

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 745**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2010 PCT/JP2010/053203**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10103945**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2010 E 10750699 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 2407515**

54 Título: **Composición de resina de poliéster, proceso para su producción y película**

30 Prioridad:

09.03.2009 JP 2009054872

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

15.09.2017

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**KOJIMA, HIROJI;
SAKAMOTO, JUN y
SUNAKO, MAYUMI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 632 745 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

Composición de resina de poliéster, proceso para su producción y película

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina de poliéster que tiene buena resistencia a la hidrólisis, a un proceso para la producción de la misma, y a una película de la misma.

10 Técnica anterior

El poliéster se ha utilizado en diferentes aplicaciones debido a sus excelentes características mecánicas, características térmicas, resistencia química, características eléctricas y moldeabilidad.

15 Sin embargo, puesto que las características mecánicas del poliéster se deterioran debido a la hidrólisis, se han realizado varios estudios para controlar la hidrólisis en el caso de usarlo durante un periodo de tiempo prolongado, o de usarlo en condiciones de humedad. En particular, puesto que se requiere que las baterías solares tengan una vida útil de 20 años o mayor para uso exterior, se necesita que tengan elevada resistencia a la hidrólisis y retardancia a la llama.

20 Por ejemplo, en el Documento de patente 1, como medio para potenciar la resistencia a la hidrólisis, se desvela un proceso para producir un poliéster que contiene una sal de ácido fosfórico de un metal alcalino o alcalinotérreo.

25 El Documento de patente 2 desvela un proceso para producir un poliéster que contiene una sal inorgánica de ácido fosfórico. En los Ejemplos, se utilizan conjuntamente con ácido fosfórico.

El Documento de patente 3 desvela un tereftalato de polietileno que contiene un compuesto de tampón fósforo. En los Ejemplos, se utiliza conjuntamente con un compuesto fosforoso.

30 DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

DOCUMENTOS DE PATENTE

35 Documento de Patente 1: JP 2001-114881 A
Documento de Patente 2: JP 2007-277548 A
Documento de Patente 3: JP 2008-7750 A

40 El documento JP 2007 277548 describe un método para producir un poliéster que comprende la adición de un agente tamponante de fosfato inorgánico para conseguir un polímero inferior a partir de un ácido dicarboxílico aromático o su éster y un glicol alifático y la polimerización del polímero inferior.

45 El documento JP 2008-007750 describe una composición de tereftalato de polietileno que contiene 0,1-5,0 mol/t de un agente tamponante, en el que el tereftalato de polietileno es tal que tiene ≤ 20 eq/t en el número de grupos carboxilo terminales, 0,6-1,0 de viscosidad intrínseca, 0,1-10 mol/t en contenido de metal alcalino, y $\leq 0,01$ % en peso en cantidad de depósitos que se pueden atribuir a restos del catalizador.

50 El documento JP 2008 231399 describe una composición de poliéster que comprende, como componente ácido, ácido tereftálico, ácido iso-ftálico, o un ácido dimérico no hidrogenado, y un componente de glicol, 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol, en la que la cantidad de ácido tereftálico es de 40 a 90 % en moles, el ácido iso-ftálico está de 0 a 30 % en moles, y el ácido dimérico está 10 de 30 % en moles basado en los componentes ácidos totales, e incluye de 100 a 200 ppm de átomos de titanio, 20 a 150 ppm de átomos de fósforo, y de 0,01 al 0,1 % en peso de un fenol impedido, y tiene un punto de transición vítrea inferior a 0 °C, una viscosidad intrínseca de 0,6 a 1,2 y una temperatura de cristalización con disminución de temperatura menor de 130 °C.

55 Sumario de la invención

PROBLEMAS A RESOLVER CON LA INVENCION

60 Sin embargo, el uso de solamente un fosfato metálico, como en el proceso de producción del Documento de patente 1, puede controlar la cantidad inicial de grupos COOH terminales, pero es difícil controlar el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales debido a la hidrólisis. Por lo tanto, no se puede obtener una resistencia a la hidrólisis suficiente en aplicaciones en las que se necesita durabilidad a largo plazo, tal como en aplicaciones de baterías solares.

65 En el proceso de producción del Documento de patente 2, como la proporción y la aplicación de cantidades de ácido fosfórico y de una sal inorgánica de ácido fosfórico son inadecuadas, la sal inorgánica de ácido fosfórico se

heterogeniza con facilidad y las características mecánicas de la película se deterioran debido a una materia extraña. Además, la película es superior en cuanto a la resistencia a la hidrólisis a corto plazo, pero su resistencia a la hidrólisis a largo plazo es insuficiente, lo que es necesario para aplicaciones de baterías solares o similares.

- 5 En el proceso de producción del Documento de patente 3, como el tipo, proporción, la cantidad aplicada, y resto, de un compuesto de fósforo están optimizados de forma insuficiente, los productos tienen insuficiente resistencia a la hidrólisis y características mecánicas para aplicaciones de baterías solares.

- 10 Un objetivo de la presente invención es resolver los defectos de estas tecnologías convencionales y proporcionar una composición de poliéster adecuada para películas que tenga mayor resistencia a la hidrólisis y mejores características mecánicas.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

- 15 Los problemas anteriormente descritos se resuelven mediante una composición de resina de poliéster que comprende un fosfato de metal alcalino en una cantidad de 1,5 mol/t a 3,0 mol/t, y ácido fosfórico en una cantidad de 0,4 a 1,5 veces (en moles) la del fosfato de metal alcalino, en la que el poliéster de la composición de resina de poliéster es poli(tereftalato de etileno).

20 VENTAJAS DE LA INVENCION

- De acuerdo con la invención, se puede proporcionar una composición de resina de poliéster que tenga una mayor resistencia a la hidrólisis a largo plazo. Por otra parte, al procesar la composición de resina de poliéster de la presente invención para obtener una película estirada biaxialmente, es posible obtener una película que sea adecuada para diferentes aplicaciones, tales como aplicaciones de materiales magnéticos, aplicaciones de materiales eléctricos, por ejemplo, capacitadores, y aplicaciones de envoltura, y especialmente aplicaciones de baterías solares, en las que se requiere una resistencia a la hidrólisis a largo plazo.

Realizaciones de la invención

- 30 La composición de resina de poliéster de la presente invención es una composición de resina de poliéster que comprende un fosfato de metal alcalino como compuesto de fósforo en una cantidad de 1,5 mol/t a 3,0 mol/t, y ácido fosfórico como otro compuesto de fósforo en una cantidad de 0,4 a 1,5 veces (en moles) la del fosfato de metal alcalino.

- 35 Desde el punto de vista de la resistencia a la hidrólisis, en la composición de resina de poliéster de la presente invención, es necesario que su componente ácido contenga un componente ácido dicarboxílico aromático en una cantidad de 95 % en moles o mayor. Especialmente, se usa un componente de ácido tereftálico en la presente invención a la vista de las características mecánicas. También es necesario, desde el punto de vista de las características mecánicas y de las características térmicas, que el componente de glicol contenga un componente de alquilenglicol de cadena lineal que tenga de 2 a 4 átomos de carbono en una cantidad del 95 % en moles o mayor. Especialmente, etilenglicol, que tiene dos átomos de carbono, se utiliza en la presente invención desde el punto de vista de la moldeabilidad y la cristalización.

- 45 Si el contenido de un componente copolimerizado supera el 5 % en moles, esto producirá una disminución en la resistencia térmica debido a una disminución en el punto de fusión y también producirá una disminución en la resistencia a la hidrólisis debido a una disminución en el grado de cristalización.

- 50 Es necesario desde el punto de vista de la resistencia a la hidrólisis que la composición de resina de poliéster de la presente invención contenga un fosfato de metal alcalino en una cantidad de 1,5 mol/t a 3,0 mol/t. Es preferentemente de 1,5 mol/t a 2,0 mol/t. Cuando el contenido en fosfato de metal alcalino es menor de 1,5 mol/t, la resistencia a la hidrólisis a largo plazo puede ser insuficiente. Por otra parte, cuando el fosfato de metal alcalino está contenido en una cantidad mayor de 3,0 mol/t, es probable que esto cause heterogenización.

- 55 Los ejemplos de fosfato de metal alcalino en la presente invención incluyen dihidrogenofosfato de sodio, hidrogeno fosfato de disodio, fosfato trisódico, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, fosfato tripotásico, dihidrogenofosfato de litio, hidrogenofosfato de dilitio, y fosfato de trilitio. Se prefieren los dihidrogenofosfatos de metal alcalino y los hidrogenofosfato de di(metal alcalino). Los fosfatos de metales alcalinos en los que el metal alcalino es Na o K son los preferidos desde el punto de vista de la resistencia a la hidrólisis a largo plazo. Se prefieren especialmente el dihidrogenofosfato de sodio y el dihidrogenofosfato de potasio.

- 60 Desde el punto de vista de resistencia a la hidrólisis a largo plazo, es necesario que el contenido del ácido fosfórico en la presente invención sea de 0,4 a 1,5 veces el del fosfato de metal alcalino en relación molar. Es preferible de 0,8 a 1,4 veces. Si es menos de 0,4 veces, la resistencia a la hidrólisis a largo plazo puede deteriorarse. Si supera 1,5 veces, el catalizador de polimerización se desactivará debido al exceso de ácido fosfórico, y como resultado, la polimerización se retrasará y la cantidad de grupos terminales COOH aumentará, de forma que la resistencia a la

hidrólisis puede deteriorarse.

De acuerdo con el cálculo del contenido de fosfato de metal alcalino y del ácido fosfórico, la composición de resina de poliéster de la presente invención contiene un elemento de metal alcalino en una cantidad de 1,3 mol/t a 9,0 mol/t y elemento de fósforo en una cantidad de 1,8 mol/t a 7,5 mol/t. A la vista del tipo de fosfato de metal alcalino preferido, la composición contiene preferentemente un elemento de metal alcalino en una cantidad de 1,3 mol/t a 6,0 mol/t y elemento de fósforo en una cantidad de 1,8 mol/t a 7,5 mol/t.

Desde el punto de vista de la reducción en la cantidad de grupos COOH terminales y la inhibición de la formación de materia extraña, se prefiere que el contenido total de los compuestos de fósforo contenidos en la composición de resina de poliéster de la presente invención sea de 30 ppm a 150 ppm en términos de la cantidad de elemento de fósforo. Es más preferible de 60 ppm a 150 ppm.

Se prefiere que la composición de resina de poliéster de la presente invención contenga un compuesto metálico cuyo elemento metálico es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en Na, Li y K, un compuesto metálico cuyo elemento metálico sea al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en Mg, Ca, Mn, y Co, y un compuesto metálico cuyo elemento metálico es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en Sb, Ti, y Ge, y la cantidad total de estos elementos metálicos se ajusta a 30 ppm o mayor y a 500 ppm o menor con respecto a la parte completa de la composición de resina de poliéster. Mediante el ajuste de la cantidad total de elementos metálicos a este intervalo, la cantidad de grupos COOH terminales se puede reducir y se puede mejorar la resistencia térmica. Es más preferible de 40 ppm a 300 ppm. Na, Li, y K sean elementos metálicos alcalinos. Mg, Ca, Mn, y Co, que son elementos metálicos divalentes, proporcionan una función como catalizador de transesterificación o características electrostáticas en la producción de la película. Sb, Ti y Ge, que son los elementos metálicos con capacidad para catalizar la polimerización, funcionan como catalizador de la polimerización.

Desde el punto de vista de la resistencia a la hidrólisis, se prefiere que la composición de resina de poliéster de la presente invención tenga un aumento en la cantidad de grupos COOH terminales entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda de 90 eq./ton (equivalentes/t) o menor. Es más preferible 70 eq./t o menor y especialmente preferible de 50 eq./t. Específicamente, un polímero se conforma por extrusión para formar una hoja no estirada que tenga un espesor de 150 µm, que a continuación se somete a un tratamiento de calentamiento con humidificación en una atmósfera saturada con vapor a 155 °C durante 4 horas. Se mide el aumento de grupos COOH terminales entre antes y después del tratamiento térmico por vía húmeda. En este momento, la hoja no estirada tiene que estar en un estado prácticamente amorfo como resultado de enfriarse rápidamente en un tambor con acabado de espejo o similar. El estado de cristalización de un polímero tiene gran influencia sobre el tratamiento térmico por vía húmeda. Por lo tanto, un polímero cristalizado después del secado y tras la polimerización en fase sólida no es adecuado para evaluar la resistencia a la hidrólisis a largo plazo para aplicaciones de baterías solares porque es difícil que la hidrólisis progrese en los mismos.

Por otra parte, se prefiere que la composición de resina de poliéster sea una composición de resina de poli(tereftalato de etileno) y que el aumento en grupos COOH terminales esté comprendido en el intervalo anteriormente descrito. Como el poli(tereftalato de etileno) cristaliza más lentamente que el poli(tereftalato de butileno) y el poli(naftalato de butileno), la cristalización y el blanqueado inmediatamente después de la extrusión no se produce con facilidad. Por otra parte, como el poli(tereftalato de etileno) tiene un punto de transición vítrea menor, y tiene una tensión de estiramiento menor que el poli(naftalato de etileno), tiene mayor moldeabilidad de la película, por ejemplo, permite un control del estiramiento. Una resina de poli(tereftalato de etileno) que tenga un aumento en la cantidad de grupos COOH terminales comprendido en el intervalo anteriormente descrito, tiene una resistencia a la hidrólisis a largo plazo junto con mejores características de las que tiene intrínsecamente el poli(tereftalato de etileno).

Desde el punto de vista de las características mecánicas, se prefiere que la composición de resina de poliéster de la presente invención tenga una viscosidad intrínseca de 0,6 a 1,0. Es más preferible de 0,7 a 0,9 desde el punto de vista de la reducción en la cantidad de grupos COOH terminales y de la resistencia térmica.

Desde el punto de vista de la resistencia a la hidrólisis, es preferible que la composición de resina de poliéster de la presente invención tenga una cantidad de grupos COOH terminales del polímero justo antes de suministrarse a la máquina de producción de película de 20 eq./t o menor. Es más preferentemente 15 eq./t o menor.

Desde el punto de vista de la inhibición de la formación de materia extraña, es preferible que dicha composición de resina de poliéster tenga un contenido de nitrógeno de 100 ppm o menor. Es decir, se prefiere que no contenga prácticamente agentes de protección de extremos que contengan el elemento nitrógeno, tales como carbodiimida y oxazolona. Un agente de protección de extremos reacciona con un grupo COOH terminal y, como resultado, genera fácilmente materia extraña, como un gel, durante la reacción, lo que causa el deterioro de las características mecánicas.

Desde el punto de vista de la retención de la elongación, se prefiere que la reactividad de la polimerización y la moldeabilidad de la composición de resina de poliéster de la presente invención contenga un componente

copolimerizado que tenga tres o más funcionalidades en una cantidad de 0,01 % en moles a 1,00 % en moles con respecto a todos los componentes ácidos. Es más preferible de 0,01 % en moles a 0,50 % en moles.

5 Los ejemplos del componente copolimerizado que tiene tres o más funcionalidades incluyen ácidos policarboxílicos tales como ácido trimelítico, ácido ciclohexanotricarboxílico, ácido bifenil tetracarboxílico, ácido piromelítico, ácido butano tetracarboxílico, ácidos triméricos producidos mediante trimerización de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga, y sus anhídridos y ésteres; ácidos polihidratados tales como glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, trihidroxibenceno, y trihidroxihexano; y ácidos polihidroxihidrocarboxílicos tales como ácido cítrico, ácido dihidroxibencenocarboxílico, y ácido dihidroxinaftalenocarboxílico, y sus anhídridos y
10 ésteres. En particular, desde el punto de vista de la retención de la elongación y la moldeabilidad de la película, se prefiere que el componente copolimerizado sea un componente copolimerizado que tenga tres funcionalidades. Como el proceso para añadir dicho componente copolimerizado que tenga tres o más funcionalidades, desde el punto de vista de la reactividad y de las propiedades de manipulación, se prefiere añadirlo antes de la transesterificación en los casos de un éster de ácido policarboxílico y un componente de alcohol polihidroxilado, y
15 añadirlo en forma de una solución o suspensión en etilenglicol en el caso de un ácido policarboxílico.

El proceso para producir la composición de resina de poliéster descrito de manera general en el presente documento es un proceso para producir una composición de resina de poliéster realizando una policondensación mediante esterificación o transesterificación a partir de un ácido dicarboxílico aromático, o un derivado que forma éster de un
20 ácido dicarboxílico aromático y un alquilenglicol de cadena lineal que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, comprendiendo el proceso una primera etapa de realizar la esterificación o la transesterificación, una segunda etapa de añadir aditivos tal como el catalizador de polimerización y un compuesto de fósforo, y una tercera etapa de realizar la polimerización. Según sea necesario, se puede añadir una cuarta etapa de realizar la polimerización en fase sólida. En la presente invención, el poliéster de la composición de resina de poliéster es poli(tereftalato de etileno).
25

En la primera etapa, descrita de forma general en el presente documento, la esterificación o transesterificación se puede llevar a cabo según el método convencional que utiliza, por ejemplo, ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo y etilenglicol. Por ejemplo, cuando se lleva a cabo la transesterificación, se puede usar un catalizador de transesterificación, tal como acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de manganeso, y acetato de cobalto; y
30 también se puede añadir trióxido de antimonio, que es un catalizador de polimerización, y similares. En la esterificación, la generación de dietilenglicol como subproducto queda inhibida, y también mejora la resistencia a la hidrólisis si se ha añadido un metal alcalino tal como hidróxido de potasio en una cantidad de varias ppm.

35 La segunda etapa es una etapa de adición de aditivos tales como un catalizador de la polimerización y un compuesto de fósforo en un estado entre el punto temporal donde la esterificación o la transesterificación se han completado sustancialmente, y el punto temporal donde la viscosidad intrínseca alcanza 0,4.

40 Como catalizador de la polimerización, se puede usar una solución de dióxido de germanio en etilenglicol, trióxido de antimonio, alcóxido de titanio, compuestos de titanio quelado, y otros similares.

Desde el punto de vista de resistencia a la hidrólisis, es necesario que se añada el fosfato de metal alcalino en una cantidad de 1,5 mol/t a 3,0 mol/t como el compuesto de fósforo. Una cantidad de adición preferida es 1,5 mol/t a 2,0 mol/t. Cuando la cantidad de adición del fosfato de metal alcalino es menor de 1,5 mol/t, la resistencia a la hidrólisis a largo plazo puede ser insuficiente. Por otra parte, cuando el fosfato de metal alcalino se añade en una cantidad mayor de 3,0 mol/t, es probable que esto cause heterogenización. Por otra parte, desde el punto de vista de la inhibición de la formación de materia extraña y de la resistencia a la hidrólisis a largo plazo, es necesario añadir ácido fosfórico como el compuesto de fósforo en una cantidad de 0,4 a 1,5 veces (en moles) del fosfato de metal alcalino. Una cantidad de adición preferida es 0,8 a 1,4 veces. Si es menos de 0,4 veces, la resistencia a la hidrólisis a largo plazo puede deteriorarse. Si supera 1,5 veces, el catalizador de polimerización se desactivará debido al exceso de ácido fosfórico, y como resultado, la polimerización se retrasará y la cantidad de grupos terminales COOH aumentará, de forma que la resistencia a la hidrólisis puede deteriorarse. En particular, desde el punto de vista de la resistencia térmica y la resistencia a la hidrólisis a largo plazo, es deseable ajustar la cantidad del elemento de metal alcalino a 1,3 mol/t o mayor y a 6,0 mol/t o menor, y la cantidad de elemento fósforo a 1,8 mol/t o mayor y a 7,5 mol/t o menor.
55

Como proceso para añadir ácido fosfórico y el fosfato de metal alcalino, se prefiere, desde el punto de vista de resistencia a la hidrólisis a largo plazo, añadirlos y mezclarlos de antemano tras disolverlos en etilenglicol o similar. Como los tipos de disolvente o medio dispersante a utilizar en este momento, desde el punto de vista de la resistencia térmica y la resistencia a la hidrólisis a largo plazo, se prefiere usar el mismo alquilenglicol que el alquilenglicol de cadena lineal que tiene de 2 a 4 átomos de carbono contenido en la composición de resina de poliéster de la presente invención. Si se utiliza otro tipo de alquilenglicol, la resistencia térmica se puede deteriorar debido a la aparición de copolimerización.
60

65 En particular, desde el punto de vista de la inhibición de la formación de materia extraña, se prefiere ajustar el líquido mezclado en este momento a un pH ácido de 2,0 a 6,0. Más preferentemente, el pH es de 4,0 a 6,0.

Desde el punto de vista de la reactividad de polimerización, es preferible añadir el compuesto de fósforo a un intervalo de 5 minutos o mayor desde la adición del catalizador de polimerización, y se puede añadir tanto antes como después de la adición del catalizador de polimerización.

- 5 Los ejemplos de otros aditivos incluyen acetato de magnesio con el fin de transmitir características electrostáticas, acetato de calcio como cocatalizador, y antioxidantes del tipo de fenol impedido, que se pueden añadir siempre que no alteren el efecto de la presente invención. En particular, en el caso de haber experimentado la esterificación, una adición de más cantidad de etilenglicol, de forma que la cantidad total de etilenglicol puede ser de 1,5 a 1,8 veces la cantidad de ácido tereftálico en relación molar, es eficaz para mejorar la resistencia a la hidrólisis porque puede reducir los grupos COOH terminales.

Por otra parte, para transmitir propiedades de deslizamiento a la película, es posible añadir varios tipos de partículas o incorporar partículas formadas internamente usando un catalizador.

- 15 En la tercera etapa, la polimerización se puede llevar a cabo según el método convencional. Por otra parte, para reducir la cantidad de grupos COOH terminales, es eficaz ajustar la temperatura de polimerización hasta una temperatura que es 30 °C mayor que el punto de fusión de una composición de resina de poliéster, y realizar la polimerización en fase sólida de la cuarta etapa después de la formación temporal de obleas a una viscosidad intrínseca de 0,5 a 0,6.

- 20 En la cuarta etapa, se prefiere llevar a cabo una polimerización en fase sólida a una temperatura de polimerización en fase sólida que no supere una temperatura de 30 °C menor que la del punto de fusión de la composición de resina de poliéster, y no inferior a una temperatura 60 °C menor que la del punto de fusión de la composición de resina de poliéster, y un grado de vacío de 0,3 Torr (40 Pa) o menor.

- 25 La composición de resina de poliéster así obtenida se puede someter, después de secar, a extrusión usando una extrusora convencional y una matriz en T convencional y un estiramiento biaxial. En este momento, la alimentación de obleas a la extrusora se lleva a cabo preferentemente con una atmósfera de nitrógeno. Cuanto menos tiempo se tarde antes de extrudir a través de la matriz en T, mejor será; se prefiere, desde el punto de vista de la inhibición del aumento de grupos COOH terminales, ajustar el tiempo a 30 minutos o menos como estándar.

- 30 La película así producida, que está fabricada con la composición de resina de poliéster de la presente invención no solamente tiene un bajo contenido de grupos COOH terminales y tiene superior resistencia a la hidrólisis a corto plazo, sino que también tiene una superior resistencia a la hidrólisis a largo plazo, que se necesita para aplicaciones tales como películas para baterías solares, etc., debido a la acción de ácido fosfórico y el fosfato de metal alcalino.

Ejemplos

- 40 (A. Viscosidad intrínseca)

La medición se realizó a 25 °C usando o-clorofenol como disolvente.

(B. Determinación de la cantidad de fósforo en un polímero)

- 45 La medición se realizó usando un analizador de fluorescencia de rayos X (Modelo N.º: 3270) fabricado por Rigaku Corporation.

(C. Determinación de la cantidad de metal alcalino en un polímero)

- 50 La medición se llevó a cabo mediante un método de absorción atómica (espectrofotómetro de absorción atómica Zeeman polarizado 180-80, fabricado por Hitachi, Ltd., llama: acetileno-aire).

(D. La cantidad de grupos terminales COOH)

- 55 La medición se llevó a cabo según el método de Maulice. (Documento: M. J. Maulice, F. Huizinga, Anal. Chim. Acta, 22 363 (1960)).

(E. Evaluación de la resistencia a la hidrólisis)

- 60 Se alimentó un polímero a una extrusora de un solo tornillo, se extruyó a través de una matriz en T a 280 °C para formar una hoja, que se enfrió rápidamente en un tambor con acabado de espejo de forma controlada a una temperatura de 20 °C, de forma que se obtuvo una hoja no estirada de 150 µm de espesor en un estado prácticamente amorfo.

- 65 La hoja no estirada resultante se trató a 155 °C en vapor saturado durante 4 horas.

El aumento en la cantidad de grupos COOH terminales se evaluó sobre la base de la diferencia entre antes y el después del tratamiento de la hoja no estirada (Δ COOH).

(F. Cálculo de la retención de la elongación)

5 Usando una película estirada biaxialmente, se midió el grado de elongación de la película antes y después de un tratamiento PCT (ensayo de olla a presión) realizado a 125 °C, 100 % HR durante 48 horas, y después se calculó el porcentaje de elongación después del tratamiento con respecto a la muestra antes del tratamiento.

10 El grado de elongación de la película se midió en las siguientes condiciones usando un modulómetro de tipo Instron de acuerdo con el método especificado en la norma ASTM-d882.

- Instrumento de medición. Instrumento de medición de la resistencia y la elongación de la película "Tensilon AMF/RTA-100" fabricado por Orientec Co., Ltd.
- 15 • Tamaño de la muestra: 10 mm de anchura y 100 mm de longitud
- Velocidad de tracción: 200 mm/minuto
- Ambiente de medición: 23 °C, 65 % HR

20 Una retención de elongación del 50 % o mayor, que corresponde a una vida útil de 20 años o mayor en una aplicación de batería solar, se consideró que era aceptable.

(G. Contenido de nitrógeno)

25 La medición se llevó a cabo según el método de Kjeldahl descrito en la norma JIS K2609 Crude petroleum and petroleum products-Determination of nitrogen content [Petróleo crudo y productos derivados del petróleo - Determinación del contenido de nitrógeno].

(Ejemplo 1)

30 Primera etapa: En una atmósfera de nitrógeno, se fundieron 100 partes en masa de tereftalato de dimetilo, 57,5 partes en masa de etilenglicol, 0,06 partes en masa de acetato de magnesio y 0,03 partes en masa de trióxido de antimonio, a una temperatura de 150 °C. El material fundido resultante se calentó con agitación a 230 °C durante 3 horas, eliminando de esta forma el metanol por destilación para completar la transesterificación.

35 Segunda etapa: Tras completar la esterificación, se añadió una solución de etilenglicol (pH 5,0) preparada disolviendo 0,019 partes en masa (equivalente a 1,9 mol/t) de ácido fosfórico 0,027 partes en masa (equivalente a 1,7 mol/t) de dihidrogenofosfato de sodio dihidrato en 0,5 partes en masa de etilenglicol. En ese momento, la viscosidad intrínseca fue menor de 0,2.

40 La tercera etapa: La polimerización se realizó a una temperatura de consecución final de 285 °C y a un grado de vacío de 0,1 Torr (13,3 Pa), de forma que se obtuvo un poli(tereftalato de etileno) que tenía una viscosidad intrínseca de 0,52 y 15 eq./t de grupos COOH terminales.

45 Cuarta etapa: El poli(tereftalato de etileno) resultante se secó y se cristalizó a 160 °C durante 6 horas. Después, se llevó a cabo la polimerización en fase sólida a 220 °C, con un grado de vacío de 0,3 Torr (40 Pa) durante 8 horas, de forma que se obtuvo un poli(tereftalato de etileno) que tenía una viscosidad intrínseca de 0,85 y 10,2 eq./t de grupos COOH terminales.

50 El poli(tereftalato de etileno) tras la polimerización en fase sólida se alimentó a una extrusora bajo atmósfera de nitrógeno. Se descargó a través de una matriz en T a una temperatura de extrusión de 280 °C y se enfrió rápidamente en un tambor de colada (20 °C), de forma que se convirtió en una hoja usando un método de aplicación electrostática. Esta hoja se estiró longitudinalmente a una temperatura de estiramiento longitudinal de 90 °C y con una proporción de estiramiento longitudinal de 3,6 veces, y después se estiró lateralmente a una temperatura de estiramiento lateral de 110 °C y a una proporción de estiramiento lateral de 3,6 veces, seguido por la realización de

55 un tratamiento térmico a 210 °C durante 3 segundos, de forma que se obtuvo una película estirada biaxialmente.

Como filtro de la extrusora usado en ese momento, se usó una red de alambre de malla 400. El tiempo de residencia tomado desde la alimentación del polímero hasta la descarga a través de la matriz T fue de aproximadamente 5 minutos.

60 Se evaluó la resistencia a la hidrólisis, y se descubrió que la cantidad de grupos COOH terminales de la hoja sin estirar antes del tratamiento era de 12,0 eq./t y que la cantidad de grupos COOH terminales tras realizar un tratamiento a 155 °C con una corriente de vapor saturado durante 4 horas fue de 46,1 eq./t, lo que significa que la resistencia a la hidrólisis era buena. En lo que respecta al contenido de nitrógeno, se detectaron 60 ppm de

65 nitrógeno, aunque no se añadieron compuestos de nitrógeno. Se supone que esto se debe a que se incorporó algo de nitrógeno debido al hecho de que el moldeo se llevó a cabo con una atmósfera de nitrógeno.

Por otra parte, la película estirada biaxialmente resultante se comparó con respecto al grado de elongación de la película antes y después del tratamiento a 125 °C y 100 % de HR durante 48 horas, y a continuación se calculó que la retención de la elongación era un 65 %.

5 (Ejemplo 2)

Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo que se cambió el dihidrogenofosfato de sodio por dihidrogenofosfato de potasio.

10 La película resultante mostró un comportamiento que era bastante equivalente al del Ejemplo 1. como se muestra en la Tabla 1.

(Ejemplos 3, 4, 10, y 11, Ejemplos comparativos 1, 2, 3, 5, 6, 7, y 8)

15 (Los Ejemplos 3 y 10 son ejemplos de referencia)

Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo por el cambio en las condiciones de adición y la relación de mezclado de ácido fosfórico y dihidrogenofosfato de sodio.

20 En el Ejemplo 3 (ejemplo de referencia), se redujo la cantidad de adición de fosfato de metal alcalino, y la relación molar de ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino se aumentó en comparación con el Ejemplo 1. Como resultado, el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales detectado entre antes y después del tratamiento térmico por vía húmeda fue mayor en comparación con el Ejemplo 1 aunque sus características como película para una batería solar se mantuvieron.

En el Ejemplo 4, se aumentó la cantidad de adición de fosfato de metal alcalino, y la relación molar de ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino se redujo en comparación con el Ejemplo 1. Como resultado, la retención de la elongación disminuyó, mientras que las características como película para una batería solar se mantuvieron a pesar de que el aumento de grupos COOH terminales detectado entre antes y después tratamiento térmico por vía húmeda fue similar en comparación con el Ejemplo 1.

35 En el Ejemplo 10 (ejemplo de referencia), se redujeron las cantidades de adición del dihidrogenofosfato de sodio y del ácido fosfórico, y la relación molar de ácido fosfórico/dihidrogenofosfato de sodio se redujo en comparación con el Ejemplo 1. Como resultado, tanto la cantidad de grupos COOH terminales como el Δ grupos terminales COOH aumentó en comparación con el Ejemplo 1. La retención de la elongación se redujo en comparación con el Ejemplo 1, pero sus características como película para una batería solar se mantuvieron.

40 En el Ejemplo 11, se aumentaron las cantidades de adición del dihidrogenofosfato de sodio y del ácido fosfórico, y la relación molar de ácido fosfórico/dihidrogenofosfato de sodio se aumentó en comparación con el Ejemplo 1. Como resultado, la polimerización se alargó, y tanto la cantidad de grupos COOH terminales como el Δ de grupos COOH terminales aumentó en comparación con el Ejemplo 1. La retención de la elongación se redujo en comparación con el Ejemplo 1, pero sus características como película para una batería solar se mantuvieron.

45 En el Ejemplo comparativo 1, puesto que el ácido fosfórico se redujo excesivamente, la cantidad inicial de grupos COOH terminales aumentó, y la retención de la elongación fue de 35 %, lo que significa que el comportamiento fue insuficiente.

50 En el Ejemplo comparativo 2, como el dihidrogenofosfato de sodio aumentó excesivamente, el dihidrogenofosfato de sodio se heterogenizó. Como resultado, la cantidad inicial de grupos COOH terminales disminuyó, pero el dihidrogenofosfato de sodio heterogenizado no funcionó, el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales detectado entre antes y después del tratamiento térmico por vía húmeda fue importante, y la retención de la elongación también fue insuficiente.

55 En el Ejemplo comparativo 3, como no se añadió dihidrogenofosfato de sodio, la cantidad inicial de grupos COOH terminales fue pequeña, pero el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales detectado entre antes y después del tratamiento térmico por vía húmeda fue importante, y la retención de la elongación también fue insuficiente.

60 En el Ejemplo comparativo 5, como no se añadió ácido fosfórico, la resistencia térmica se deterioró, el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales detectado entre antes y después del tratamiento térmico por vía húmeda fue notablemente importante, y la retención de la elongación también fue insuficiente.

65 En el Ejemplo comparativo 6, como el dihidrogenofosfato de sodio se redujo excesivamente, la retención de la elongación disminuyó, y las características como película para una batería solar fueron insuficientes.

En el Ejemplo comparativo 7, como la cantidad de ácido fosfórico aumentó, de forma que la relación molar de ácido fosfórico/dihidrogenofosfato de sodio se volvió demasiado grande, la retención de la elongación disminuyó, y las características como película para una batería solar fueron insuficientes.

- 5 En el Ejemplo comparativo 8, se añadió ácido cítrico en una cantidad equivalente a 1,9 mol/t en lugar de ácido fosfórico, de forma que el Δ grupos terminales COOH aumentó en gran medida, la retención de la elongación disminuyó notablemente, y las características como película para una batería solar fueron insuficientes.

(Ejemplo 5)

- 10 Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo por realizar la polimerización en la tercera etapa hasta que la viscosidad intrínseca alcanzó 0,65 y omitiendo la cuarta etapa.

- 15 Puesto que el poli(tereftalato de etileno) resultante era uno cuya cantidad inicial de grupos COOH terminales era mayor de 20 eq./t como resultado de realizar la polimerización hasta una viscosidad intrínseca de 0,65 sin llevar a cabo la polimerización en fase sólida, el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales detectado entre antes y después del tratamiento térmico por vía húmeda fue mayor aunque sus características como película para una batería solar se mantuvieron. Por otra parte, la retención de la elongación también disminuyó.

(Ejemplo 6)

- 25 Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo por el uso de fosfato trisódico como el fosfato de metal alcalino y aumentando la cantidad de trióxido de antimonio. El fosfato trisódico fue un álcali fuerte, y el pH de esta solución mixta con ácido fosfórico fue de 7,5.

- Como resultado, la cantidad inicial de grupos COOH terminales disminuyó, y el aumento de la cantidad de grupos COOH terminales detectado entre antes y después del tratamiento térmico por vía húmeda fue mayor. La retención de la elongación disminuyó, aunque las características como película para una batería solar se mantuvieron.

30 Δ

(Ejemplo 7)

- 35 Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo por la reducción en las condiciones de adición del acetato de magnesio y el trióxido de antimonio.

- La cantidad inicial de grupos COOH terminales disminuyó debido a la reducción en la cantidad de acetato de magnesio y trióxido de antimonio. Esto se debe probablemente a que la resistencia térmica de la composición mejoró debido a la disminución en el contenido de compuesto metálico.

- 40 Por otra parte, las características como película para una batería solar se mantuvieron aunque la viscosidad intrínseca disminuyó en correspondencia a la reducción de la cantidad del catalizador.

(Ejemplo 8)

- 45 Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto para acortar el tiempo de polimerización en fase sólida de la cuarta etapa.

- 50 Las características como película para una batería solar se mantuvieron aunque la cantidad inicial de grupos COOH terminales y el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales detectado entre antes y después del tratamiento térmico por vía húmeda aumentó en correspondencia con la reducción en el tiempo de polimerización en fase sólida.

(Ejemplo 9)

- 55 Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo por el cambio de catalizador de polimerización a bisetilacetoacetato de diisopropóxido de titanio, y sin añadir acetato de magnesio.

- 60 No hubo problemas con la cantidad inicial de grupos COOH terminales o con el aumento de la cantidad de grupos COOH terminales detectado entre antes y después del tratamiento térmico por vía húmeda, pero se produjo un espesor irregular debido a que el moldeado con aplicación electrostática se volvió inestable para la producción de película. Como resultado, sus características como película para una batería solar se mantuvieron, pero la retención de la elongación disminuyó.

65

(Ejemplo comparativo 4)

Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo por el cambio de ácido fosfórico por fosfato de trimetilo.

Debido al uso de fosfato de trimetilo en lugar de ácido fosfórico, el efecto del dihidrogenofosfato de sodio para inhibir el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales se debilitó, y el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales detectado antes y después del tratamiento térmico por vía húmeda fue mayor. Por otra parte, la retención de la elongación fue insuficiente.

(Ejemplo comparativo 9)

Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo que se cambió el dihidrogenofosfato de sodio por fosfito de sodio.

Debido al intercambio de dihidrogenofosfato de sodio por fosfito de sodio, el Δ de grupos terminales COOH tendió a aumentar, y la retención de la elongación se volvió insuficiente.

(Ejemplo 12)

A un aparato de esterificación en el que 114 partes en masa (equivalente a 100 partes en masa de PET) de tereftalato de bishidroxietileno se habían alimentado de antemano, una suspensión compuesta de 86 partes en masa de ácido tereftálico y 37 partes en masa de etilenglicol se alimentaron durante 3 horas mediante el uso de una bomba de serpentín mientras que la temperatura de los reactivos se controlaba de 245 °C a 255 °C.

Después de que se completara la esterificación, 114 partes en masa (equivalente a 100 partes en masa de PET) del tereftalato de bishidroxietileno resultante se transfirió a un recipiente de polimerización, seguido por la adición de 0,06 partes en masa de acetato de magnesio tetrahidratado y 0,03 partes en masa de trióxido de antimonio, y a continuación se llevó a cabo una reacción durante 30 minutos con agitación, eliminando a continuación el agua por destilación. Después, se añadió una solución de etilenglicol (pH 5,0) preparada disolviendo 0,019 partes en masa (equivalente a 1,9 mol/t) de ácido fosfórico y 0,027 partes en masa (equivalente a 1,7 mol/t) de dihidrogenofosfato de sodio dihidrato en 0,5 partes en masa de etilenglicol. En ese momento, la viscosidad intrínseca fue 0,24. Después, la presión se redujo a medida que la temperatura se aumentaba de 255 °C a 280 °C, y se llevó a cabo la policondensación a una temperatura final de 280 °C y un grado de vacío de 0,1 Torr (13,3 Pa). Por lo tanto, se obtuvo un poli(tereftalato de etileno) que tenía una viscosidad intrínseca de 0,62 y 18,0 eq./t de grupos COOH terminales.

El poli(tereftalato de etileno) resultante se secó y se cristalizó a 160 °C durante 6 horas y a continuación se sometió a una polimerización en fase sólida durante 8 horas a 220 °C y un grado de vacío de 0,3 Torr (40 Pa), de forma que se obtuvo un poli(tereftalato de etileno) que tenía una viscosidad intrínseca de 0,85 y 13,1 eq./t de grupos COOH terminales. Además, se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1. La película resultante, estirada biaxialmente, tuvo un aumento en la cantidad de grupos COOH terminales y Δ de grupos COOH terminales en comparación con el Ejemplo 1, pero tuvo un nivel satisfactorio como película para una batería solar.

(Ejemplo 13)

Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 12, salvo que la temperatura de polimerización se ajustó a 290 °C y la viscosidad intrínseca a 0,68, y se omitió la polimerización en fase sólida.

En la película resultante, tanto la cantidad de grupos COOH terminales y el Δ de grupos COOH terminales aumentó en comparación con el Ejemplo 12. Aunque la retención de la elongación disminuyó, sus características como película para una batería solar se mantuvieron.

(Ejemplos 14, 15)

Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo por el cambio de acetato de magnesio por acetato de manganeso o acetato de calcio.

En el Ejemplo 14, debido al uso de acetato de manganeso, la cantidad de grupos COOH terminales después de la polimerización en fase sólida fue de 9,2 eq./t, mientras que la cantidad de grupos COOH terminales en la hoja sin estirar fue de 9,5 eq./t, lo que significa que la resistencia térmica era buena. Por otra parte, el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales disminuyó en comparación con el Ejemplo 1, lo que significa que la resistencia a la hidrólisis también era buena y el producto era satisfactorio como película para una batería solar.

En el Ejemplo 15, en el que se usó acetato de calcio, el aumento en la cantidad de grupos COOH terminales tendió a

disminuir en comparación con el Ejemplo 1 y el producto fue satisfactorio como película para una batería solar.

(Ejemplos 16, 17)

5 Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo por la adición de ácido trimetil trimelítico y un componente copolimerizado antes de la transesterificación.

10 En el Ejemplo 16, el tiempo de polimerización se acortó satisfactoriamente, y la cantidad de grupos COOH terminales tendió a disminuir porque el trimelitato de trimetilo se copolimerizó en una cantidad de 0,05 % en moles con respecto al componente de ácido total. La retención de la elongación, que también mejoró en comparación con el Ejemplo 1, fue una característica satisfactoria como película para una batería solar.

15 En el Ejemplo 17, el tiempo de polimerización se acortó más que en el Ejemplo 16, y la cantidad de grupos COOH terminales tendió a disminuir porque el trimelitato de trimetilo se copolimerizó en una cantidad de 0,05 % en moles con respecto al componente de ácido total. Aunque la viscosidad en estado fundido fue elevada, y la presión el filtro y el par de fuerzas de extrusión a aplicar tendieron a aumentar debido a la elevada viscosidad intrínseca junto con la reticulación provocada por el trimelitato de trimetilo, la película resultante tenía una mejora en la retención de la elongación en comparación con el Ejemplo 1 y el Ejemplo 16, y tuvo características satisfactorias como película para una batería solar.

(Ejemplo 18)

25 Se obtuvieron un poli(tereftalato de etileno) y una película estirada biaxialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo por la adición de ácido butanotetracarboxílico en forma de una solución de etilenglicol (5 % en peso) después de la transesterificación.

30 El tiempo de polimerización se acortó satisfactoriamente, y la cantidad de grupos COOH terminales tendió a disminuir porque el ácido butanotetracarboxílico se copolimerizó en una cantidad de 0,1 % en moles con respecto al componente de ácido total. La retención de la elongación, que también mejoró en comparación con el Ejemplo 1, fue una característica satisfactoria como película para una batería solar.

35 En cada Ejemplo y Ejemplo comparativo, se detectó un contenido de 60 ppm de nitrógeno a pesar de que no se usó como materia prima ninguna sustancia que contuviera nitrógeno. Esto se debe presumiblemente a que un compuesto de nitrógeno ha permanecido como impureza en una materia prima tal como ácido tereftálico o etilenglicol, o a que se disolviera nitrógeno gaseoso en una composición de resina de poliéster durante el moldeo en fusión en una atmósfera de nitrógeno.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (ejemplo de referencia)
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de potasio	Dihidrogenofosfato de sodio
Cantidad de adición (mol/t)	1,7	1,7	1,4
Ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino	1,12	1,12	1,36
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de potasio	Dihidrogenofosfato de sodio
pH	5,0	5,0	4,5
Metal alcalino	Na	K	Na
Cantidad de metal alcalino (ppm)	39	67	32
Metal divalente	Mg	Mg	Mg
Cantidad de metal divalente (ppm)	68	68	68
Catalizador metálico de polimerización	Sb	Sb	Sb
Cantidad de catalizador metálico de polimerización (ppm)	251	251	251
Cantidad total de metal (ppm)	358	386	351
Cantidad de fósforo (ppm)	112	112	102
Contenido de nitrógeno (ppm)	60	60	60
Viscosidad intrínseca	0,85	0,85	0,85
Grupo terminal COOH (eq. /t)	10,2	10,5	12,8
Δ grupo terminal COOH (eq. /t)	34,1	36,4	43,9
Retención de la elongación (%)	65	65	65

ES 2 632 745 T3

* Grupo terminal COOH: un valor de la oblea antes de la conformación
 * Δ COOH: el aumento en el número de grupos COOH terminales entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda de una hoja no estirada

[Tabla 2]

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	Fosfato trisódico
Cantidad de adición (mol/t)	2,8	1,7	1,7
Ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino	0,54	1,12	1,12
pH	5,5	5,0	7,5
Metal alcalino	Na	Na	Na
Cantidad de metal alcalino (ppm)	64	39	117
Metal divalente	Mg	Mg	Mg
Cantidad de metal divalente (ppm)	68	68	68
Catalizador metálico de polimerización	Sb	Sb	Sb
Cantidad de catalizador metálico de polimerización (ppm)	251	251	292
Cantidad total de metal (ppm)	383	358	477
Cantidad de fósforo (ppm)	133	112	102
Contenido de nitrógeno (ppm)	60	60	60
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	Fosfato trisódico
Viscosidad intrínseca	0,82	0,65	0,82
Grupo terminal COOH (eq./t)	8,2	21,5	8,1
Δ Grupo terminal COOH (eq./t)	30,9	55,3	35,7
Retención de la elongación (%)	60	55	50

* Grupo terminal COOH: un valor de la oblea antes de la conformación
 * Δ COOH: el aumento en el número de grupos COOH terminales entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda de una hoja no estirada

[Tabla 3]

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio
Cantidad de adición (mol/t)	1,7	1,7	1,7
Ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino	1,12	1,12	1,12
pH	5,0	5,0	5,0
Metal alcalino	Na	Na	Na
Cantidad de metal alcalino (ppm)	39	39,1	39
Metal divalente	Mg	Mg	-
Cantidad de metal divalente (ppm)	45	68	-
Catalizador metálico de polimerización	Sb	Sb	Ti
Cantidad de catalizador metálico de polimerización (ppm)	209	251	10
Cantidad total de metal (ppm)	293	358	49
Cantidad de fósforo (ppm)	112	112	112
Contenido de nitrógeno (ppm)	60	60	60
Viscosidad intrínseca	0,82	0,65	0,80
Grupo terminal COOH (eq./t)	8,3	14,6	10,5
Δ Grupo terminal COOH (eq./t)	30,2	45,2	34,6
Retención de la elongación (%)	70	55	65

* Grupo terminal COOH: un valor de la oblea antes de la conformación
 * Δ COOH: el aumento en el número de grupos COOH terminales entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda de una hoja no estirada

[Tabla 4]

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	-
Cantidad de adición (mol/t)	1,7	3,5	-

ES 2 632 745 T3

Ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino	0,24	0,54	-
pH	4,0	5,5	-
Metal alcalino	Na	Na	-
Cantidad de metal alcalino (ppm)	39	81	-
Metal divalente	Mg	Mg	Mg
Cantidad de metal divalente (ppm)	68	68	68
Catalizador metálico de polimerización	Sb	Sb	Sb
Cantidad de catalizador metálico de polimerización (ppm)	251	251	251
Cantidad total de metal (ppm)	358	400	319
Cantidad de fósforo (ppm)	65	124	59
Contenido de nitrógeno (ppm)	60	60	60
Viscosidad intrínseca	0,85	0,85	0,85
Grupo terminal COOH (eq./t)	15,5	10,2	17,9
ΔGrupo terminal COOH (eq./t)	90,3	85,6	120,5
Retención de la elongación (%)	35	20	10

* Grupo terminal COOH: un valor de la oblea antes de la conformación
 * ΔCOOH: el aumento en el número de grupos COOH terminales entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda de una hoja no estirada

[Tabla 5]

	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio
Cantidad de adición (mol/t)	1,7	1,7	1,2
Ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino (Compuesto de ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino)	1,12 (fosfato de trimetilo)		1,10
pH	6,5	-	5,0
Metal alcalino	Na	Na	Na
Cantidad de metal alcalino (ppm)	39	39	28
Metal divalente	Mg	Mg	Mg
Cantidad de metal divalente (ppm)	68	68	68
Catalizador metálico de polimerización	Sb	Sb	Sb
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio
Cantidad de catalizador metálico de polimerización (ppm)	251	251	251
Cantidad total de metal (ppm)	358	358	347
Cantidad de fósforo (ppm)	112	53	78
Contenido de nitrógeno (ppm)	60	60	60
Viscosidad intrínseca	0,82	0,88	0,81
Grupo terminal COOH (eq./t)	12,0	14,0	10,5
ΔGrupo terminal COOH (eq./t)	75	95	70,1
Retención de la elongación (%)	35	30	45

* Grupo terminal COOH: un valor de la oblea antes de la conformación
 * ΔCOOH: el aumento en el número de grupos COOH terminales entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda de una hoja no estirada

[Tabla 6]

	Ejemplo 10 (ejemplo de referencia)	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio
Cantidad de adición (mol/t)	1,4	2,8	1,7
Ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino	0,45	1,45	1,12
pH	5,8	5,0	5,0
Metal alcalino	Na	Na	Na
Cantidad de metal alcalino (ppm)	32	64	39
Metal divalente	Mg	Mg	Mg

ES 2 632 745 T3

Cantidad de metal divalente (ppm)	68	68	40
Catalizador metálico de polimerización	Sb	Sb	Sb
Cantidad de catalizador metálico de polimerización (ppm)	251	251	251
Cantidad total de metal (ppm)	351	383	340
Cantidad de fósforo (ppm)	63	212	112
Contenido de nitrógeno (ppm)	60	60	60
Viscosidad intrínseca	0,81	0,71	0,85
Grupo terminal COOH (eq. /t)	12,2	18,1	13,1
Δ grupo terminal COOH (eq. /t)	45,1	78,1	45,2
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio
Retención de la elongación (%)	59	51	60

* Grupo terminal COOH: un valor de la oblea antes de la conformación
 * ΔCOOH: el aumento en el número de grupos COOH terminales entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda de una hoja no estirada

[Tabla 7]

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de potasio
Cantidad de adición (mol/t)	1,7	1,7	1,7
Ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino	1,12	1,12	1,12
pH	5,0	5,0	5,0
Metal alcalino	Na	Na	Na
Cantidad de metal alcalino (ppm)	39	39	39
Metal divalente	Mg	Mn	Ca
Cantidad de metal divalente (ppm)	40	156	113
Catalizador metálico de polimerización	Sb	Sb	Sb
Cantidad de catalizador metálico de polimerización (ppm)	251	251	403
Cantidad total de metal (ppm)	340	446	358
Cantidad de fósforo (ppm)	112	112	112
Contenido de nitrógeno (ppm)	60	60	60
Viscosidad intrínseca	0,68	0,83	0,83
Grupo terminal COOH (eq./t)	25	9,2	11,0
ΔGrupo terminal COOH (eq./t)	92	32,1	33,3
Retención de la elongación (%)	50	65	65

* Grupo terminal COOH: un valor de la oblea antes de la conformación
 * ΔCOOH: el aumento en el número de grupos COOH terminales entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda de una hoja no estirada

[Tabla 8]

	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	Fosfito de sodio
Cantidad de adición (mol/t)	1,7	1,7	1,7
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de sodio	Fosfito de sodio
Ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino	1,60	-	1,12
pH	3,5	-	3,0
Metal alcalino	Na	Na	Na
Cantidad de metal alcalino (ppm)	39	39	39
Metal divalente	Mg	Mg	Mg
Cantidad de metal divalente (ppm)	68	68	68
Catalizador metálico de polimerización	Sb	Sb	Sb
Cantidad de catalizador metálico de polimerización (ppm)	251	251	251
Cantidad total de metal (ppm)	358	358	358

ES 2 632 745 T3

Cantidad de fósforo (ppm)	137	53	112
Contenido de nitrógeno (ppm)	60	60	60
Viscosidad intrínseca	0,78	0,64	0,80
Grupo terminal COOH (eq./t)	13,5	15,2	11,2
Δ Grupo terminal COOH (eq./t)	62,0	98,1	85,5
Retención de la elongación (%)	45	10	30

* Grupo terminal COOH: un valor de la oblea antes de la conformación
 * Δ COOH: el aumento en el número de grupos COOH terminales entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda de una hoja no estirada

[Tabla 9]

	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Componente copolimerizado	TMTM	TMTM	BTCA
Cantidad copolimerizada (% en moles)	0,05	0,5	0,10
Fosfato de metal alcalino	Dihidrogenofosfato de sodio	Dihidrogenofosfato de potasio	Dihidrogenofosfato de sodio
Cantidad de adición (mol/t)	1,7	1,7	1,7
Ácido fosfórico/fosfato de metal alcalino	1,12	1,12	1,12
pH	5,0	5,0	5,0
Metal alcalino	Na	Na	Na
Cantidad de metal alcalino (ppm)	39	39	39
Metal divalente	Mg	Mg	Mg
Cantidad de metal divalente (ppm)	68	68	68
Catalizador metálico de polimerización	Sb	Sb	Sb
Componente copolimerizado	TMTM	TMTM	BTCA
Cantidad de catalizador metálico de polimerización (ppm)	251	251	251
Cantidad total de metal (ppm)	358	358	358
Cantidad de fósforo (ppm)	112	112	112
Contenido de nitrógeno (ppm)	60	60	60
Viscosidad intrínseca	0,85	0,90	0,80
Grupo terminal COOH (eq./t)	9,2	8,5	9,1
Δ Grupo terminal COOH (eq./t)	33,0	32,8	33,2
Retención de la elongación (%)	72	82	70

* Grupo terminal COOH: un valor de la oblea antes de la conformación
 * Δ COOH: el aumento en el número de grupos COOH terminales entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda de una hoja no estirada
 * TMTM: trimelitato de trimetilo
 * BTCA: ácido butanotetracarboxílico

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de resina de poliéster que comprende un fosfato de metal alcalino en una cantidad de 1,5 mol/t a 3,0 mol/t, y ácido fosfórico en una cantidad de 0,4 a 1,5 veces (en moles) la del fosfato de metal alcalino, en donde el poliéster de la composición de resina de poliéster es poli(tereftalato de etileno).
- 10 2. La composición de resina de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el aumento de COOH entre antes y después de un tratamiento térmico por vía húmeda realizado a 155 °C durante 4 horas con vapor saturado es de 90 eq/t o menor.
- 15 3. La composición de resina de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el contenido de elemento nitrógeno es menor de 100 ppm.
- 20 4. La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la cantidad de grupos COOH terminales es de 20 eq./t o menor.
- 25 5. La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición de resina de poliéster comprende un compuesto metálico cuyo elemento metálico es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en Na, Li y K, un compuesto metálico cuyo elemento metálico es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en Mg, Ca, Mn y Co y un compuesto metálico cuyo elemento metálico es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en Sb, Ti y Ge, en donde la cantidad total de los elementos metálicos es de 30 ppm a 500 ppm con respecto a la composición de resina de poliéster en su conjunto, y el compuesto de fósforo está contenido en una cantidad de 30 ppm a 150 ppm en términos de la cantidad de elemento fósforo con respecto a la composición de resina de poliéster en su conjunto.
- 30 6. La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición de resina de poliéster comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en componentes de ácido policarboxílico que tienen tres o más funcionalidades, componentes de alcohol polihidroxilado que tienen tres o más funcionalidades y componentes de ácido polihidroxicarboxílico que tienen tres o más funcionalidades en una cantidad del 0,01 % en moles al 1,0 % en moles con respecto a todos los componentes ácidos.
- 35 7. Una película para una batería solar producida mediante la conformación de la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 40 8. Un proceso para producir una composición de resina de poliéster realizando policondensación mediante esterificación o transesterificación a partir de un ácido dicarboxílico aromático o un derivado que forma éster de un ácido dicarboxílico aromático y un alquilenglicol de cadena lineal que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, en donde un fosfato de metal alcalino en una cantidad de 1,5 mol/t a 3,0 mol/t y ácido fosfórico en una cantidad de 0,4 a 1,5 veces (en moles) la del fosfato de metal alcalino se añaden en una etapa entre el punto temporal cuando la esterificación o la transesterificación se han completado sustancialmente y el punto temporal cuando la viscosidad intrínseca medida a 25 °C en o-clorofenol alcanza 0,4, en donde el poliéster de la composición de resina de poliéster es poli(tereftalato de etileno).
- 45 9. El proceso para producir una composición de resina de poliéster de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el ácido fosfórico y el fosfato de metal alcalino se añaden en forma de una solución mixta en alquilenglicol y el pH de la solución es de 2,0 a 6,0.
- 50 10. El proceso para producir una composición de resina de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en la que el metal alcalino del fosfato de metal alcalino es Na o K.