

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 949**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2012 PCT/JP2012/071597**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13031730**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2012 E 12827267 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2752456**

54 Título: **Composición de resina de poliéster y método para producirla**

30 Prioridad:

30.08.2011 JP 2011187016

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

15.10.2018

73 Titular/es:

**mitsubishi gas chemical company, inc.
(100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**IWASAKI, ATSUKO y
SATO, KAZUNOBU**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 685 949 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 y método para producirla

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina de poliéster que comprende una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, y se refiere específicamente a una composición de resina de poliéster que comprende una resina de poliéster específica y un compuesto de fósforo específico y un método para producirla, y también a una composición de resina de poliéster que comprende una resina de poliéster específica, un compuesto de fósforo específico y un compuesto básico específico, y un método para producirla.

Técnica antecedente

15 Una resina a base de poliéster, en particular, poli(tereftalato de etileno) (en lo sucesivo en este documento a veces denominado "PET") es una resina bien equilibrada entre las propiedades tales como rendimiento mecánico, resistencia a los disolventes, propiedad de conservación del aroma y reciclabilidad, y se ha usado en una gran cantidad, principalmente para la aplicación para producir productos tales como botellas, láminas y películas. Sin embargo, el PET tiene una cristalinidad alta y, por lo tanto, cuando se trata de formar un artículo moldeado espeso o una lámina, se produce un blanqueamiento debido a la cristalización que afecta la transparencia. Además, la temperatura de transición vítrea del PET es de aproximadamente 80 °C, y por lo tanto, ha sido imposible usar PET para las aplicaciones que requieren alta resistencia al calor y transparencia, como los productos usados en vehículos, materiales de embalaje para la importación y exportación, y materiales de embalaje para la esterilización o el calentamiento con horno microondas.

25 Por otro lado, el naftalato de polietileno (en lo sucesivo en este documento, a veces denominado "PEN"), que es una resina de poliéster transparente bastante similar al PET en estructura química, es un poliéster que tiene una unidad de ácido dicarboxílico naftaleno en lugar de la unidad de ácido dicarboxílico de PET, permite procesar sustancialmente los mismos artículos moldeados (tales como botellas) que los de PET y además tiene la posibilidad de reciclar estos artículos moldeados. PEN tiene una estructura molecular rígida de modo que PEN pueda proporcionar méritos superiores al PET con respecto a las propiedades tales como la resistencia al calor (temperatura de transición vítrea de 110 °C) y la propiedad de barrera a los gases, pero es muy costoso y tiene una alta cristalinidad como PET; por lo tanto, el PEN tiene un inconveniente tal que cuando se trata de producir un artículo moldeado espeso o una lámina, se produce un blanqueamiento debido a la cristalización que afecta la transparencia.

35 Por consiguiente, para las aplicaciones que necesitan transparencia, se han usado resinas de poliéster de baja cristalinidad tales como un PET modificado parcialmente copolimerizado con 1,4-ciclohexanodimetanol y un PET modificado parcialmente modificado con ácido isoftálico. Sin embargo, las temperaturas de transición vítrea de estas resinas son aproximadamente de 80 °C, y en el presente estado de cosas, estas resinas no mejoran en resistencia al calor en comparación con el PET.

45 Por otro lado, una resina de poliéster (por ejemplo, bibliografía de patentes 1) que comprende un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es una resina de poliéster que tiene una resistencia al calor mejorada en comparación con las resistencias al calor de PET y PEN, a la vez que se mantiene una gran transparencia, y se puede usar en aplicaciones que requieren transparencia y resistencia al calor. Además, la resina anterior es una resina que tiene una cristalinidad suprimida y, por tanto, está libre de problemas tales como el blanqueamiento debido a la cristalización incluso cuando se produce un artículo moldeado espeso o una lámina y, por consiguiente, permite que se produzcan artículos moldeados transparentes fácilmente. Sin embargo, cuando la resina anterior se produce mediante un método común de esterificación directa, existe un problema tal que tiende a producirse la degradación del peso molecular de la resina, la gelificación de la resina y el ensanchamiento de la distribución del peso molecular de la resina debido a la descomposición del esqueleto de acetal cíclico.

55 La bibliografía de patentes 2 propone el uso de un compuesto básico en el momento de la producción como un método para suprimir el grado de la descomposición térmica de la resina de poliéster que comprende el diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico y que satisface el aspecto exterior de los artículos moldeados.

60 La bibliografía de patentes 3 también propone, como método para proporcionar una resina de poliéster que comprende un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico y que tiene excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto y baja amarillez, un método en el que un éster específico y un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico se someten a una reacción de transesterificación en presencia de un compuesto de titanio para producir un oligómero, y luego el oligómero se prepara para producir un compuesto que tiene un peso molecular mayor en presencia de un compuesto de fósforo tal como fosfato de trimetilo.

65 Por otro lado, también se ha propuesto la formación de una lámina multicapa provista de transparencia y resistencia al calor usando una capa formada por una resina de poliéster que comprende un diol que tiene un esqueleto de

acetal cíclico, y una capa de resina transparente formada por una resina tal como otra resina de poliéster o una resina acrílica (por ejemplo, bibliografía de patentes 4 y bibliografía de patentes 5).

5 La bibliografía de patentes 6 también propone, como método para proporcionar una composición de resina de poliéster que tiene excelente resistencia al calor y transparencia, y que apenas tiene color en el momento del moldeo, una composición que comprende los ingredientes tales como una resina de poliéster que comprende un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico y un antioxidante a base de fósforo.

10 La bibliografía de patentes 7 también propone, como método para proporcionar una composición de resina de poliéster que apenas experimenta deterioros térmicos tales como coloración amarilla, degradación del peso molecular y generación de un componente de tipo gel cuando se procesa por calor en el momento de la producción o el moldeo, una composición que comprende ingredientes tales como una resina de poliéster que comprende un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico y un antioxidante a base de fósforo tal como un fosfito específico.

15 Se sabe que, en general, los compuestos de fósforo desactivan el catalizador de la reacción de policondensación de la resina de poliéster (véase, la bibliografía no de patente 1).

Lista de citas

20 Bibliografía de patente

Bibliografía de patente 1: La Patente Japonesa abierta a inspección pública n.º 2002-69165
 Bibliografía de patente 2: La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2005-314643
 Bibliografía de patente 3: La Patente Japonesa abierta a inspección pública n.º 2006-225621
 25 Bibliografía de patente 4: La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2003-182014
 Bibliografía de patente 5: La Patente Japonesa abierta a inspección pública n.º 2008-188875
 Bibliografía de patente 6: La Patente Japonesa abierta a inspección pública n.º 2004-67830
 Bibliografía de patente 7: La Patente Japonesa abierta a inspección pública n.º 2007-326890

30 Bibliografía no de patente

Bibliografía no de patente 1: "Handbook of Saturated Polyester Resins", editado por Kazuo Yuki, publicado por Nikkan Kogyo Shimbun (Business & Technology Daily News), Ltd., 22 de diciembre de 1989, páginas 142 a 145.

35 Sumario de la invención

Problema técnico

40 Sin embargo, no puede decirse que una composición de resina de poliéster obtenida mediante la técnica convencional sea aún suficiente en cuanto a la estabilidad térmica y el aspecto exterior.

45 En particular, cuando una resina reside durante un tiempo prolongado en una extrusora como en el moldeo con una extrusora de corriente, se produce un nuevo problema de manera que la resina tiende a experimentar gelificación, degradación del peso molecular, coloración y combustión debido a la descomposición del esqueleto de acetal cíclico debido al calentamiento excesivo y a la multifuncionalización del diol que tiene el esqueleto de acetal cíclico debido al calentamiento excesivo; por tanto, se requiere que la resina tenga una estabilidad térmica adicional tal que la resina se pueda usar en condiciones duras para que los artículos moldeados se produzcan de forma continua a alta temperatura durante un tiempo prolongado.

50 Cuando en una lámina multicapa que comprende una capa formada por una resina de poliéster que comprende un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico y una capa formada por otra resina, las viscosidades y los puntos de fusión de las resinas que constituyen las capas individuales son diferentes entre sí, la temperatura de moldeo se establece frecuentemente a una temperatura superior a la temperatura de moldeo de la resina de poliéster que comprende un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, con el fin de obtener una lámina que tenga un aspecto exterior satisfactorio; en tal caso, no se puede decir que los efectos proporcionados por el uso de un compuesto básico o un compuesto de fósforo sean suficientes, y sigue existiendo un problema tal que tiende a producirse una coloración y una sustancia de tipo gel.

60 La presente invención tiene por objeto proporcionar una composición de resina de poliéster que supere los inconvenientes de las técnicas convencionales, que tenga mayor estabilidad térmica en el momento del procesamiento térmico a alta temperatura durante un tiempo prolongado y que tenga excelente aspecto externo.

Solución al problema

65 Los presentes inventores realizaron un estudio diligente con el fin de resolver los problemas anteriores y, en consecuencia, alcanzaron la presente invención descubriendo que una composición de resina de poliéster que

comprende una resina de poliéster que comprende una unidad diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico y un compuesto de fósforo específico en una cantidad específica (o un compuesto de fósforo específico y un compuesto básico específico en cantidades específicas, respectivamente) tiene mayor estabilidad térmica en el momento del procesamiento del molde a alta temperatura, apenas causa la degradación de la calidad del aspecto exterior y la degradación de la propiedades físicas de los artículos moldeados tales como la descomposición del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, la generación de una sustancia de tipo gel, la degradación del peso molecular y la coloración amarilla, y además, tiene excelente transparencia.

Además, los presentes inventores han alcanzado la presente invención descubriendo que una composición de resina de poliéster, que tiene mayor estabilidad térmica en el momento del procesamiento del molde a alta temperatura, apenas causa la degradación de la calidad del aspecto exterior y las propiedades físicas de los artículos moldeados tales como la descomposición del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, la generación de una sustancia de tipo gel, la degradación del peso molecular y la coloración amarilla, y además, tiene excelente transparencia, se obtiene mezclando un compuesto de fósforo específico en una cantidad específica (o un compuesto de fósforo específico y un compuesto básico específico en cantidades específicas, respectivamente) con la resina de poliéster, después de la finalización de la reacción de polimerización de la resina de poliéster que comprende la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico.

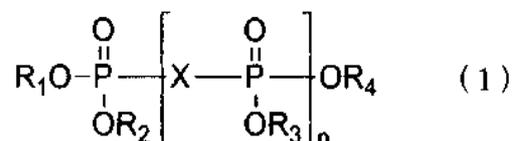
Específicamente, la presente invención es la siguiente.

[1] Una composición de resina de poliéster que comprende:

una resina de poliéster (A) que comprende una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, siendo 1 a 60 % en moles de la unidad de diol una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico; un compuesto de fósforo (B) representado por la siguiente fórmula general (1); y un compuesto básico (C),

en la que, sobre la base de 100 partes en peso de la resina de poliéster (A), el compuesto de fósforo (B) está en una cantidad de 0,005 a 2 partes en peso y el compuesto básico (C) está en una cantidad de 0 a 2 partes en peso:

[Fórmula 1]



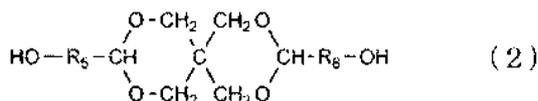
en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo arilo, X representa un grupo divalente procedente de un compuesto dihidroxilado aromático que tiene 6 a 15 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a 5).

[2] La composición de resina de poliéster de acuerdo con [1], en la que el contenido del compuesto básico (C) es de 0,0005 a 2 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la resina de poliéster (A).

[3] La composición de resina de poliéster de acuerdo con [1] o [2], en la que el compuesto básico (C) es una sal de metal alcalino y/o una sal de metal alcalinotérreo.

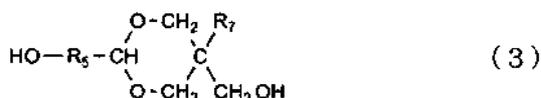
[4] La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de [1] a [3], en la que la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es la unidad de diol procedente de un diol representado por la fórmula general (2):

[Fórmula 2]



(en la que R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático que tiene 6 a 10 átomos de carbono) o la fórmula general (3):

[Fórmula 3]



(en la que R₅ es el mismo que el descrito anteriormente, y R₇ representa un grupo hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático que tiene 6 a 10 átomos de carbono).

[5] La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de [1] a [3], en la que la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es una unidad diol procedente de 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5] undecano o una unidad diol procedente de 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxano.

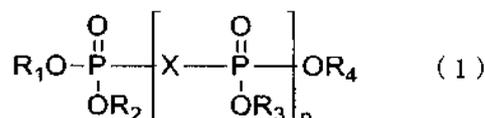
[6] La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de [1] a [5], en la que, de las unidades diol, la unidad de diol distinta de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es la unidad(es) de diol procedente(s) de uno o más dioles seleccionados de entre el grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

[7] La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de [1] a [6], en la que la unidad de ácido dicarboxílico es la unidad(es) de ácido dicarboxílico procedente(s) de uno o más ácidos dicarboxílicos seleccionados de entre el grupo que consiste en ácido tereftálico, ácidos isoftálico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y ácido 2,7-naftalendicarboxílico.

[8] La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de [1] a [7], en la que el punto de fusión del compuesto de fósforo (B) es de 50 °C o más y 150 °C o menos.

[9] Un método para producir una composición de resina de poliéster, que comprende: mezclar una resina de poliéster (A) que comprende una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, siendo 1 a 60 % en moles de la unidad de diol una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, con un compuesto de fósforo (B) representado por la siguiente fórmula general (1) y un compuesto básico (C), en el que, sobre la base de 100 partes en peso de una resina de poliéster (A), una cantidad del compuesto de fósforo (B) es de 0,005 a 2 partes en peso y una cantidad del compuesto base (C) es de 0 a 2 partes en peso:

[Fórmula 4]



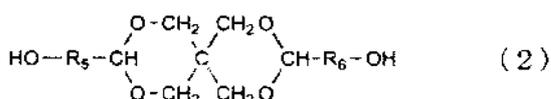
en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo arilo, X representa un grupo divalente procedente de un compuesto dihidroxilado aromático que tiene 6 a 15 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a 5).

[10] El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con [9], en el que la cantidad de mezcla del compuesto básico (C) es de 0,0005 a 2 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la resina de poliéster (A).

[11] El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con [9] o [10], en el que el compuesto básico (C) es una sal de metal alcalino y/o una sal de metal alcalinotérreo.

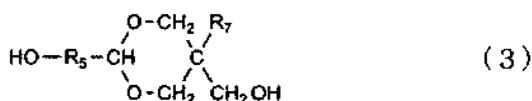
[12] El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de [9] a [11], en el que la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es la unidad de diol procedente de un diol representado por la fórmula general (2):

[Fórmula 5]



(en la que R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático que tiene 6 a 10 átomos de carbono) o la fórmula general (3):

[Fórmula 6]



(en la que R₅ es el mismo que el descrito anteriormente, y R₇ representa un grupo hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático que tiene 6 a 10 átomos de carbono).

[13] El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de [9] a [11], en el que la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es una unidad diol procedente de 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxiethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5] undecano o una unidad diol procedente de 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxiethyl)-1,3-dioxano.

[14] El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de [9] a [13], en el que de las unidades diol, la unidad de diol distinta de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es la(s) unidad(es) de diol procedente(s) de uno o más dioles seleccionados de entre el grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

[15] El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de [9] a [14], en el que la unidad de ácido dicarboxílico es la unidad(es) de ácido dicarboxílico procedente(s) de uno o más ácidos dicarboxílicos seleccionados de entre el grupo que consiste en ácido tereftálico, ácidos isoftálico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y ácido 2,7-naftalendicarboxílico.

[16] El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de [9] a [15], en el que el punto de fusión del compuesto de fósforo (B) es de 50 °C o más y 150 °C o menos.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar una composición de resina de poliéster que tenga mayor estabilidad térmica en el momento del procesamiento térmico a alta temperatura durante un tiempo prolongado, y que tenga excelente aspecto externo.

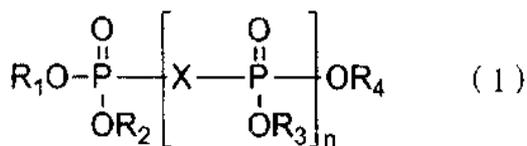
Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo en el presente documento, la realización de la presente invención se describe (en lo sucesivo en este documento, denominada la presente realización). Debe observarse que la presente realización se presenta como una ejemplificación para describir la presente invención, y la presente invención no se limita únicamente a la presente realización.

[Composición de resina de poliéster]

La composición de resina de poliéster de la presente realización incluye 100 partes en peso de una resina de poliéster (A) que comprende: una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, siendo 1 a 60 % en moles de la unidad de diol una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico; un compuesto de fósforo (B) representado por la siguiente fórmula general (1); y un compuesto básico (C), en la que, sobre la base de 100 partes en peso de una resina de poliéster (A), el compuesto de fósforo (B) está en una cantidad de 0,005 a 2 partes en peso y el compuesto básico (C) está en una cantidad de 0 a 2 partes en peso:

[Fórmula 7]



en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo arilo, X representa un grupo divalente procedente de un compuesto dihidroxilado aromático que tiene 6 a 15 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a 5).

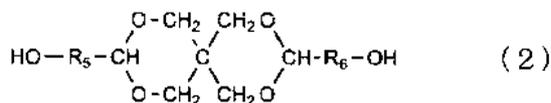
<Resina de poliéster (A)>

La resina de poliéster (A) usada en la presente realización incluye una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, y 1 al 60 % en moles de la unidad de diol es una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico.

En el presente caso, la estructura química de la resina de poliéster se puede determinar mediante un análisis ^1H -RMN como se describe a continuación.

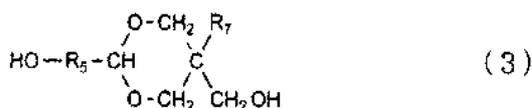
En la presente realización, la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es preferentemente una unidad procedente de un compuesto representado por la fórmula general (2) o (3):

[Fórmula 8]



10

[Fórmula 9]



15

(en las fórmulas (2) y (3), R_5 , R_6 y R_7 representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático que tiene 6 a 10 átomos de carbono).

20

Entre los compuestos representados por las fórmulas generales (2) y (3), desde el punto de vista de las propiedades ópticas, resistencia al calor y propiedades mecánicas, el compuesto particularmente preferente es: 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxiethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5] undecano o 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxiethyl)-1,3-dioxano.

25

En la presente realización, los ejemplos de las unidades de diol distintas de las unidades de diol que tienen un esqueleto de acetal cíclico pueden incluir, sin limitarse particularmente a: dioles alifáticos tales como etilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol; poliéterdioles tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicol; dioles alicíclicos tales como 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-decahidronaftalenodimetanol, 1,3-decahidronaftalenodimetanol, 1,4-decahidronaftalenodimetanol, 1,5-decahidronaftalenodimetanol, 1,6-decahidronaftalenodimetanol, 2,7-decahidronaftalenodimetanol, tetralindimetanol, norbornaenodimetanol, triclodecánodimetanol y pentaciclododecanodimetanol; bisfenoles tales como 4,4'-(1-metiletilideno)bisfenol, metilbisfenol (bisfenol F), 4,4'-ciclohexilideno-bisfenol (bisfenol Z) y 4,4'-sulfonilbisfenol (bisfenol S); aductos de óxido de alquileo de los bisfenoles anteriores; compuestos aromáticos dihidroxilados tales como hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxi-difeniléter y 4,4'-dihidroxi-difenilbenzofenona; y unidades de diol procedentes de los compuestos de diol tales como los aductos de óxido de alquileo de los compuestos dihidroxilados aromáticos anteriores.

35

Desde el punto de vista de los factores como el rendimiento mecánico y la eficiencia económica de la resina de poliéster de la presente realización, la unidad de diol distinta de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es preferentemente etilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol, y de forma particularmente preferente etilenglicol.

40

Las unidades de diol anteriores presentadas como ejemplos se pueden usar cada una solas o en combinaciones de dos o más de las mismas.

45

Ejemplos de la unidad de ácido dicarboxílico de la resina de poliéster (A) usada en la presente realización pueden incluir, sin limitarse particularmente a: unidades de ácido dicarboxílico procedentes de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido norbornanodicarboxílico, ácido triclodecánodicarboxílico y ácido pentaciclododecanodicarboxílico; y unidades de ácido dicarboxílico procedentes de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácidos isoftálico, ácido ftálico, ácido 2-metil-tereftálico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 2,7-naftalendicarboxílico, ácido bifenildicarboxílico y ácido tetralindicarboxílico.

50

55

Desde el punto de vista de los rendimientos mecánicos y la resistencia al calor de la resina de poliéster de la presente realización, la unidad de ácido dicarboxílico es preferentemente las unidades de ácido dicarboxílico procedentes de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácidos isoftálico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y ácido 2,7-naftalendicarboxílico, y es de forma particularmente preferente unidades de ácido dicarboxílico procedentes de ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y ácido isoftálico. Entre estos, desde el punto de vista de la eficiencia

económica, la unidad de ácido dicarboxílico procedente del ácido tereftálico es la más preferente.

Los ácidos dicarboxílicos anteriores presentados como ejemplos se pueden usar cada uno solos o en combinaciones de dos o más de los mismos.

5 La resina de poliéster (A) usada en la presente realización incluye, en las unidades de diol completas, la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en una proporción de 1 a 60 % en moles, preferentemente de 5 a 50 % en moles, y de forma particularmente preferente de 10 a 45 % en moles. Cuando la proporción de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico pertenece al intervalo anterior, la resina de poliéster (A) tiene cristalinidad
10 degradada y mayor temperatura de transición vítrea, y por lo tanto llega a ser una resina que tiene una alta transparencia y una alta resistencia al calor.

15 La viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster (A) usada en la presente realización no está particularmente limitada, pero está preferentemente en el intervalo de 700 a 5000 Pa.s medido a una temperatura de medición de 240 °C y a una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹. Cuando la viscosidad en estado fundido está en el intervalo anterior, la composición de la resina de poliéster tiene además excelente moldeabilidad.

20 El punto de transición vítrea de la resina de poliéster (A) usada en la presente realización no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de la resistencia al calor, es preferentemente de 85 a 150 °C y más preferentemente de 90 a 130 °C. En el presente caso, el punto de transición vítrea de la resina de poliéster (A) se puede medir, tal como se describe a continuación, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

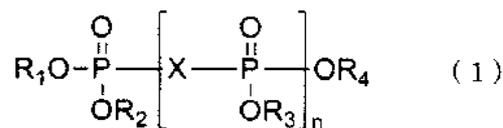
25 El peso molecular promedio en número (Mn) de la resina de poliéster (A) usada en la presente realización no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de la resistencia mecánica, es preferentemente de 8.000 a 30.000 y, más preferentemente, de 10.000 a 25.000. La distribución del peso molecular (Mw/Mn) de la resina de poliéster (A) usada en la presente realización no está particularmente limitada, pero desde el punto de vista de la moldeabilidad, es preferentemente de 2,5 a 12,0 y más preferentemente de 2,5 a 8,0. En el presente caso, se puede medir el peso molecular promedio en número (Mn) y la distribución del peso molecular (Mw/Mn), tal como se describe a continuación, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).
30

35 El contenido de la resina de poliéster (A) en la composición de resina de poliéster de la presente realización no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de la resistencia al calor y la procesabilidad de moldeo, es preferentemente de 50 partes en peso o más y más preferentemente de 60 partes en peso o más, sobre la base de 100 partes en peso de la composición de la resina de poliéster.

<Compuesto de fósforo (B)>

40 El compuesto de fósforo (B) usado en la presente realización está representado por la siguiente fórmula (1). Estos se pueden usar cada uno solos, o se pueden usar dos o más de los mismos simultáneamente.

[Fórmula 10]



45 En la Fórmula (1), R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo arilo. Ejemplos de grupos arilo incluyen, sin limitarse particularmente a: fenilo, cresilo, xilenilo, toliilo, xililo, cumenilo, mesitilo, bencilo, fenetilo, estirilo, cinamilo, benzhidrilo, tritilo, etilfenilo, propilfenilo, butilfenilo, pentilfenilo, hexilfenilo, heptilfenilo, octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, undecilfenilo, dodecilfenilo, fenilfenilo, bencilfenilo, p-cumilfenilo, dinonilfenilo, α-naftilo y β-naftilo. Entre estos, se prefieren fenilo, cresilo, xilenilo, y se prefiere particularmente xilenilo.

50 En la fórmula (1) anterior, X representa un grupo divalente procedente de un compuesto dihidroxilado aromático que tiene 6 a 15 átomos de carbono. Ejemplos del grupo X incluyen, sin limitarse particularmente a: los grupos procedentes de resorcinol, catecol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S y bifenol. Desde el punto de vista de la estabilidad térmica de la composición de resina de poliéster obtenida, entre los grupos anteriores, X es preferentemente los grupos procedentes de resorcinol, hidroquinona y bisfenol A, y de forma particularmente preferente el grupo procedente de resorcinol. En el presente caso, n representa un número entero de 1 a 5, y n es
55 preferentemente 1 a 3 y de forma particularmente preferente 1.

60 Ejemplos específicos del compuesto de fósforo representado por la fórmula (1) pueden incluir: fenilenbis(difenil fosfato), fenilenbis(fenil cresil fosfato), 1,3-fenilenbis(dixilenil fosfato), fenilenbis(dicresil fosfato), bisfenol A bis(difenil fosfato) y bisfenol A bis(dicresil fosfato). Debido a que tiene excelente estabilidad térmica y resistencia a la hidrólisis, que tiene baja volatilidad, que apenas afecta a la transparencia de la resina, que es un polvo y que es fácil de

manejar y que puede particularmente mejorar la resistencia al calor, se prefiere particularmente 1,3-fenilenbis(dixilenil fosfato).

5 En la presente realización, desde el punto de vista de la manipulación en el momento del procesamiento de moldeo, el punto de fusión del compuesto de fósforo (B) es preferentemente de 50 a 150 °C y más preferentemente de 70 a 120 °C. En el presente caso, el punto de fusión se mide con un aparato de medición del punto de fusión.

10 En la presente realización, el contenido del compuesto de fósforo (B) es de 0,005 a 2 partes en masa, preferentemente de 0,01 a 1 partes en peso, más preferentemente de 0,02 a 0,5 partes en peso y lo más preferentemente de 0,02 a 0,1 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la resina de poliéster (A). Cuando el contenido es de 0,005 partes en peso o más, se mejora la estabilidad térmica de la composición de resina de poliéster obtenida, y cuando el contenido es de 2 partes en peso o menos, la transparencia de la resina de poliéster se vuelve satisfactoria.

15 <Compuesto básico (C)>

20 En la presente realización, los ejemplos del compuesto básico (C) pueden incluir, sin limitarse particularmente a: carbonatos, hidróxidos, carboxilatos, óxidos, cloruros y alcóxidos de los metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio; carbonatos, hidróxidos, carboxilatos, óxidos y alcóxidos de los metales alcalinotérreos tales como berilio, magnesio y calcio; y compuestos de amina tales como trimetilamina y trietilamina.

25 Entre estos, se prefieren los carbonatos, los hidróxidos y los carboxilatos de los metales alcalinos, y los carbonatos, los hidróxidos y los carboxilatos de los metales alcalinotérreos, y se prefieren particularmente los carboxilatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos. El uso de los carboxilatos de los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos permite particularmente que se mejore la estabilidad térmica y, además, da como resultado una transparencia particularmente excelente. Ejemplos de carboxilatos de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos incluyen, sin limitarse particularmente a: formiato, acetato, propionato, butirato, isobutirato, caproato, caprilato, laurato, miristato, palmitato, estearato, sorbato y benzoato; Entre estos, se prefieren, acetato, propionato, isobutirato, hexanoato, laurato, miristato, estearato, sorbato y benzoato. Como metales alcalinos y metales alcalinotérreos, se prefieren el sodio, el potasio, el magnesio y el calcio, y se prefiere particularmente el potasio. Entre estos, se prefieren particularmente, el acetato de potasio y el estearato de potasio. Estos se pueden usar cada uno solos, o se pueden usar dos o más de los mismos simultáneamente.

35 En la presente realización, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas y la transparencia, el contenido del compuesto básico (C) es de 0 a 2 partes en peso, preferentemente de 0,0005 a 2 partes en peso, más preferentemente de 0,001 a 1 partes en peso y lo más preferentemente de 0,005 a 0,5 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la resina de poliéster (A).

40 <Otros componentes opcionales>

La composición de resina de poliéster de la presente realización puede incluir otras resinas y diversos aditivos distintos del compuesto de fósforo (B) y el compuesto básico (C) dentro de intervalos que no afecten al objeto.

45 Estas resinas y aditivos pueden añadirse cada uno solos o añadirse en combinaciones de dos o más de los mismos.

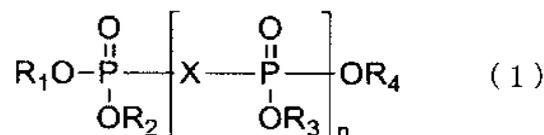
50 Ejemplos de las otras resinas incluyen, sin limitarse particularmente a: resinas de poliéster tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, tereftalato de polietileno modificado con ácido isoftálico, tereftalato de polietileno y poliarilato modificados con 1,4-ciclohexanodimetanol; resina de policarbonato; resinas a base de estireno tales como copolímero de acrilonitrilo-estireno, copolímero de acrilonitrilo-butadienoestireno y poliestireno; resinas de poliolefina tales como polietileno y polipropileno; resina de cloruro de vinilo; resina de poliamida; resina de poliimida; resina de poliéter imida; resina de poliuretano; resina de poli(éter de fenileno); resina acrílica; resina fenólica; y resina epoxi.

55 Ejemplos de los diversos aditivos incluyen, sin limitarse particularmente a: un agente antiestático, un retardador de la llama, un lubricante, un antioxidante, un estabilizador de luz, un absorbente de ultravioleta, un agente de desmoldeo, un colorante y un pigmento, y una carga inorgánica.

[Método para producir la composición de resina de poliéster]

60 El método para producir la composición de resina de poliéster de la presente realización comprende, mezclar la resina de poliéster (A) que comprende una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, siendo 1 a 60 % en moles de la unidad de diol una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, con el compuesto de fósforo (B) representado por la siguiente fórmula general (1) y un compuesto básico (C), en el que, sobre la base de 100 partes en peso de la resina de poliéster (A), la cantidad del compuesto de fósforo (B) es de 0,005 a 2 partes en peso y la cantidad del compuesto base (C) es de 0 a 2 partes en peso:

[Fórmula 11]



5 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo arilo, X representa un grupo divalente procedente de un compuesto dihidroxilado aromático que tiene 6 a 15 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a 5).

10 El método de producción de la presente realización se caracteriza porque después de la finalización de la reacción de polimerización de la resina de poliéster (A), se mezclan el compuesto de fósforo (B) y el compuesto de base (C). En general, se sabe que un compuesto de fósforo desactiva el catalizador de la reacción de policondensación de la resina de poliéster (véase la bibliografía no de patente 1); sin embargo, de acuerdo con el método de producción de la presente realización, después de la finalización de la reacción de polimerización de la resina de poliéster, el compuesto de fósforo se mezcla y, por lo tanto, el compuesto de fósforo no inhibe el progreso de la reacción de polimerización y, por tanto, la adición de la cantidad del compuesto de fósforo puede ser opcionalmente regulada.

15 La resina de poliéster (A), el compuesto de fósforo (B) y el compuesto básico (C) son respectivamente como se describió anteriormente.

20 En la presente realización, el método para mezclar el compuesto de fósforo (B) y el compuesto básico (C) con la resina de poliéster (A) no está particularmente limitado; sin embargo, como tal método, se adopta un método en el que la resina de poliéster (A) se microgranula y luego se mezcla en seco, un método en el que la mezcla mezclada seca se amasa en estado fundido, por ejemplo, con un extrusora, y un método en el que el compuesto de fósforo (B) y el compuesto básico (C) se añaden a la resina de poliéster (A) fundida, por ejemplo, con un extrusora.

25 En la presente realización, el método para mezclar el compuesto de fósforo (B) y el compuesto básico (C) con la resina de poliéster (A) no está particularmente limitado; y hasta ahora se pueden usar aparatos conocidos como el aparato de mezclado; ejemplos de dicho aparato pueden incluir: aparatos de mezclado y amasado tales como un tambor, una mezcladora de alta velocidad, una mezcladora Nauta, una mezcladora de cinta, un rodillo mezclador, un amasador, una mezcladora intensiva, una extrusora de un solo tornillo y una extrusora de doble tornillo. Además, también se pueden usar aparatos de mezcla de líquidos tales como una mezcladora de compuerta, una mezcladora de mariposa, una mezcladora universal, un recipiente de disolución y una mezcladora estática.

35 Como método para moldear usando la composición de resina de poliéster obtenida mediante el método de producción de la presente realización, se pueden usar métodos de moldeo conocidos hasta ahora, sin estar particularmente limitados; ejemplos de dicho método de moldeo pueden incluir moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por calandrado, moldeo por extrusión de espuma, moldeo por extrusión y soplado y moldeo por inyección y soplado.

40 La composición de resina de poliéster de la presente realización tiene excelente estabilidad térmica y, por consiguiente, se puede usar adecuadamente en diversas aplicaciones para producir, por ejemplo, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por extrusión, láminas, artículos moldeados en lámina, películas no estiradas, películas estiradas, botellas de soplado e inyección, botellas de soplado directo y espumas.

45 Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la realización de la presente invención se describe más específicamente con referencia a los Ejemplos, pero el alcance de la presente invención no está limitado por estos Ejemplos.

50 [Materias primas]

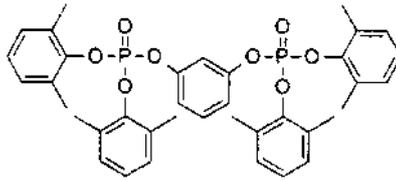
Las materias primas usadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran a continuación.

(1-1) Compuesto de fósforo (1)

55 1,3-fenilenobis(dixilenil fosfato) "PX-200" (nombre comercial, fabricado por Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.)

Fórmula estructural química:

[Fórmula 12]



Peso molecular: 686, punto de fusión: 95 °C, contenido de fósforo: 9,0 %

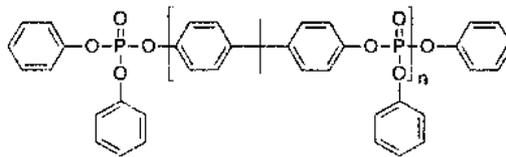
5

(1-2) Compuesto de fósforo (2)

Bisfenol A bis(difenilfosfato) "FP-600" (nombre comercial, fabricado por Adeka Corp.)

10 Fórmula estructural química:

[Fórmula 13]



15 Peso molecular: 692 (componente principal), contenido de fósforo: 8,9 %

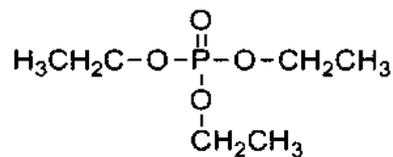
(1-3) Compuesto de fósforo (3)

Trietil fosfato (fabricado por Junsei Chemical Co., Ltd.)

20

Fórmula estructural química:

[Fórmula 14]



25

Peso molecular: 182, contenido de fósforo: 17,0 %

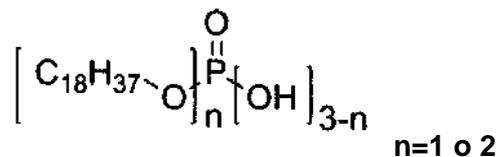
(1-4) Compuesto de fósforo (4)

30 Mezcla de fosfato de ácido monostearílico y fosfato ácido de diestearilo, "AX-71" (nombre comercial, fabricado por Adeka Corp).

Fórmula estructural química:

35

[Fórmula 15]



Peso molecular: aproximadamente 490, punto de fusión: 68 a 75 °C, contenido de fósforo: aproximadamente 6,3 %

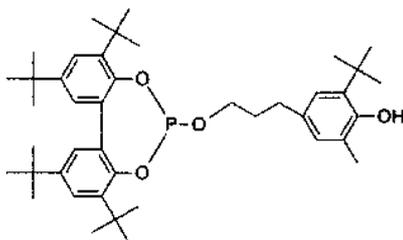
40 (1-5) Compuesto de fósforo (5)

6-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metil) propoxi]2,4,8,10-tetra-t-butildibenz[d, f] [1,3,2]-dioxafosfepin "GP" (nombre comercial,

fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

Fórmula estructural química:

5 [Fórmula 16]



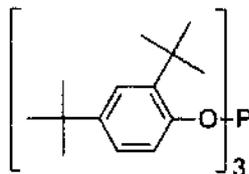
Peso molecular: 661, punto de fusión: 115 °C, contenido de fósforo: 4,7 %

10 (1-6) Compuesto de fósforo (6)

Tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito "IRGAFOS 168" (nombre comercial, fabricado por Ciba · Japan KK)

Fórmula estructural química:

15 [Fórmula 17]



Peso molecular: 647, punto de fusión: 183 a 186 °C, contenido de fósforo: 4,8 %

20 (2-1) Compuesto básico (1)

Acetato de potasio (fabricado por Junsei Chemical Co., Ltd)

25 (2-2) Compuesto básico (2)

Estearato de potasio (fabricado por Junsei Chemical Co., Ltd)

[Métodos de medición]

30 Las propiedades químicas y físicas de las resinas de poliéster (A-1) y (A-2) descritas a continuación se midieron mediante el siguiente método.

35 (1) Proporción de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico

La proporción de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en la resina de poliéster se obtiene de la relación de área máxima por la medición de ¹H-RMN usando una muestra preparada disolviendo 20 mg de la resina de poliéster en 1 g de deuteriocloroformo. Como aparato de medición, se usó el JNM-AL400 (nombre comercial) fabricado por JEOL Ltd., y la medición se realizó a 400 MHz.

40 (2) Temperatura de transición vítrea

45 La temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster se midió con el DSC/TA-50WS fabricado por Shimadzu Corp., usando aproximadamente 10 mg de una muestra colocada en un recipiente sin sellar de aluminio, en un flujo de gas nitrógeno (30 ml/min), a una velocidad de aumento de temperatura de 20 °C/min; la temperatura a la cual la curva DSC cambió por la mitad de la diferencia entre las líneas base de la curva DSC antes y después de la transición se tomó como la temperatura de transición vítrea.

(3) Peso molecular (peso molecular promedio en número M_n , peso molecular medio en peso M_w , distribución de peso molecular (M_w/M_n))

5 En 20 g de cloroformo, se disolvieron 2 mg de la resina de poliéster para preparar una muestra; la muestra se sometió a una medición basada en la cromatografía de permeación en gel (GPC); los resultados de la medición se
 10 calibraron con relación a los patrones de poliestireno para obtener los valores de M_n y M_w . En el aparato GPC usado, al TOSOH 8020 fabricado por Tosoh Corp., se conectaron dos columnas GMHHR-L y una columna TSK G5000HR fabricadas por Tosoh Corp., y la medición se realizó a una temperatura de columna ajustada a 40 °C. Como eluyente, se usó cloroformo a una velocidad de flujo de 1,0 ml/min, y la medición se realizó con un detector de UV.

(4) Viscosidad en estado fundido

15 Como aparato de medición, se usó el Capirograph 1C fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., y la medición se realizó en las siguientes condiciones.

Temperatura: 240 °C, tiempo de precalentamiento: 1 min, diámetro de la boquilla: 1 mm, longitud de la boquilla: 10 mm, velocidad de cizalla: 100 (1/s).

20 [Métodos de evaluación]

Las composiciones de resina de poliéster se evaluaron sobre la base de los siguientes métodos.

(1) Tasa de gelificación

25 El microgránulo de composición de resina de poliéster se selló en un recipiente SUS, se calentó a 290 °C durante 15 horas, 18 horas y 20 horas para preparar muestras calentadas, y luego las muestras calentadas se disolvieron en cloroformo y las sustancias insolubles se filtraron por succión. Los filtros se secaron al vacío hasta un peso constante, y las relaciones de los pesos constantes de las sustancias insolubles secas a la cantidad de microgránulo
 30 inicial se obtuvieron como las tasas de gelificación. Los casos en los que las tasas de gelificación fueron menores de 1 %, 1 % o más y menos del 10 %, y más del 10 %, se marcaron con ○, Δ y ✕, respectivamente.

(2) Tasa de disminución de M_n

35 El microgránulo de composición de resina de poliéster se selló en un recipiente SUS, se calentó a 290 °C durante 15 horas, 18 horas y 20 horas para preparar muestras calentadas. En 20 g de cloroformo, se disolvieron 2 mg de cada una de las resinas antes del calentamiento y las muestras de resina calentadas anteriores; las soluciones de cloroformo resultantes se sometieron a una medición basada en la cromatografía de permeación en gel (GPC), y los
 40 resultados de medición se calibraron con relación a los patrones de poliestireno para obtener los valores de M_n . En el aparato GPC usado, al TOSOH 8020 (nombre comercial) fabricado por Tosoh Corp., se conectaron dos columnas GMHHR-L y una columna TSK G5000HR fabricadas por Tosoh Corp., y la medición se realizó a una temperatura de columna ajustada a 40 °C. Como eluyente, se usó cloroformo a una velocidad de flujo de 1,0 ml/min, y la medición se realizó con un detector de UV. Se obtuvo la tasa de disminución del M_n después del calentamiento al M_n antes del calentamiento. Los casos en los que las tasas de disminución de M_n fueron menores de 80 %, 80 % o más y
 45 menos del 85 %, y 85 % o más se marcaron con ○, Δ y ✕, respectivamente.

(3) Grado de descomposición térmica

50 Se aumentó la temperatura de una muestra de gránulos de 10 mg de 40 °C a 500 °C, usando el DTG-50 (nombre comercial) fabricado por Shimadzu Corp., a un caudal de nitrógeno de 50 ml/min, a un aumento de velocidad de la temperatura de 10 °C/min, y se determinó la temperatura a la que la tasa de disminución de peso alcanzó el 10 % del peso inicial. Los casos en los que los valores de temperatura anteriores fueron 405 °C o más, inferiores a 405 °C y 395 °C o más, e inferiores a 395 °C se marcaron con ○, Δ y ✕, respectivamente.

55 [Producción de las resinas de poliéster (A-1) y (A-2)]

En cada una de las producciones de la resina de poliéster (A-1) y la producción de la resina de poliéster (A-2), en un aparato de producción de resina de poliéster de 150 litros equipado con una columna de rectificación de torre empacquetada, un condensador parcial, un condensador total, una trampa fría, un agitador, un dispositivo de sobrecalentamiento y un tubo de introducción de nitrógeno, se colocaron ácido tereftálico (PTA) y etilenglicol (EG) cada uno en la cantidad presentada en la Tabla 1, y la reacción de esterificación se realizó de acuerdo con un método convencional. Al éster obtenido, se añadieron etilenglicol para la despolimerización (EG para la despolimerización) y dióxido de germanio (GeO_2) en las cantidades que se presentan en la Tabla 1, respectivamente, y la despolimerización se realizó a 225 °C, en un flujo de nitrógeno. La reacción se realizó durante
 60 3 horas mientras el agua producida se retiraba por destilación, y luego el etilenglicol se retiró por destilación a 215 °C
 65

5 y 13,3 kPa. Al éster obtenido, se añadieron respectivamente titanato de tetra-n-butilo (TBT), acetato de potasio (AcOK), fosfato de trietilo (TEP) y 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5]undecano (SPG) en las cantidades presentadas en la Tabla 1, y la reacción se realizó a 225 °C y 13,3 kPa durante 3 horas. Se aumentó la temperatura del éster obtenido y se redujo su presión, y finalmente, se realizó una reacción de policondensación a 270 °C, bajo un alto vacío (300 Pa o menos), y la reacción se terminó cuando la viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster obtenida alcanzó el valor predeterminado; por tanto, se obtuvo cada una de las resinas de poliéster (A-1) y (A-2).

[Tabla 1]

	Resina de poliéster (A-1)	Resina de poliéster (A-2)
Componentes mezclados en el momento de la polimerización		
Componente de ácido dicarboxílico (g)		
PTA	37634	33093
Componente diol (g)		
SPG	21375	27891
EG	15888	13971
EG para la despolimerización	15045	13229
Compuesto de germanio (g)		
GeO ₂	5,9	5,2
Compuesto de titanio (g)		
TBT	3,9	3,4
Compuesto básico (g)		
AcOK	4,4	3,9
Compuesto de fósforo (g)		
TEP	20,6	18,1
Resultados de la evaluación de la resina de poliéster		
Proporción de la unidad de diol que tiene esqueleto de acetal cíclico (% en moles)	30	45
Punto de transición vítrea (°C)	101	110
Peso molecular promedio en número Mn (en unidad de 10.000)	1,51	1,5
Distribución del peso molecular (Mw/Mn)	3,9	3,6
Viscosidad en estado fundido (Pa·s)	1600	2100

10

[Ejemplos 1 a 7 y Ejemplos comparativos 1 a 5]

15

En cada uno de los Ejemplos 1 a 7 y los Ejemplos comparativos 1 a 5, la resina de poliéster (A), el compuesto de fósforo (B) y el compuesto básico (C) se mezclaron en seco con un tambor en las proporciones que se muestran en una de las Tablas 2 a 5, y la mezcla resultante se amasó en estado fundido con una extrusora de doble tornillo (TEM37BS fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.), para producir una composición de resina de poliéster tipo microgránulo. Las condiciones de amasado en estado fundido fueron tales que la temperatura del cilindro se ajustó en 210 a 240 °C, la temperatura del troquel se ajustó a 240 °C, y el número de rotación del tornillo se ajustó a 100 rpm.

20

Las composiciones de resina de poliéster obtenidas se evaluaron sobre la base de los métodos anteriores. Los resultados de la evaluación así obtenidos se muestran en las Tablas 2 a 5.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Composición de resina de poliéster (A)			
Poliéster (A-1), partes en peso	100	-	100
Poliéster (A-2), partes en peso	-	100	-

ES 2 685 949 T3

Compuesto de fósforo (B)				
Compuesto de fósforo (1), partes en peso		0,2	0,2	0,2
Compuesto de fósforo (2), partes en peso		-	-	-
Compuesto básico (C)				
Compuesto básico (1), partes en peso		0,15	0,01	-
Compuesto básico (2), partes en peso		-	-	0,5
Resultados de evaluación	Tiempo de calentamiento (h)			
Tasa de gelificación (%)	15	○	○	○
	18	○	○	○
	20	○	○	○
Tasa de disminución de Mn (%)	15	○	○	○
	18	○	○	○
	20	○	○	○
Grado de descomposición térmica		○	○	○

[Tabla 3]

		Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Composición de resina de poliéster (A)				
Poliéster (A-1), partes en peso		100	-	100
Poliéster (A-2), partes en peso		-	100	-
Compuesto de fósforo (B)				
Compuesto de fósforo (1), partes en peso		0,05	-	-
Compuesto de fósforo (2), partes en peso		-	0,2	0,2
Compuesto básico (C)				
Compuesto básico (1), partes en peso		0,15	0,01	-
Compuesto básico (2), partes en peso		-	-	0,02
Resultados de evaluación	Tiempo de calentamiento (h)			
Tasa de gelificación (%)	15	○	○	○
	18	○	Δ	Δ
	20	○	×	×
Tasa de disminución de Mn (%)	15	○	○	○
	18	○	Δ	Δ
	20	○	×	×
Grado de descomposición térmica		○	○	○

[Tabla 4]

	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Composición de resina de poliéster (A)			
Poliéster (A-1), partes en peso	-	100	-
Poliéster (A-2), partes en peso	100	-	100

ES 2 685 949 T3

Compuesto de fósforo (B)				
Compuesto de fósforo (1), partes en peso	0,2	-	-	-
Compuesto de fósforo (2), partes en peso	-	-	-	-
Compuesto de fósforo (3), partes en peso	-	-	-	-
Compuesto de fósforo (4), partes en peso	-	-	-	0,3
Compuesto de fósforo (5), partes en peso	-	-	-	-
Compuesto de fósforo (6), partes en peso	-	-	-	-
Compuesto básico (C)				
Compuesto básico (1), partes en peso	-	-	-	-
Compuesto básico (2), partes en peso	-	-	-	-
Resultados de evaluación		Tiempo de calentamiento (h)		
Tasa de gelificación (%)	15	○	Δ	×
	18	×	×	×
	20	×	×	×
Tasa de disminución de Mn (%)	15	○	Δ	×
	18	×	×	×
	20	×	×	×
Grado de descomposición térmica		Δ	×	×

[Tabla 5]

		Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Composición de resina de poliéster (A)				
Poliéster (A-1), partes en peso	100	-	-	-
Poliéster (A-2), partes en peso	-	100	100	100
Compuesto de fósforo (B)				
Compuesto de fósforo (1), partes en peso	-	-	-	-
Compuesto de fósforo (2), partes en peso	-	-	-	-
Compuesto de fósforo (3), partes en peso	0,07	-	-	-
Compuesto de fósforo (4), partes en peso	-	-	-	-
Compuesto de fósforo (5), partes en peso	-	0,4	-	-
Compuesto de fósforo (6), partes en peso	-	-	-	0,4
Compuesto básico (C)				
Compuesto básico (1), partes en peso	0,15	0,15	0,15	0,15
Compuesto básico (2), partes en peso	-	-	-	-
Resultados de evaluación		Tiempo de calentamiento (h)		
Tasa de gelificación (%)	15	Δ	○	○
	18	×	×	×
	20	×	×	×
Tasa de disminución de Mn (%)	15	○	Δ	Δ

	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
18	×	×	×
20	×	×	×
Grado de descomposición térmica	Δ	Δ	Δ

Debe observarse que la presente solicitud reivindica la prioridad basada en la Solicitud de Patente Japonesa n.º 2011-187016 presentada el 30 de agosto de 2011 con la Oficina de Patentes de Japón, cuyos contenidos se incorporan en el presente documento como referencia.

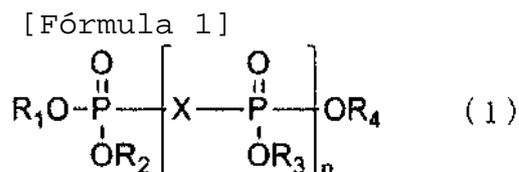
- 5 **Aplicabilidad industrial**
- 10 La resina de poliéster (A) es amorfa y tiene una alta temperatura de transición vítrea, y tiene excelente moldeabilidad, resistencia al calor, estabilidad térmica y, además, transparencia, y por lo tanto la composición de resina de poliéster de la presente invención se puede usar ampliamente, por ejemplo, en forma de recipientes tales como botellas, artículos moldeados por inyección, espumas y materiales de embalaje tales como películas y láminas, en diversos campos tales como campos de dispositivos eléctricos/electrónicos y aparatos tales como equipos OA, equipos de información/comunicación y aparatos electrodomésticos y campos de vehículos, alimentos y arquitectura.
- 15 La composición de resina de poliéster de la presente invención apenas experimenta, por ejemplo, la generación de una sustancia de tipo gel, la degradación de peso molecular y la coloración amarilla en el momento del procesamiento térmico a alta temperatura durante un tiempo prolongado, y por lo tanto permite la producción continua de larga duración de un artículo moldeado previsto sin afectar la velocidad de producción en el momento del moldeo.
- 20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de poliéster que comprende:

- 5 una resina de poliéster (A), que comprende una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, siendo del 1 al 60 % en moles de la unidad de diol una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico;
 un compuesto de fósforo (B), representado por la siguiente fórmula general (1); y
 un compuesto básico (C),

10 en donde, sobre la base de 100 partes en peso de la resina de poliéster (A), el compuesto de fósforo (B) está en una cantidad de 0,005 a 2 partes en peso y el compuesto básico (C) está en una cantidad de 0 a 2 partes en peso:

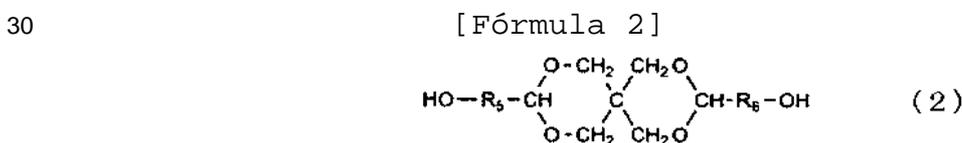


15 (en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo arilo, X representa un grupo divalente, procedente de un compuesto dihidroxilado aromático, que tiene 6 a 15 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a 5).

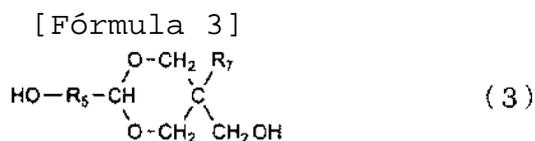
20 2. La composición de resina de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido del compuesto básico (C) es de 0,0005 a 2 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la resina de poliéster (A).

25 3. La composición de resina de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el compuesto básico (C) es una sal de metal alcalino y/o una sal de metal alcalinotérreo.

4. La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la unidad de diol, que tiene un esqueleto de acetal cíclico, es la unidad de diol procedente de un diol representado por la fórmula general (2):



35 (en la que R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático que tiene 6 a 10 átomos de carbono) o la fórmula general (3):



40 (en la que R₅ es el mismo que el descrito anteriormente, y R₇ representa un grupo hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono).

45 5. La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la unidad de diol, que tiene un esqueleto de acetal cíclico, es una unidad diol procedente de 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5] undecano o una unidad diol procedente de 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietyl)-1,3-dioxano.

50 6. La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde, de las unidades diol, la unidad de diol distinta de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es la(s) unidad(es) de diol procedente(s) de uno o más dioles seleccionados de entre el grupo que consiste en etilenglicol,

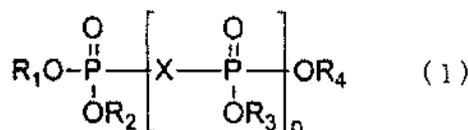
dietilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

7. La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la unidad de ácido dicarboxílico es la(s) unidad(es) de ácido dicarboxílico procedente(s) de uno o más ácidos dicarboxílicos seleccionados de entre el grupo que consiste en ácido tereftálico, ácidos isoftálico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y ácido 2,7-naftalendicarboxílico.

8. La composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el punto de fusión del compuesto de fósforo (B) es de 50 °C o más y de 150 °C o menos.

9. Un método para producir una composición de resina de poliéster, que comprende: mezclar una resina de poliéster (A), que comprende una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, siendo del 1 al 60 % en moles de la unidad de diol una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, con un compuesto de fósforo (B), representado por la siguiente fórmula general (1), y un compuesto básico (C), en donde, sobre la base de 100 partes en peso de la resina de poliéster (A), una cantidad del compuesto de fósforo (B) es de 0,005 a 2 partes en peso y una cantidad del compuesto básico (C) es de 0 a 2 partes en peso:

[Fórmula 4]



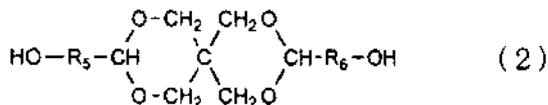
(en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo arilo, X representa un grupo divalente procedente de un compuesto dihidroxilado aromático, que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a 5).

10. El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la cantidad de mezcla del compuesto básico (C) es de 0,0005 a 2 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la resina de poliéster (A).

11. El método para producir una composición de resina de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, en donde el compuesto básico (C) es una sal de metal alcalino y/o una sal de metal alcalinotérreo.

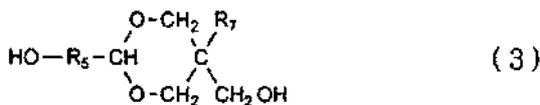
12. El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es la unidad de diol procedente de un diol representado por la fórmula general (2):

[Fórmula 5]



(en la que R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono) o la fórmula general (3):

[Fórmula 6]



(en la que R₅ es el mismo que el descrito anteriormente, y R₇ representa un grupo hidrocarburo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono).

13. El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es una unidad diol procedente de 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5] undecano o una unidad diol procedente de 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxano.

5 14. El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde, de las unidades diol, la unidad de diol distinta de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es la(s) unidad(es) de diol procedente(s) de uno o más dioles seleccionados de entre el grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

10 15. El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en donde la unidad de ácido dicarboxílico es la(s) unidad(es) de ácido dicarboxílico procedente(s) de uno o más ácidos dicarboxílicos seleccionados de entre el grupo que consiste en ácido tereftálico, ácidos isoftálico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y
15 ácido 2,7-naftalendicarboxílico.

16. El método para producir la composición de resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en donde el punto de fusión del compuesto de fósforo (B) es de 50 °C o más y de 150 °C o menos.