg a la que se llegó disminuyendo desde presión atmosférica durante 40 min. Posteriormente, se redujo gradualmente la presión hasta 0,1 mmHg para crear una atmósfera de alto vacío bajo la que se llevó a cabo la reacción hasta que se obtuvo la viscosidad intrínseca deseada. Se retiró el producto de

reacción del reactor y se cortó en forma de virutas. Se midieron la viscosidad intrínseca y el color de la resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida. La viscosidad intrínseca, el tiempo de policondensación y el color se muestran en la tabla 3 a continuación.

5 Ejemplos comparativos 9 y 10

Se preparó una resina de poliéster copolimerizada de la misma manera que en el ejemplo 5, con la excepción de que se cambió el tipo de catalizador tal como se muestra en la tabla 5 a continuación. La viscosidad intrínseca y el color se muestran junto con las condiciones de reacción en la tabla 5 a continuación.

10

TABLA 5

	Catalizador	Viscosidad intrínseca	Tiempo de policondensación	Color-b
Ej. 5	Catalizador-1	0,651	127	6,0
Ej. comp. 9	Catalizador-2	0,380	130	4,4
Ej. comp. 10	Catalizador-3	0,354	135	3,8

Catalizador-4: trióxido de antimonio (30 ppm de elemento antimonio)

Catalizador-5: óxido de germanio (30 ppm de elemento germanio)

- 15 Tal como se dio a conocer anteriormente, en la preparación de la resina de poliéster copolimerizada que contiene del 1 ~ 90% en moles de isosorbida, la resina de poliéster copolimerizada obtenida finalmente usando el copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio o el copolímero de dióxido de titanio y dióxido de circonio como catalizador de policondensación puede mostrar propiedades reactivas superiores, aumentando de este modo la productividad.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para preparar una resina de poliéster copolimerizada que contiene isosorbida, que comprende:

- 5 añadir glicoles que incluyen isosorbida a ácido carboxílico de modo que la razón molar de glicoles totales con respecto a ácido carboxílico sea de 1,05-3,0 para permitir que se produzca la esterificación, obteniendo así un producto de esterificación; y
- 10 policondensar el producto de esterificación en presencia de un compuesto a base de titanio como catalizador de policondensación y un compuesto de fósforo como estabilizador, en el que, basándose en el peso del polímero final, el compuesto a base de titanio se usa en una cantidad de 1-100 ppm de elemento titanio, el compuesto de fósforo se usa en una cantidad de 30-50 ppm de elemento fósforo y acetato de cobalto o propionato de cobalto como agente colorante en una cantidad de 0-100 ppm;
- 15 en el que el compuesto a base de titanio se selecciona del grupo que consiste en un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio, un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de circonio y mezclas de los mismos.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, en el que se añade la isosorbida en una cantidad del 1-90% en moles basándose en la cantidad total de los glicoles.
3. Método según la reivindicación 2, en el que se añade la isosorbida en una cantidad del 20-90% en moles basándose en la cantidad total de los glicoles.
- 25 4. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto a base de titanio se usa en una cantidad de 1-50 ppm de elemento titanio basándose en el peso del polímero final.
5. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de fósforo es ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, o fosfato de trietilo.