

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 696 174**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/183** (2006.01)

**C08G 63/83** (2006.01)

**C08L 67/03** (2006.01)

**C08K 5/49** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2013 PCT/KR2013/004453**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13183874**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2013 E 13799976 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2857432**

54 Título: **Resina de poliéster y procedimiento para fabricar la misma**

30 Prioridad:

**05.06.2012 KR 20120060453**

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

**14.01.2019**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)  
Sampyeong-dong, 310 Pangyo-ro Bundang-gu  
Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-400, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, JI-HYUN y  
LEE, YOO JIN**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 696 174 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

Resina de poliéster y procedimiento para fabricar la misma.

### 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una resina de poliéster y a un procedimiento para prepararla. Más particularmente, la presente invención se refiere a una resina de poliéster que presenta unas propiedades físicas excelentes tales como resistencia elevada al calor, a sustancias químicas, a impacto, y presenta unas excelentes propiedades de aspecto, transparencia elevada, y características de moldeo superiores, y a un procedimiento para preparar la resina de poliéster.

### Antecedentes de la técnica

15 En general, las resinas de poliéster se preparan haciendo reaccionar ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos con compuestos de diol. Las resinas de poliéster presentan unas propiedades físicas y químicas excelentes, son muy solubles en disolventes generales, son muy flexibles, presentan una buena adhesión a un amplio intervalo de materiales, y buena capacidad para trabajar el revestimiento, etc. Debido a estas ventajas, las resinas de poliéster se usan en diversas aplicaciones, tales como para fibras, películas, y adhesivos.

20 Sin embargo, las resinas de poliéster previamente conocidas tienen una mala resistencia a sustancias químicas, por ejemplo a tensioactivos a los que los seres humanos se exponen frecuentemente en la vida práctica, tienen colores y propiedades de aspecto que son inadecuados para uso en aplicaciones particulares, y tienen una resistencia al impacto insuficiente. Se han hecho intentos por resolver tales problemas de los poliésteres a través de muchos procedimientos, por ejemplo procedimientos que incluyen añadir diversos materiales de partida, monómeros, o aditivos en el transcurso de la síntesis, o procedimientos que incluyen el mezclamiento con otras resinas. Particularmente, las fibras sintéticas o productos de resina sintética previos obtenidos a partir de poliésteres tienden a amarillear en el aspecto. En intentos por ocultar o contrarrestar tales propiedades del aspecto, generalmente se han usado procedimientos asociados con el uso de aditivos tales como colorantes basados en cobalto.

30 Es conocido que en la síntesis de una resina de poliéster, el grado de polimerización de la resina de poliéster final, o las proporciones de materiales de partida presentes en la cadena principal de la resina, varían dependiendo de la reactividad de los materiales de partida durante la esterificación o transesterificación, y dependiendo del grado de vaporización de los materiales de partida durante la policondensación. Particularmente, cuando se pretende sintetizar una resina de poliéster usando un alcohol secundario o terciario como un componente de diol, se requiere un tiempo de reacción suficientemente prolongado, o se obtiene un rendimiento de la reacción muy bajo.

35 En años recientes se ha conocido un procedimiento para sintetizar una resina de poliéster usando un alcohol tal como 1,4-ciclohexanodimetanol o isosorbida como agente reaccionante. Sin embargo, según este procedimiento, el uso del alcohol secundario hace difícil lograr un rendimiento de la reacción elevado y un grado notablemente mejorado de la polimerización de la resina. Esto es, cuando se usa isosorbida con el fin de incrementar las propiedades físicas (por ejemplo, resistencia al calor) de la resina, se provoca un grado bajo de polimerización, o queda una cantidad excesivamente grande de los materiales de partida sin que participen en la reacción. Como resultado, la resina de poliéster final puede tener problemas de baja resistencia al impacto o durabilidad, y propiedades de aspecto muy pobres.

45 Además, algunas resinas de poliéster ya conocidas no pierden sustancialmente su viscosidad durante la extrusión en caliente, haciendo difícil moldearlas en productos finales con un grosor uniforme, o fabricar productos de volúmenes elevados o grandes áreas.

50 El documento WO2011031112 (A2) describe una resina de poliéster copolimerizada con isosorbida y 1,4-ciclohexanodimetanol, y que tiene una resistencia al impacto mejorada, y un procedimiento para prepararla.

55 De este modo, existe la necesidad de desarrollar un procedimiento para preparar una resina de poliéster con propiedades físicas mejoradas, excelentes propiedades de aspecto, y buena moldeabilidad en un producto final, mediante el cual se pueda incrementar la eficiencia de la reacción de polimerización y la tasa residual de materiales de partida en el producto final.

### Descripción detallada de la invención

#### 60 Objetivos técnicos

65 Es un objetivo de la presente invención proporcionar una resina de poliéster que presenta unas propiedades físicas excelentes tales como resistencia elevada al calor, a sustancias químicas, y al impacto, y presenta unas excelentes propiedades de aspecto, transparencia elevada, y características de moldeo superiores.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar una resina de poliéster con propiedades físicas mejoradas y excelentes propiedades de aspecto, mediante el cual se puede incrementar la eficiencia de la reacción de polimerización y la tasa residual de materiales de partida en el producto final.

## 5 Soluciones técnicas

10 Se proporciona una resina de poliéster que incluye: fracciones de componentes de ácido dicarboxílico, incluyendo ácido tereftálico; y fracciones de componentes de diol, incluyendo 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto de otros compuestos de diol, en el que la resina de poliéster tiene una viscosidad intrínseca de 0,5 a 1,0 dl/g, la resina de poliéster contiene 1 a 100 ppm de un catalizador basado en cinc, en términos del contenido de átomo metálico central, basado en la cantidad total de la resina, y 10 ppm a 300 ppm de un estabilizador basado en fósforo,

15 y una viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster, medida a una temperatura de 280°C y a una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s, es por lo menos 50% menor que la medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s.

20 También se proporciona un procedimiento para preparar la resina de poliéster, que incluye: esterificar componentes de diol que incluyen 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto de otros compuestos de diol, con componentes de ácido dicarboxílico que incluyen ácido tereftálico, en presencia de un catalizador de la reacción de esterificación que incluye un compuesto de cinc; añadir un estabilizador basado en fósforo a la mezcla de reacción de esterificación en el momento cuando el grado de esterificación alcance por lo menos 80%; y someter el producto de la reacción de esterificación a policondensación, en el que la cantidad de los componentes de diol o componentes de ácido dicarboxílico que quedan sin reaccionar sin participar en la reacción de esterificación es menor que 20%,

25 la resina de poliéster presenta una viscosidad intrínseca de 0,5 a 1,0 dl/g, y

30 la viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster, medida a una temperatura de 280°C y a una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s, es por lo menos 50% menor que la medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s.

35 A continuación se describen con mayor detalle una resina de poliéster y un procedimiento para preparar la resina de poliéster según formas de realización específicas de la invención.

40 Según una forma de realización de la invención, una resina de poliéster puede incluir: fracciones de componente de ácido dicarboxílico que incluyen ácido tereftálico; y fracciones de componentes de diol que incluyen 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto de otros compuestos de diol, en el que la resina de poliéster tiene una viscosidad intrínseca de 0,5 a 1,0 dl/g, la resina de poliéster contiene 1 a 100 ppm de un catalizador basado en cinc, en términos del contenido de átomo metálico central, basado en la cantidad total de la resina, y 10 ppm a 300 ppm de un estabilizador basado en fósforo,

45 y una viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster, medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s, es por lo menos 50% menor que la medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s.

50 En el contexto de la presente invención se realiza la investigación en la síntesis de un poliéster con propiedades físicas mejoradas, y como resultado encontraron, a través de experimentación, que cuando se usa un catalizador que incluye un compuesto de cinc para una reacción de esterificación, se añade un estabilizador basado en fósforo a la disolución de la reacción al final de la reacción de esterificación, por ejemplo en el momento cuando el grado de esterificación alcanza por lo menos 80%, y el producto de la reacción de esterificación resultante se somete a policondensación, que se describirá en el siguiente procedimiento de preparación, se puede proporcionar una resina de poliéster que exhibe excelentes propiedades físicas, tales como resistencia elevada al calor, a sustancias químicas, y a impacto, y tiene excelentes propiedades de aspecto, transparencia elevada, y características de moldeo superiores. La presente invención se ha logrado en base a este hallazgo.

60 Como se conoce previamente, la isosorbida es un alcohol secundario con baja reactividad. Las resinas de poliéster preparadas usando isosorbida tienen propiedades físicas mejoradas, tales como buena resistencia al calor, pero un exceso de isosorbida queda sin reaccionar sin participar en una reacción de esterificación, y los productos de la resina de poliéster finales son difíciles de comercializar debido a sus propiedades físicas insuficientes.

65 En contraste, la resina de poliéster según la forma de realización de la invención se sintetiza mediante el siguiente procedimiento de preparación específico, e incluye una cantidad controlable de isosorbida. Particularmente, la resina de poliéster que incluye una cantidad relativamente grande de isosorbida puede asegurar propiedades físicas, haciendo a la resina de poliéster aplicable a productos comerciales.

Durante el transcurso de la síntesis de la resina de poliéster, una cantidad relativamente pequeña de los materiales de partida quedan sin reaccionar sin participar en la reacción, y los materiales de partida reaccionan con elevada eficiencia y un alto grado de polimerización. De este modo, la resina de poliéster puede tener una viscosidad intrínseca de 0,5 a 1,0 dl/g.

Particularmente, la resina de poliéster puede tener una menor viscosidad en estado fundido con el moldeo por extrusión que las resinas de poliéster previamente conocidas, debido a sus características estructurales moleculares, junto con una elevada resistencia al calor. Esto puede potenciar la procesabilidad y moldeabilidad relativamente elevadas de la resina de poliéster.

Específicamente, la viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster, medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s, puede ser por lo menos 50% menor que la medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s. Esto es, la viscosidad de la masa fundida del poliéster con el moldeo por extrusión en caliente se puede reducir hasta un nivel suficiente para el moldeo.

El poliéster puede tener una viscosidad en estado fundido de 480 Pa·s a 600 Pa·s a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s, y una viscosidad en estado fundido de 200 Pa·s a 280 Pa·s a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s.

Como se describe anteriormente, la resina de poliéster tiene características de baja viscosidad en estado fundido al moldearla por extrusión en caliente, pero tiene una viscosidad en estado fundido por encima de un nivel predeterminado, por ejemplo 500 Pa·s a 600 Pa·s, cuando no se le aplica ninguna fuerza de cizallamiento antes o después de la extrusión, es decir, a una velocidad de cizallamiento de 0 rad/s. Las características de la viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster pueden permitir que un artículo moldeado final tras el moldeo por extrusión tenga un grosor más uniforme y una estabilidad dimensional mejorada, y facilitan la aplicación de la resina de poliéster a la fabricación de un artículo moldeado de gran volumen o de gran área.

La viscosidad en estado fundido significa la viscosidad de un producto descargado desde una pieza de descarga a una temperatura predeterminada durante el procesamiento de una resina polimérica. La viscosidad en estado fundido del producto, que depende de la temperatura, de la velocidad de cizallamiento, y del esfuerzo de cizallamiento, se puede calcular midiendo el esfuerzo y la velocidad de cizallamiento del producto de la polimerización en la región de temperaturas en la que se descarga el producto, y sustituyendo los valores medidos en la siguiente ecuación 1.

[Ecuación 1]

$$\eta = \sigma/\dot{\gamma}$$

Aquí,  $\eta$  es la viscosidad en estado fundido,  $\sigma$  es el esfuerzo de cizallamiento, y  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizallamiento.

La resina de poliéster incluye: fracciones de componentes de ácido dicarboxílico que incluyen ácido tereftálico; y fracciones de componentes de diol que incluyen isosorbida, un ciclohexanodimetanol, y el resto de otros compuestos de diol.

Como se usa en la presente memoria, el término “fracción” se refiere a un cierto segmento o unidad que está incluida en un producto y deriva de un compuesto específico cuando el compuesto específico participa en una reacción química para formar el producto. Por ejemplo, las fracciones de los componentes de ácido dicarboxílico y las fracciones de los componentes de diol se refieren a segmentos derivados de los componentes de ácido dicarboxílico y segmentos derivados de los componentes de diol en el poliéster formado mediante una reacción de esterificación o de policondensación, respectivamente.

La expresión “componentes de ácido dicarboxílico” pretende incluir ácidos dicarboxílicos tales como ácido tereftálico, sus ésteres alquílicos (incluyendo ésteres de alquilo inferior de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tales como ésteres monometílico, monoetílico, dimetílico, dietílico, o dibutílico), y/o sus anhídridos de ácido. Los ácidos dicarboxílicos pueden reaccionar con los componentes de diol para formar fracciones de ácido dicarboxílico tales como fracciones tereftaloílo.

El uso de ácido tereftálico como uno de los componentes de ácido dicarboxílico en la síntesis del poliéster puede contribuir a mejoras en las propiedades físicas, tales como resistencia al calor, resistencia química, o resistencia a la intemperie (por ejemplo, prevención de la reducción del peso molecular o amarillamiento provocado por UV) de la resina de poliéster.

Los componentes de ácido dicarboxílico pueden incluir además componentes de ácido dicarboxílico aromático, componentes de ácido dicarboxílico alifático, o sus mezclas, como otros componentes de ácido dicarboxílico. La expresión “otros componentes de ácido dicarboxílico” significa componentes de ácido dicarboxílico distintos de ácido tereftálico.

Los componentes de ácido dicarboxílico aromático pueden ser ácidos dicarboxílicos aromáticos de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>, o sus mezclas. Los ejemplos específicos de los componentes de ácido dicarboxílico aromático incluyen, pero no se limitan a, ácido isoftálico, ácidos naftalenodicarboxílicos tales como ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácidos difenildicarboxílicos, ácido 4,4'-estilbenodicarboxílico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, y ácido 2,5-tiofenodicarboxílico.

Los componentes de ácido dicarboxílico alifático pueden ser componentes de ácido dicarboxílico alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, o sus mezclas. Los ejemplos específicos de los ácidos dicarboxílicos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, ácidos ciclohexanodicarboxílicos tales como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, y componentes de ácido dicarboxílico alifático lineal, ramificado, o cíclico, tales como ácido ftálico, ácido sebácico, ácido succínico, ácido isodecilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adipico, ácido glutárico, y ácido azelaico.

Los componentes de ácido dicarboxílico pueden incluir: 50 a 100% en moles, preferentemente 70 a 100% en moles, de ácido tereftálico; y 0 a 50% en moles, preferentemente 0 a 30% en moles, de por lo menos un ácido dicarboxílico seleccionado de entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos. Si el contenido de ácido tereftálico en los componentes de ácido dicarboxílico está fuera del intervalo definido anteriormente, las propiedades físicas (tales como resistencia al calor, resistencia química, o resistencia a la intemperie) de la resina de poliéster se pueden deteriorar.

Los componentes de diol usados en la síntesis del poliéster pueden incluir 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto de otros compuestos de diol.

El uso de isosorbida (1,4:3,6-dianhidroglucitol) en los componentes de diol contribuye a mejoras en las propiedades físicas (por ejemplo, resistencia al calor y resistencia química) de la resina de poliéster. A medida que incrementa el contenido del ciclohexanodimetanol (por ejemplo, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, o 1,4-ciclohexanodimetanol) en los componentes de diol, se puede incrementar notablemente la fuerza de la resistencia al impacto de la resina de poliéster.

Los componentes de diol pueden incluir además componentes de diol distintos de la isosorbida y del ciclohexanodimetanol. La expresión "otros componentes de diol" se refiere a componentes de diol distintos de la isosorbida y del ciclohexanodimetanol, y pueden ser, por ejemplo, dioles alifáticos, dioles aromáticos, o mezclas de los mismos.

Los dioles aromáticos pueden incluir compuestos de diol aromáticos de C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, preferentemente C<sub>8</sub>-C<sub>33</sub>. Los ejemplos específicos de los compuestos de diol aromáticos incluyen, pero no se limitan a, óxidos de etileno, tales como polioxietileno-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.2)-polioxietileno-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxietileno-(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(6)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.4)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(3.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxietileno-(3.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, y polioxietileno-(6)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, y/o derivados de adición de óxido de propileno a bisfenol A (polioxietileno-(n)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(n)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, o polioxipropileno-(n)-polioxietileno-(n)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano). En la presente memoria, n significa el número de las unidades de polioxietileno o de polioxipropileno.

Los dioles alifáticos pueden incluir compuestos de dioles alifáticos de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. Ejemplos específicos de los compuestos de dioles alifáticos incluyen, pero no se limitan a, componentes de dioles alifáticos lineales, ramificados, o cíclicos, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiolos (por ejemplo, 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol), 1,4-butanodiol, pentanodiolos, hexanodiolos (por ejemplo, 1,6-hexanodiol), neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol), 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y tetrametilciclobutanodiol.

Como se describe anteriormente, los compuestos de diol de la resina de poliéster pueden incluir 5 a 60% en moles, preferentemente 8 a 45% en moles, de isosorbida. Si el contenido de isosorbida en los componentes de diol es menor que 5% en moles, la resistencia al calor o la resistencia química de la resina de poliéster puede ser insuficiente, y pueden no exhibirse las características de viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster. Por otra parte, si el contenido de isosorbida supera 60% en moles, las propiedades de aspecto de la resina de poliéster o productos se pueden deteriorar, o puede producirse un amarillamiento.

La resina de poliéster contiene 1 a 100 ppm de un catalizador basado en cinc, en términos del contenido de átomo metálico central, basado en la cantidad total de la resina, y 10 ppm a 300 ppm de un estabilizador basado en fósforo.

Durante la síntesis de la resina de poliéster se usa un estabilizador basado en fósforo. La resina de poliéster contiene 10 ppm a 300 ppm, preferentemente 20 ppm a 200 ppm, del estabilizador basado en fósforo. Los ejemplos específicos de tales estabilizadores basados en fósforo incluyen ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de

trietilo, fosfato de trifenilo, y fosfonoacetato de trietilo. Estos estabilizadores basados en fósforo se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más de los mismos.

5 La resina de poliéster incluye 1 a 100 ppm de un catalizador basado en cinc, en términos del contenido de átomo metálico central, basado en la cantidad total de la resina. Los ejemplos específicos de tales catalizadores basados en cinc incluyen acetato de cinc, acetato de cinc dihidratado, cloruro de cinc, sulfato de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de cinc, citrato de cinc, y gluconato de cinc. Estos catalizadores basados en cinc se pueden usar solos o como una mezcla de los mismos.

10 Durante la síntesis de la resina de poliéster, en la reacción de policondensación se puede usar un catalizador de la policondensación, que incluye un compuesto de titanio, un compuesto de germanio, un compuesto de antimonio, un compuesto de aluminio, un compuesto de estaño, o una mezcla de los mismos. La resina de poliéster puede incluir 1 a 100 ppm del catalizador de la policondensación, en términos del contenido del átomo metálico central, basado en la cantidad total de la resina.

15 Como compuesto de titanio, se pueden poner como ejemplos titanato de tetraetilo, titanato de acetiltripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de polibutilo, titanato de 2-etilhexilo, titanato de octilenglicol, titanato de lactato, titanato de trietanolamina, titanato de acetilacetato, titanato de etilacetato, titanato de isosteato, dióxido de titanio, un copolímero de dióxido de titanio/dióxido de silicio, o un copolímero de dióxido de titanio/dióxido de circonio.

20 Como compuesto de germanio, se pueden poner como ejemplos dióxido de germanio ( $\text{GeO}_2$ ), tetracloruro de germanio ( $\text{GeCl}_4$ ), etilenglicóxido de germanio, acetato de germanio, un copolímero de los mismos, o una mezcla de los mismos. Preferentemente, se usa dióxido de germanio. Se puede usar dióxido de germanio cristalino o amorfo. También se puede usar dióxido de germanio soluble en glicol.

25 Según una forma de realización adicional de la invención, un procedimiento para preparar la resina de poliéster puede incluir: esterificar componentes de diol que incluyen 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto de otros compuestos de diol, con componentes de ácido dicarboxílico, que incluyen ácido tereftálico, en presencia de un catalizador de la reacción de esterificación que incluye un compuesto de cinc; añadir un estabilizador basado en fósforo a la mezcla de reacción de esterificación en el momento cuando el grado de esterificación alcance por lo menos 80%; y someter el producto de la reacción de esterificación a policondensación, en el que la cantidad de los componentes de diol o componentes de ácido dicarboxílico que permanece sin reaccionar sin participar en la reacción de esterificación es menor que 20%.

35 la resina de poliéster presenta una viscosidad intrínseca de 0,5 a 1,0 dl/g, y

40 la viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster, medida a una temperatura de 280°C y a una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s, es por lo menos 50% menor que la medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s.

45 Según el procedimiento para preparar la resina de poliéster, para la reacción de esterificación se usa un catalizador que incluye un compuesto de cinc, se añade un estabilizador basado en fósforo a la disolución de la reacción al final de la reacción de esterificación, por ejemplo en el momento en el que el grado de esterificación alcance por lo menos 80%, y el producto de la reacción de esterificación resultante se somete a policondensación. La resina de poliéster así preparada exhibe excelentes propiedades físicas, tales como elevada resistencia al calor, a sustancias químicas, al impacto, y tiene excelentes propiedades de aspecto, transparencia elevada, y características de moldeo superiores.

50 Particularmente, la resina de poliéster proporcionada por el procedimiento de preparación puede tener una menor viscosidad en estado fundido al moldearla por extrusión que las resinas de poliéster previamente conocidas, debido a sus características estructurales moleculares, junto con una elevada resistencia al calor. Esto puede potenciar una procesabilidad y capacidad de moldeo relativamente elevadas de la resina de poliéster.

55 Específicamente, la resina de poliéster proporcionada por el procedimiento de preparación tiene una viscosidad intrínseca de 0,5 a 1,0 dl/g.

60 La viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster, medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s, es por lo menos 50% menor que la medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s. Esto es, la viscosidad en estado fundido del poliéster al moldearlo por extrusión en caliente se puede reducir hasta un nivel suficiente para el moldeo.

65 El poliéster puede tener una viscosidad en estado fundido de 480 Pa·s a 600 Pa·s a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s, y una viscosidad en estado fundido de 200 Pa·s a 280 Pa·s a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s.

Como se describe anteriormente, la resina de poliéster proporcionada por el procedimiento de preparación tiene características de baja viscosidad en estado fundido al moldearla por extrusión en caliente, pero tiene una viscosidad en estado fundido por encima de un nivel predeterminado, por ejemplo 500 Pa·s a 600 Pa·s, cuando no se le aplica ninguna fuerza de cizallamiento antes o después de la extrusión, es decir, a una velocidad de cizallamiento de 0 rad/s.

Las características de la viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster pueden permitir que un artículo moldeado final tras el moldeo por extrusión tenga un grosor más uniforme y una mejor estabilidad dimensional, y facilitan la aplicación de la resina de poliéster a la fabricación de un artículo moldeado de gran volumen o gran área.

El uso del catalizador basado en cinc y la adición de un estabilizador basado en cinc en un punto de tiempo predeterminado permiten terminar la reacción de esterificación con eficiencia elevada en un tiempo relativamente corto, específicamente 400 minutos, preferentemente 200 a 330 minutos, y más preferentemente 230 a 310 minutos. El tiempo más corto de la reacción de esterificación acorta el tiempo de contacto a una temperatura elevada, contribuyendo a una mejora en el color de la resina de poliéster. El tiempo de reacción más corto también es ventajoso en términos de reducción del consumo de energía.

En el procedimiento para preparar la resina de poliéster, la cantidad de los componentes de diol o componentes de ácido dicarboxílico que queda sin reaccionar sin participar en la reacción de esterificación es menor que 20%. Esta elevada eficiencia de la reacción parece ser debido a que se usa el catalizador basado en cinc y se añade el estabilizador basado en fósforo en un punto de tiempo predeterminado. De este modo, en el procedimiento para preparar la resina de poliéster, puesto que la mayoría de los componentes de diol o de los componentes de ácido dicarboxílico como materiales de partida participan en la reacción, la cantidad de los materiales que quedan sin reaccionar es relativamente pequeña. La resina de poliéster así sintetizada tiene excelentes propiedades físicas descritas anteriormente, y se puede aplicar fácilmente a productos comerciales.

Los detalles de los componentes de ácido dicarboxílico, que incluyen ácido tereftálico, ciclohexanodimetanol, isosorbida, y otros componentes de diol, son los mismos que los descritos anteriormente.

En la reacción de esterificación, se pueden formar oligómeros mediante la reacción de los componentes de ácido dicarboxílico con los componentes de diol. En el procedimiento para preparar la resina de poliéster, el uso del catalizador basado en cinc y la adición del estabilizador basado en cinc en un punto de tiempo predeterminado permiten la formación de oligómeros cuyas propiedades físicas y peso molecular se optimizan, con eficiencia elevada.

La reacción de esterificación entre los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol se puede llevar a cabo a una presión de 0 a 10,0 kg/cm<sup>2</sup>, y a una temperatura de 150 a 300°C. Las condiciones de la reacción de esterificación se pueden variar apropiadamente dependiendo de las características específicas del poliéster final, de la relación molar entre los componentes de ácido dicarboxílico y el glicol, o de las condiciones de procesamiento. Las condiciones ejemplares específicas para la reacción de esterificación incluyen una presión de 0 a 5,0 kg/cm<sup>2</sup>, preferentemente 0,1 a 3,0 kg/cm<sup>2</sup>, y una temperatura de 200 a 270°C, preferentemente 240 a 260°C.

La reacción de esterificación se puede llevar a cabo de manera discontinua o continua. Los materiales de partida se pueden añadir de forma separada, pero se prefiere la adición de una suspensión de los componentes de diol y los componentes de ácido dicarboxílico. La suspensión se puede preparar disolviendo los componentes de diol, incluyendo la isosorbida, en forma de un sólido a temperatura ambiente en agua o etilenglicol, y mezclando la disolución con los componentes de ácido dicarboxílico, incluyendo ácido tereftálico. Como alternativa, la suspensión se puede preparar fundiendo isosorbida a 60°C o mayor, y mezclando la isosorbida fundida con los componentes de ácido dicarboxílico, incluyendo ácido tereftálico, y los otros componentes de diol. El agua se puede añadir posteriormente a la suspensión de los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol copolimerizados de isosorbida, etilenglicol, y los otros. La adición de agua ayuda a potenciar la capacidad de fluir de la suspensión.

La relación molar entre los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol que participan en la reacción de esterificación puede ser de 1:1,05 a 1:3,0. Si la cantidad de los componentes de diol es menor que el límite inferior (es decir, 1:1,05), los componentes de ácido dicarboxílico pueden quedar sin reaccionar tras la polimerización, provocando una mala transparencia de la resina. Por otra parte, si la cantidad de los componentes de diol excede el límite superior (es decir, 1:3,0), la velocidad de polimerización se puede reducir, o se puede deteriorar la productividad de la resina.

En el procedimiento para preparar la resina de poliéster, se puede añadir un estabilizador basado en fósforo al final de las reacciones de esterificación primera y segunda, por ejemplo en el momento en el que cada uno de los grados de esterificación alcance por lo menos 80%. El grado de esterificación de por lo menos 80% significa que por lo menos 80% de los componentes de ácido dicarboxílico reaccionan. El grado de esterificación se puede medir analizando el contenido de los grupos ácido carboxílico terminales de los componentes de ácido dicarboxílico.

El estabilizador basado en fósforo se puede usar en una cantidad de 10 ppm a 300 ppm, preferentemente 20 ppm a 200 ppm, basado en el peso de la resina. Los ejemplos específicos de tales estabilizadores basados en fósforo son los mismos que los descritos anteriormente.

5 La adición del estabilizador basado en fósforo en el momento en el que el grado de esterificación alcanza por lo menos 80% puede contribuir a una reducción drástica en la cantidad de materiales de partida sin reaccionar, y a una mejora en el grado de polimerización de la resina. Por lo tanto, la resina de poliéster puede tener las características anteriores tales como elevada resistencia al calor, elevada viscosidad, resistencia superior al impacto, y características particulares de la viscosidad en estado fundido.

10 La reacción de esterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de la reacción de esterificación que incluye un compuesto de cinc. El catalizador se puede usar en una cantidad de 1 a 100 ppm, en términos del contenido de átomo metálico central, basado en la cantidad de la resina de poliéster. Los ejemplos específicos de tales catalizadores basados en cinc incluyen acetato de cinc, acetato de cinc dihidratado, cloruro de cinc, sulfato de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de cinc, citrato de cinc, y gluconato de cinc. Estos catalizadores basados en cinc se pueden usar solos o como una mezcla de los mismos. Si el contenido del catalizador basado en cinc es menor que el límite inferior, puede ser difícil mejorar notablemente la eficiencia de la reacción de esterificación, y se puede incrementar considerablemente la cantidad de los agentes reaccionantes que no participan en la reacción. Por otra parte, si el contenido del catalizador basado en cinc excede el límite superior, se pueden deteriorar las propiedades de aspecto de la resina de poliéster.

La reacción de policondensación puede incluir permitir que el producto de la reacción de esterificación de los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol reaccionen a una temperatura de 150 a 300°C y a una presión reducida de 600 a 0,01 mmHg durante 1 a 24 horas.

25 La reacción de policondensación se puede llevar a cabo a una temperatura de 150 a 300°C, preferentemente 200 a 290°C, y más preferentemente 260 a 280°C, y a una presión reducida de 600 a 0,01 mmHg, preferentemente 200 a 0,05 mmHg, y más preferentemente 100 a 0,1 mmHg. La condición de presión reducida de la reacción de policondensación permite eliminar del sistema el glicol, un subproducto de la reacción de policondensación. Si la reacción de policondensación se lleva a cabo fuera del intervalo de presión reducida definido anteriormente (400 a 0,01 mmHg), la eliminación del subproducto puede ser insuficiente.

35 Si la reacción de policondensación se lleva a cabo a una temperatura menor que 150°C, el glicol, un subproducto de la reacción de policondensación, no se puede eliminar de forma eficaz del sistema, y como resultado, se puede reducir la viscosidad intrínseca del producto de reacción final, lo que deteriora las propiedades físicas de la resina de poliéster. Por otra parte, si la reacción se lleva a cabo a una temperatura mayor que 300°C, existe una alta posibilidad de que la resina de poliéster tenga un aspecto amarillento. La reacción de policondensación se puede llevar a cabo durante un tiempo necesario para que la viscosidad intrínseca del producto de reacción final alcance un nivel apropiado, por ejemplo durante un tiempo promedio de retención de 1 a 24 horas.

40 El procedimiento para preparar la resina de poliéster puede incluir además añadir un catalizador de policondensación. El catalizador de policondensación se puede añadir al producto de la reacción de esterificación o transesterificación antes de iniciar la reacción de policondensación. Alternativamente, el catalizador de policondensación se puede añadir a una suspensión, que incluye los componentes de diol y los componentes de ácido dicarboxílico, antes o durante la reacción de esterificación.

50 Como catalizador de policondensación, se puede usar un compuesto de titanio, un compuesto de germanio, un compuesto de antimonio, un compuesto de aluminio, un compuesto de estaño, o una mezcla de los mismos. Los ejemplos del compuesto de titanio y del compuesto de germanio son los mismos que los descritos anteriormente.

### **Efecto ventajoso de la invención**

55 La resina de poliéster de la presente invención exhibe excelentes propiedades físicas tales como resistencia elevada al calor, a sustancias químicas, y al impacto, y tiene excelentes propiedades de aspecto, transparencia elevada, y características de moldeo superiores. El procedimiento de la presente invención es adecuado para preparar la resina de poliéster.

### **Detalles para poner en práctica la invención**

60 La invención se explica con mayor detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan a título ilustrativo y no limitativo del alcance de la presente invención.

#### **[Ejemplos 1-4: Preparación de resinas de poliéster]**

65 Los agentes reaccionantes y acetato de cinc (un catalizador de la reacción de esterificación), en las cantidades mostradas en la tabla 1, se mezclaron en un reactor de 7 l. La mezcla se sometió a esterificación (ES) a una presión

de 2,0 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura de 255°C durante el tiempo de reacción mostrado en la tabla 1.

Se añadieron 150 ppm de fosfato de trietilo como estabilizador de tipo fosfato al producto de la reacción de esterificación en el momento en el que el grado de esterificación alcanzó por lo menos 80%.

Cuando se descargó como subproducto del sistema 80-99% de agua tras terminar la reacción de esterificación, se añadió un catalizador de germanio en una cantidad de 200 ppm (en términos del contenido del elemento central) con respecto al peso total de los agentes reaccionantes. Después, la reacción de policondensación se llevó a cabo a una presión de 0,5 mmHg y a una temperatura de 275°C. La reacción se continuó hasta que la viscosidad alcanzó un nivel deseado, dando una resina de poliéster.

**[Ejemplos comparativos 1-5: Preparación de resinas de poliéster]**

Se prepararon resinas de poliéster de la misma manera como en los ejemplos 1-4, excepto que no se usó el catalizador de la reacción de esterificación, y las composiciones de los agentes reaccionantes se cambiaron como se muestra en la tabla 2. El estabilizador basado en fósforo no se añadió en los ejemplos comparativos 1, 4 y 5, y el estabilizador basado en fósforo se añadió a los agentes reaccionantes en la etapa inicial de la reacción en los ejemplos comparativos 2 y 3.

La policondensación se llevó a cabo de la misma manera como en los ejemplos 1-4.

**<Ejemplos experimentales 1-4: Medidas de las propiedades físicas de resinas de poliéster preparadas en los ejemplos 1-4 y ejemplos comparativos 1-5>**

Las propiedades físicas de las resinas de poliéster preparadas en los ejemplos 1-4 y en los ejemplos comparativos 1-5 se midieron mediante los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

**Ejemplo experimental 1: Medida de la viscosidad intrínseca (IV)**

Cada uno de los polímeros se disolvió en orto-clorofenol (OCP) a 150°C. La concentración del polímero se ajustó a 0,12%. La medida se llevó a cabo usando un viscosímetro Ubbelohde en un baño termostático a 35°C.

**Ejemplo experimental 2: Medida de la viscosidad en estado fundido**

(1) Cada una de las resinas de poliéster preparadas en los ejemplos 1-4 y ejemplos comparativos 1-5 se calentó previamente a 280°C durante 5 min., y se les aplicó un esfuerzo del 5% con un tipo de placa-placa de 1 mm de espacio de separación. La viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster se midió usando un reómetro Physica (MCR301, Anton Paar) en el intervalo de 0,01 rad/s a 500 rad/s (barrido de la velocidad de cizallamiento).

(2) La viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster a 0 rad/s se determinó a partir de una gráfica de la viscosidad frente a las viscosidades con respecto a las velocidades de cizallamiento, extrapolando los datos medidos hasta 0 rad/s.

**Ejemplo experimental 3: Medida de la resistencia al calor (Tg)**

Cada una de las resinas de poliéster se coció a 300°C durante 5 min., se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se calentó a una velocidad de 10°C/min. (2° barrido). La temperatura de transición de vidrio-caucho (Tg) de la resina se midió durante el 2° barrido.

**Ejemplo experimental 4: Medida de las velocidades de reacción de los monómeros**

Las velocidades de reacción de los monómeros usados en los ejemplos 1-4 y ejemplos comparativos 1-5 se determinaron midiendo las cantidades de grupos ácido carboxílico terminales sin reaccionar usando un procedimiento de valoración. Específicamente, se añadieron 0,1 g de cada una de las muestras procedentes de los ejemplos 1-4 y ejemplos comparativos 1-5 a 10 ml de alcohol bencílico, y se disolvieron a alrededor de 200°C. Tras añadir rojo fenol como indicador de pH, la disolución se valoró con NaOH 0,1 N, para cuantificar la cantidad de los grupos -COOH terminales.

Las composiciones de las resinas de los ejemplos 1-4 y ejemplos comparativos 1-5, y los resultados experimentales, se muestran en las tablas 1 y 2.

[Tabla 1] Composiciones de las resinas de los ejemplos 1-4 y resultados de los ejemplos experimentales 1-4

Componentes		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Componentes de	TPA (% en peso)	100	100	100	100

ES 2 696 174 T3

Componentes		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Componentes de diácido	AA (% en peso)	-	-	-	-
	CHDA (% en peso)	-	-	-	-
Componentes de diol	ISB (% en peso)	7	23	30	60
	CHDM (% en peso)	30	20	61	35
	EG (% en peso)	63	57	9	5
	BPA-EO (% en peso)	0	0	0	0
Catalizador de la reacción de ES	Zn (ppm)	20	15	30	50
Tiempo para la adición del estabilizador	Etapas inicial/final de la ES	Final	Final	Final	Final
Resultados experimentales	Velocidad de reacción de los monómeros (%)	82	91	91	87
	Tiempo de reacción de ES (min)	264	259	310	280
	IV (dl/g)	0,8	0,6	0,66	0,53
	Resistencia al calor (Tg)	88	90	106	121
	Viscosidad en estado fundido (Pa*s) 0 rad/s	511	521	533	545
	Viscosidad en estado fundido (Pa*s) 1 rad/s	501	513	525	531
	Viscosidad en estado fundido (Pa*s) 300 rad/s	238	236	250	234

Como se puede apreciar a partir de los resultados en la tabla 1, por lo menos 80% de los materiales de partida reaccionantes (monómeros) usados para la preparación de las resinas de poliéster en los ejemplos 1-4 participaron en la reacción. Se confirmó la terminación de las reacciones en 259-310 min.

5 Incluso cuando en los ejemplos 1-4 se usaron cantidades considerablemente incrementadas de isosorbida con reactividad relativamente baja, se pudieron asegurar una elevada resistencia al calor y viscosidades intrínsecas relativamente elevadas de las resinas de poliéster. Por ejemplo, se pudieron asegurar viscosidades intrínsecas elevadas de 0,53 dl/g incluso cuando el contenido de isosorbida en los componentes de diol fue 60% en peso.

10 Además, se descubre que las viscosidades en estado fundido de los poliésteres de los ejemplos 1-4 a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s fueron por lo menos 50% menores que las medidas a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s. Es decir, se confirmó que las viscosidades en estado fundido de los poliésteres de los ejemplos 1-4 al moldearlos por extrusión en caliente se pudieron reducir hasta un nivel suficiente para el moldeo.

15 Se confirmó que las resinas de poliéster de los ejemplos 1-4 tienen viscosidades en estado fundido de 511-545 Pa·s cuando no se les aplicó ninguna fuerza de cizallamiento antes o después de la extrusión, es decir, a una velocidad de cizallamiento de 0 rad/s. Es decir, las características de la viscosidad en estado fundido de las resinas de poliéster de los ejemplos 1-4 pueden permitir que los artículos moldeados finales tras el moldeo por extrusión tengan grosores más uniformes y una estabilidad dimensional mejorada, y facilitan la aplicación de las resinas de poliéster a la fabricación de artículos moldeados de gran volumen o de gran área.

[Tabla 2] Composiciones de las resinas de los ejemplos comparativos 1-5 y resultados de los ejemplos experimentales 1-4

Componentes		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
Componentes de diácido	TPA (% en peso)	100	100	100	100	100
	AA (% en peso)	-	-	-	-	-
	CHDA (% en peso)	-	-	-	-	-
Componentes de diol	ISB (% en peso)	3	35	70	-	-
	CHDM (% en peso)	-	-	-	30	50
	EG (% en peso)	97	65	30	70	50

Componentes		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
	BPA-EO (% en peso)	0	0	0	0	0
Catalizador de la reacción de ES	Zn (ppm)	0	0	0	0	0
Tiempo para la adición del estabilizador	Etapas inicial/final de la ES	-	Etapas inicial	Etapas inicial	-	-
Resultados experimentales	Velocidad de reacción de los monómeros (%)	88	92	68	95	76
	Tiempo de reacción de ES (min)	266	384	420	275	264
	IV (dl/g)	0,72	0,44	0,34	0,75	0,72
	Resistencia al calor (Tg)	80°C	129°C	118°C	75°C	80°C
	Viscosidad en estado fundido (Pa*s) 0 rad/s	478	495	511	485	468
	Viscosidad en estado fundido (Pa*s) 1 rad/s	466	481	499	475	460
	Viscosidad en estado fundido (Pa*s) 300 rad/s	301	324	328	332	315

5 Como se puede observar a partir de los resultados en la tabla 2, cuando en los ejemplos comparativos 1-5 se usaron cantidades considerablemente incrementadas de isosorbida con baja reactividad, las viscosidades intrínsecas de las resinas de poliéster se redujeron enormemente. Específicamente, se confirmó que cuando se usó isosorbida de los componentes de diol en cantidades de 35% en peso y 70% en peso en los ejemplos comparativos 2-3, respectivamente, las viscosidades intrínsecas de los poliésteres se redujeron hasta menos de 0,45 dl/g.

10 Además, cuando se añadió el estabilizador basado en fósforo en la etapa inicial de las reacciones en los ejemplos comparativos 2-3, el efecto de reducción de los tiempos de reacción fue insignificante, y las velocidades de reacción de los monómeros no se incrementaron significativamente a pesar de los mayores tiempos de reacción.

15 Las viscosidades en estado fundido de los poliésteres de los ejemplos comparativos 1-5 a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s no se redujeron significativamente en comparación con las medidas a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s. Es decir, los poliésteres de los ejemplos comparativos 1-4 tienen una baja moldeabilidad o malas características de viscosidad en estado fundido al moldearlos por extrusión en caliente, en comparación con los poliésteres de los ejemplos 1-5.

20 Además, la resina de poliéster del ejemplo Comparativo 3, que se preparó usando 70% en peso de isosorbida en los componentes de diol, se encontró que tiene una viscosidad en estado fundido de 511 Pa·s cuando no se le aplicó ninguna fuerza de cizallamiento antes o después de la extrusión, es decir, a una velocidad de cizallamiento de 0 rad/s. Se encontró que las otras resinas de poliéster tienen viscosidades en estado fundido menores que 500 Pa·s. Es decir, el uso de las resinas de poliéster de los ejemplos comparativos 1-5 puede hacer que los artículos moldeados finales tengan grosores relativamente no uniformes o mala estabilidad dimensional, siendo así inadecuadas para la aplicación a la fabricación de artículos moldeados de gran volumen o gran área.

25

**REIVINDICACIONES**

1. Resina de poliéster que comprende:
  - 5       unas fracciones de componentes de ácido dicarboxílico que comprenden ácido tereftálico; y
  - 10       unas fracciones de componentes de diol que comprenden 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto de otros compuestos de diol, en la que la resina de poliéster presenta una viscosidad intrínseca de 0,5 a 1,0 dl/g,
  - 15       la resina de poliéster contiene 1 a 100 ppm de un catalizador a base de cinc, respecto al contenido de átomo metálico central, sobre la base de la cantidad total de la resina y 10 ppm a 300 ppm de un estabilizador a base de fósforo, y
  - 20       la viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster medida a una temperatura de 280°C y a una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s es por lo menos 50% inferior a la medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s.
2. Resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que la resina de poliéster presenta una viscosidad en estado fundido de 480 Pa·s a 600 Pa·s a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s.
3. Resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que la resina de poliéster presenta una viscosidad en estado fundido de 500 Pa·s a 600 Pa·s a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 0 rad/s.
4. Resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que la resina de poliéster presenta una viscosidad en estado fundido de 200 Pa·s a 280 Pa·s a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s.
5. Resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que los otros componentes de diol comprenden por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos de diol alifáticos y compuestos de diol aromáticos.
6. Resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que el estabilizador a base de fósforo comprende por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo y fosfonoacetato de trietilo.
7. Resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que el catalizador a base de cinc comprende por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en acetato de cinc, acetato de cinc dihidratado, cloruro de cinc, sulfato de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de cinc, citrato de cinc y gluconato de cinc.
8. Resina de poliéster según la reivindicación 1, que comprende además 1 a 100 ppm de por lo menos un catalizador de reacción de policondensación seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos de titanio, compuestos de germanio, compuestos de antimonio, compuestos de aluminio y compuestos de estaño, sobre la base de la cantidad total de la resina.
9. Procedimiento para preparar la resina de poliéster según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento:
  - 50       esterificar unos componentes de diol que comprenden 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto de otros compuestos de diol, con unos componentes de ácido dicarboxílico que comprenden ácido tereftálico, en presencia de un catalizador de reacción de esterificación que comprende un compuesto de cinc;
  - 55       añadir un estabilizador a base de fósforo a la mezcla de reacción de esterificación en el momento en el que el grado de esterificación alcance por lo menos 80%; y
  - 60       someter a policondensación el producto de reacción de esterificación,
  - 65       en el que la cantidad de los componentes de diol o componentes de ácido dicarboxílico que permanecen sin reaccionar sin participar en la reacción de esterificación es inferior a 20%,
  - 70       la resina de poliéster presenta una viscosidad intrínseca de 0,5 a 1,0 dl/g, y
  - 75       la viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster medida a una temperatura de 280°C y a una velocidad de cizallamiento de 300 rad/s es por lo menos 50% inferior a la medida a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la resina de poliéster presenta una viscosidad en estado

## ES 2 696 174 T3

fundido de 500 Pa·s a 600 Pa·s a una temperatura de 280°C y una velocidad de cizallamiento de 0 rad/s.

- 5 11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el estabilizador a base de fósforo se utiliza en una cantidad de 10 ppm a 300 ppm, sobre la base del peso de la resina.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la relación molar entre los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol en la reacción de esterificación es de 1:1,05 a 1:3,0.
- 10 13. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la reacción de esterificación se lleva a cabo a una presión de 0 a 10,0 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 150 a 300°C.
14. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la reacción de esterificación se lleva a cabo durante 200 a 330 minutos.
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la reacción de policondensación se lleva a cabo a una temperatura de 150 a 300°C y una presión reducida de 600 a 0,01 mmHg durante 1 a 24 horas.
- 20 16. Procedimiento según la reivindicación 9, que comprende además añadir por lo menos un compuesto catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos de titanio, compuestos de germanio, compuestos de antimonio, compuestos de aluminio y compuestos de estaño.