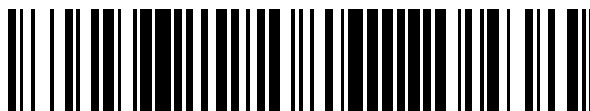


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 047**

51 Int. Cl.:

C08G 63/672 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2013 PCT/JP2013/065030**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13180215**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2013 E 13796417 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 2857434**

54 Título: **Método para producir resina de poliéster**

30 Prioridad:

30.05.2012 JP 2012123137

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

02.04.2020

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(100.0%)

5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku

Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

YAMAUCHI, TATSUYA;

EDAHIRO, JUNICHI;

KUSHIDA, YASUHIRO y

MORISHITA, TAKAMI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 752 047 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para producir resina de poliéster

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir una resina de poliéster.

Antecedentes

10 El tereftalato de polietileno (en lo sucesivo, también denominado PET) es excelente en transparencia, rendimiento mecánico, estabilidad de fusión, resistencia a solventes, propiedades de retención de aroma y eficiencia de reciclaje. Por lo tanto, el PET se usa ampliamente como material para películas, láminas, recipientes huecos y similares. Sin embargo, algunas de sus propiedades, como la resistencia al calor, no son suficientes. A este respecto, se han realizado intentos, por ejemplo, para modificar el PET por copolimerización.

15 Los ejemplos de la modificación por copolimerización incluyen la modificación de una resina de poliéster usando un compuesto que tiene un esqueleto de acetal cíclico. Los ejemplos específicos de dicha resina de poliéster modificada incluyen PET modificado con un diol 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano (véase, por ejemplo, la Publicación de patente 1). Otro ejemplo del mismo incluye una resina de poliéster comprendiendo ácido tereftálico, 1,4-butanodiol y un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico como monómeros (véase, por ejemplo, la Publicación de patente 2). Ejemplos alternativos de los mismos incluyen una resina de poliéster comprendiendo un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico como monómero (véase, por ejemplo, la Publicación de patente 3).

20 Los ejemplos de casos que usan propiedades de adhesión derivadas de un enlace acetal incluyen un adhesivo de poliéster obtenido de un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico que incluye 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano y un ácido dicarboxílico, y composiciones adhesivas y agentes de recubrimiento preparados usando el adhesivo (véanse, por ejemplo, las publicaciones de patente 4, 5, 6 y 7). Los ejemplos de casos que usan una resina de poliéster obtenida de un ácido dicarboxílico y un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico incluyen hilos de filamentos mixtos a base de poliéster con diferente contracción, películas de poliéster modificadas, poliésteres biodegradables, tóneres para el revelado electrostático y composiciones de resina ignífuga (véanse, por ejemplo, las publicaciones de patente 8, 9, 10, 11 y 12). La publicación de patente 13 se refiere a un proceso para producir resinas de poliéster que incluye unidades constitutivas de ácido dicarboxílico y unidades constitutivas de diol que tienen un esqueleto de acetal cíclico, que son excelentes en cuanto a propiedades mecánicas, particularmente en la resistencia al impacto y tienen una baja amarillez.

25 Los ejemplos de métodos generales para producir resinas de poliéster como se describe anteriormente incluyen métodos de esterificación directa y transesterificación. El método de esterificación directa implica convertir los ácidos dicarboxílicos en ésteres usando dioles en cantidades excesivas y policondensando los ésteres a presión reducida para formar un polímero. El método de transesterificación implica la transesterificación de ésteres de ácidos dicarboxílicos y alcoholes, y dioles en cantidades excesivas para formar ésteres de ácidos dicarboxílicos y dioles y policondensación de los ésteres bajo presión reducida para formar un polímero.

Lista de citas**Publicación de patente**

50 Publicación de patente 1: Patente de EE.UU. n.º 2.945.008
 Publicación de patente 2: Patente japonesa n.º 2971942
 Publicación de patente 3: Publicación de Patente Japonesa n.º 07-013128
 Publicación de patente 4: Publicación de Patente Japonesa n.º 04-022954
 Publicación de patente 5: Publicación de Patente Japonesa n.º 05-069151
 55 Publicación de patente 6: Publicación de Patente Japonesa n.º 06-029396
 Publicación de patente 7: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 04-088078
 Publicación de patente 8: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 03-130425
 Publicación de patente 9: Patente japonesa abierta a inspección pública no 08-104742
 Publicación de patente 10: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 09-040762
 60 Publicación de patente 11: Publicación de patente japonesa n.º 03-014345
 Publicación de patente 12: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2000-344939
 Publicación de patente 13: US 2005 209 435 A1

65

Sumario de la invención

Problema técnico

5 Sin embargo, el método de esterificación directa que usa un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico como porción de dioles de material de partida tiene tales problemas que las resinas de poliéster obtenidas tienen una distribución de peso molecular considerablemente amplia o tienen una forma gelificada, porque el esqueleto de acetal cíclico se descompone por grupos carboxilo y agua presente en el sistema de reacción. Dicha resina de poliéster es por tanto inferior en moldeabilidad, rendimiento mecánico, etc.

10 Para superar ese problema, el método de esterificación directa para producir un poliéster usando un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico como una porción de dioles de material de partida implica someter un oligómero constituido por un diol que no tiene un esqueleto de acetal cíclico, un ácido dicarboxílico y/o sus derivados formadores de éster a la reacción de transesterificación con un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico para introducir el diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en el oligómero, seguido de la polimerización del oligómero en una etapa de policondensación.

15 Se requiere que la producción de una resina de poliéster comprendiendo un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico como porción de unidades de diol sea un proceso que comprenda una etapa de reacción de transesterificación y una etapa de policondensación para la polimerización. Mientras tanto, la etapa de reacción de transesterificación y la etapa de policondensación, etc. pueden realizarse mientras se recuperan los destilados de estas reacciones. Estos destilados contienen un diol que no tiene esqueleto de acetal cíclico. Si los destilados pueden reciclarse como material de partida en la producción de poliéster, el diol que no tiene esqueleto de acetal cíclico puede usarse de manera efectiva.

20 Sin embargo, los destilados de la reacción de transesterificación, la reacción de policondensación, etc., contienen grandes cantidades de impurezas tales como agua o catalizadores, además del diol que no tiene esqueleto de acetal cíclico. Debido a un diol sublimable que tiene un esqueleto de acetal cíclico, una porción de los componentes que no han participado en la reacción contamina un destilado. El agua atrapada o los catalizadores actúan sobre este diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico para descomponer de ese modo el esqueleto de acetal cíclico. En el destilado se generan muchas impurezas derivadas del producto de descomposición resultante. Si este destilado se recicla directamente como material de partida de poliéster, la resina de poliéster resultante tiene propiedades reducidas.

25 Por estas razones, el reciclaje de los destilados de la reacción de transesterificación, la reacción de policondensación, etc. requiere una operación de purificación como la destilación. Sin embargo, la destilación sola da como resultado la sublimación del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, que a su vez contamina los destilados. Si dicho destilado contaminado se recicla en la producción de resina de poliéster, la resina de poliéster resultante tiene propiedades reducidas. Por estas razones, etc., es difícil de obtener un diol purificado disponible como material de partida de poliéster solo por la operación de destilación.

30 Por ejemplo, las Publicaciones de patente 1 a 12 descritas anteriormente han discutido hasta cierto punto la resina de poliéster en sí o un método para producir un producto usando esta resina de poliéster. Desafortunadamente, estas publicaciones no han discutido la recuperación de destilados, el reciclaje de destilados purificados, etc. en el proceso de producción de una resina de poliéster. En consecuencia, los métodos para producir una resina de poliéster como se ha mencionado anteriormente proporcionan una baja eficiencia de reciclaje, en las circunstancias actuales. Por lo tanto, ha habido una demanda para el desarrollo de un método para producir una resina de poliéster que pueda lograr: la purificación eficiente de una mezcla de diol destilada (mezcla que contiene un diol que no tiene esqueleto de acetal cíclico y un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico) en el proceso de producción de una resina de poliéster usando un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico; el reciclaje de un diol purificado como material de partida para una resina de poliéster; la producción de una resina de poliéster que tiene excelentes propiedades; etc.

35 La presente invención se ha realizado a la luz de estas situaciones, y un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir una resina de poliéster que pueda purificar eficientemente los dioles en el sistema de reacción y pueda producir además una resina de poliéster que tenga excelentes propiedades.

Solución al problema

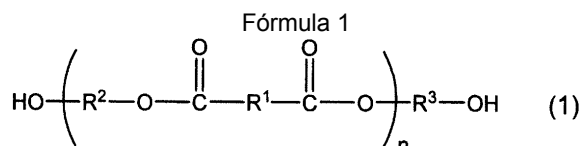
40 Como resultado de la realización de estudios diligentes, los presentes inventores han descubierto que el objetivo anterior se puede lograr mediante un método para producir una resina de poliéster comprendiendo una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, en la que al menos una porción de la unidad de diol es una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, el método de producción comprendiendo las etapas de: hacer reaccionar uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico (G), una resina de poliéster comprendiendo un ácido dicarboxílico (G) y un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico, y un dialquil éster de ácido dicarboxílico (E), con un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener un dihidroxiéster (F)

particular; someter el dihidroxiéster (F) a una reacción de transesterificación con un diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico para obtener un oligómero; polimerizar el oligómero; descomponer una mezcla de diol destilado (C) comprendiendo el componente (B) y/o el componente (A) en una condición particular; y destilar el componente descompuesto (C) para obtener un diol purificado (B1) comprendiendo el componente (B). Sobre la base de estos hallazgos, se ha completado la presente invención.

Específicamente, la presente invención es como se describe a continuación.

[1] Un método para producir una resina de poliéster comprendiendo una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, en el que al menos una porción de la unidad de diol es una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, el método comprendiendo las siguientes etapas (1) a (4-2):

etapa (1) de hacer reaccionar uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico (G), una resina de poliéster comprendiendo un ácido dicarboxílico (G) y un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico, y un dialquil éster de ácido dicarboxílico (E), con un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener un dihidroxiéster (F) representado por la siguiente fórmula (1);
 etapa (2) de someter el dihidroxiéster (F) a una reacción de transesterificación con un diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico para obtener un oligómero;
 etapa (3) de polimerizar el oligómero;
 etapa (4-1) de destilar una mezcla de diol (C) comprendiendo el componente (B) y/o el componente (A) en la etapa (2) y/o la etapa (3), y descomponer el componente (C) bajo una condición de pH de 10 o inferior, de modo que la concentración del componente (A) en el componente (C) sea el 0,5 % en masa o inferior; y
 etapa (4-2) de destilar el componente (C) después de la etapa (4-1) para obtener un diol purificado (B1) comprendiendo el componente (B):



(en la que R¹, R² y R³ representan cada uno independientemente cualquier sustituyente divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, y n es 1 o más y 200 o menos.)

[2] El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con [1], comprendiendo además la siguiente etapa (5):

etapa (5) de suministrar el componente (B1) a la etapa (1).

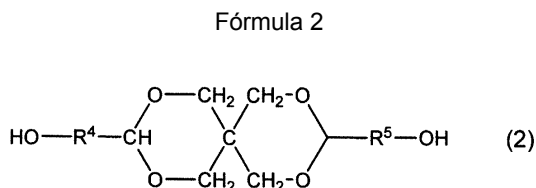
[3] El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con [1] o [2], en el que la descomposición en la etapa (4-1) es tratamiento térmico.

[4] El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con [3], en el que el tratamiento térmico se realiza bajo una condición en la que el componente (C) se mantiene de 80 a 250 °C durante 1 a 20 horas.

[5] El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [4], en la que R² y R³ en la fórmula (1) representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

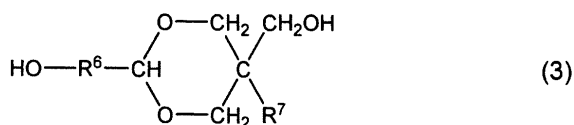
[6] El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [5], en el que R¹ en la fórmula (1) es un grupo derivado de cualquier compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

[7] El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6], en el que la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es una unidad derivada de cualquier compuesto representado por la siguiente fórmula (2):



(en la que R⁴ y R⁵ representan cada uno independientemente cualquier sustituyente divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono) o la siguiente fórmula (3):

Fórmula 3



5 (en la que R⁶ representa cualquier sustituyente divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono; y R⁷ representa cualquier sustituyente monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono).

10 [8] El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con [7], en el que la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es una unidad derivada de 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano o 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietyl)-1,3-dioxano.

15 Efectos ventajosos de la invención

La presente invención puede proporcionar un método para producir una resina de poliéster que puede purificar eficientemente los dioles en el sistema de reacción y puede producir además una resina de poliéster que tiene excelentes propiedades.

20 Descripción de realizaciones

A continuación, se describirá en detalle un modo para llevar a cabo la presente invención (en adelante, simplemente referido como la "presente realización"). La presente realización descrita a continuación se proporciona simplemente con el propósito de ilustrar la presente invención y no pretende limitar el alcance de la presente invención por ningún medio.

El método de producción de la presente realización es un método para producir una resina de poliéster comprendiendo una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, en la que al menos una porción de la unidad de diol es una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, el método comprendiendo las siguientes etapas (1) a (4-2):

35 etapa (1) de hacer reaccionar uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico (G), una resina de poliéster comprendiendo un ácido dicarboxílico (G) y un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico, y un dialquil éster de ácido dicarboxílico (E), con un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener un dihidroxiéster (F) representado por la siguiente fórmula (1);

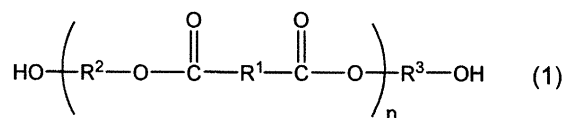
etapa (2) de someter el dihidroxiéster (F) a una reacción de transesterificación con un diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico para obtener un oligómero;

etapa (3) de polimerizar el oligómero;

40 etapa (4-1) de destilar una mezcla de diol (C) comprendiendo el componente (B) y/o el componente (A) en la etapa (2) y/o la etapa (3), y descomponer el componente (C) bajo una condición de pH de 10 o inferior, de modo que la concentración del componente (A) en el componente (C) sea del 0,5 % en masa o inferior; y

etapa (4-2) de destilación del componente (C) después de la etapa (4-1) para obtener un diol purificado (B1) comprendiendo el componente (B):

45 Fórmula 4



50 (en la que R¹, R² y R³ representan cada uno independientemente cualquier sustituyente divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono; y n es 1 o más y 200 o menos).

La etapa (1) es la etapa de hacer reaccionar uno o más compuestos con un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener un dihidroxiéster (F) representado por la fórmula (1), en la que el uno o más compuestos se seleccionan del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico (G), una resina de poliéster comprendiendo un ácido dicarboxílico (G) y un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico, y un dialquil éster de ácido dicarboxílico (E).

Los ejemplos del ácido dicarboxílico (G) utilizado en la etapa (1) incluyen, pero no se limitan particularmente a: ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido norbornandicarboxílico, ácido triciclohexanodicarboxílico y ácido pentaciclododecanodicarboxílico; y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2-metiltereftálico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido bifenildicarboxílico y ácido tetralindicarboxílico. Entre ellos, se prefiere un ácido dicarboxílico aromático desde el punto de vista del rendimiento mecánico o resistencia al calor de la resina de poliéster resultante, y se prefiere más el ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o ácido isoftálico. El ácido tereftálico se prefiere aún más desde el punto de vista económico. Estos ácidos dicarboxílicos se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

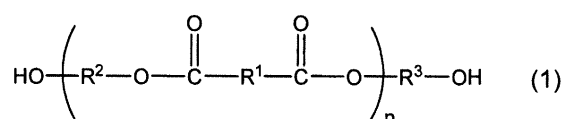
Los ejemplos del dialquil éster de ácido dicarboxílico (E) usado en la etapa (1) incluyen, pero no se limitan particularmente a: ésteres metílicos, ésteres etílicos y ésteres propílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido norbornanodicarboxílico, ácido triciclohexanodicarboxílico y ácido pentaciclododecanodicarboxílico; y ésteres metílicos, ésteres etílicos y ésteres propílicos de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2-metiltereftálico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido bifenildicarboxílico y ácido tetralindicarboxílico. Entre ellos, se prefiere un éster dimetílico del ácido dicarboxílico aromático desde el punto de vista del rendimiento mecánico o resistencia al calor de la resina de poliéster resultante, y se prefiere más el tereftalato de dimetilo, el éster dimetílico del ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o el isoftalato de dimetilo. El tereftalato de dimetilo se prefiere aún más desde el punto de vista económico. Estos ésteres de dialquilo de ácido dicarboxílico se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

Los ejemplos de la resina de poliéster comprendiendo un ácido dicarboxílico (G) y un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico, usada en la etapa (1), incluyen tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, tereftalato de polietileno modificado con ácido isoftálico y tereftalato de polietileno modificado con 1,4-ciclohexanodimetanol. Cualquiera de los mencionados anteriormente como ejemplos específicos del ácido dicarboxílico (G) puede usarse como ácido dicarboxílico (G) en esta resina de poliéster. Cualquiera de los mencionados a continuación como ejemplos específicos del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico puede usarse como el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico en esta resina de poliéster. La resina de poliéster es preferiblemente tereftalato de polietileno.

Los ejemplos del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico, usado en la etapa (1), incluyen, pero no se limitan particularmente a: dioles alifáticos tales como etilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol; compuestos de poliéter 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, norbornodimetanol, triciclohexanodimetanol y pentaciclododecanodimetanol; bisfenoles tales como 4,4'-(1-metiletilideno) bisfenol, metileno-bisfenol (bisfenol F), 4,4'-ciclohexilideno-bisfenol (bisfenol Z) y 4,4'-sulfonilbisfenol (bisfenol S); aductos de óxido de alquileo de bisfenoles; compuestos dihidroxilados aromáticos tales como hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxi-bifenilo, 4,4'-dihidroxi-difenil éter y 4,4'-dihidroxi-difenilbenzofenona; y aductos de óxido de alquileo de compuestos dihidroxilados aromáticos. Entre ellos, se prefiere el etilenglicol desde el punto de vista del rendimiento mecánico de la resina de poliéster resultante, desde el punto de vista económico, etc. Estos dioles se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos. Alternativamente, se pueden usar cualquiera de los ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico, ácido propiónico y ácido acético; monoalcoholes tales como alcohol butílico, alcohol hexílico y alcohol octílico; alcoholes polihídricos trihidroxilados o superiores tales como trimetilolpropano, glicerina y pentaeritritol; etc. en combinación con esto sin perjudicar el objeto de la presente realización.

El dihidroxiéster (F) obtenido en la etapa (1) es un compuesto representado por la siguiente fórmula (1):

Fórmula 5



(en la que R¹, R² y R³ representan cada uno independientemente cualquier sustituyente divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de

6 a 10 átomos de carbono; y n es 1 o más y 200 o menos).

R¹ es un sustituyente divalente y es preferiblemente un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo derivado de cualquier compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

Cada uno de R² y R³ es un sustituyente divalente y es preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo derivado de cualquier compuesto seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y triciclodecandimetanol.

Los ejemplos de la etapa (1) incluyen: etapa (1-i) de hacer reaccionar el ácido dicarboxílico (G) con el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener un dihidroxiéster (F1); etapa (1-ii) de hacer reaccionar la resina de poliéster comprendiendo un ácido dicarboxílico (G) y un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico con el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener un dihidroxiéster (F2); y etapa (1-iii) de hacer reaccionar el dialquil éster de ácido dicarboxílico (E) con el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener un dihidroxiéster (F3).

Se describirá la etapa (1-i).

Los ejemplos específicos de la etapa (1-i) incluyen los siguientes métodos: uno de los métodos es el método (1-i-1) de someter el ácido dicarboxílico (G) y el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico a la reacción de esterificación, seguido de una reacción de policondensación para obtener un dihidroxiéster (F1-1) que tiene un grado medio predeterminado de polimerización. Otro método es el método (1-i-2) de someter el ácido dicarboxílico (G) a una reacción de esterificación con el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico, y someter el polímero obtenido con un bajo grado de polimerización y/o un polímero con un alto grado de polimerización obtenido por la reacción de policondensación de este polímero con un bajo grado de polimerización (en adelante, estos polímeros se denominan colectivamente como dihidroxiéster (F1-2')) para reacción de despolimerización con el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener un dihidroxiéster (F1-2). Entre ellos, se prefiere el método (1-i-2) desde el punto de vista de que este método puede controlar propiedades tales como el grado promedio de polimerización o punto de fusión con alta precisión por medio del dihidroxiéster (F1-2').

El grado promedio de polimerización utilizado en este documento se refiere a un valor determinado dividiendo un peso molecular promedio en número medido por cromatografía de exclusión por tamaños por el peso molecular de las unidades repetidas en el dihidroxiéster (F). El grado promedio de polimerización del dihidroxiéster (F1-1) es preferiblemente de 15 a 200.

En el método para obtener el dihidroxiéster (F1-1), la relación de carga (relación molar) del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico con respecto al ácido dicarboxílico (G) es preferiblemente de 1,01 a 10, más preferiblemente de 1,1 a 5, aún más preferiblemente de 1,2 a 2. En la relación de carga que se encuentra dentro del intervalo anterior, se pueden suprimir reacciones secundarias desfavorables tales como la reacción de esterificación atribuible a la deshidratación intermolecular del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico.

En el método para obtener el dihidroxiéster (F1-1), la presión de la reacción de esterificación es preferiblemente de 10 a 500 kPa. En el método para obtener el dihidroxiéster (F1-1), la temperatura de reacción de la reacción de esterificación es preferiblemente de 80 a 270 °C, más preferiblemente de 100 a 260 °C, aún más preferiblemente de 150 a 250 °C.

En el método para obtener el dihidroxiéster (F1-1), la reacción de esterificación puede realizarse en ausencia de un catalizador o puede realizarse usando un catalizador. En el caso de usar un catalizador, la cantidad del catalizador usado es preferiblemente del 0,0001 al 5 % en moles con respecto al ácido dicarboxílico (G).

Se puede usar un catalizador convencionalmente conocido sin limitaciones particulares. Los ejemplos del catalizador incluyen: alcóxidos de sodio, magnesio o titanio; sales de ácidos grasos, carbonatos, fosfatos, hidróxidos, cloruros y óxidos de metales como zinc, plomo, cerio, cadmio, manganeso, cobalto, litio, sodio, potasio, calcio, níquel, magnesio, vanadio, aluminio, titanio, germanio, antimonio y estaño; y magnesio metálico. Estos catalizadores se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

En el método para obtener el dihidroxiéster (F1-1), la reacción de esterificación se realiza hasta que la velocidad de conversión de reacción del ácido dicarboxílico (G) alcanza preferiblemente el 90 % o más, más preferiblemente el 92 % o más, aún más preferiblemente el 95 % o más. La velocidad de conversión de la reacción utilizada en el presente documento se refiere a la relación de los grupos carboxilo del ácido dicarboxílico (G) unido al diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico a todos los grupos carboxilo en los ácidos dicarboxílicos (G). En el método para obtener el dihidroxiéster (F1-1), se prefiere una velocidad de conversión de la reacción que se encuentra dentro del intervalo anterior cuando se detiene la reacción de esterificación porque se puede acortar el tiempo requerido para la reacción de policondensación posterior.

En el método para obtener el dihidroxiéster (F1-1), preferiblemente, la temperatura de la reacción de policondensación se eleva poco a poco y finalmente se establece en 200 a 300 °C. En el método para obtener el dihidroxiéster (F1-1), preferiblemente, la presión de la reacción de policondensación se reduce poco a poco y finalmente se ajusta a 10 kPa o menos.

5 En el método para obtener el dihidroxiéster (F1-1), la reacción de policondensación puede realizarse en ausencia de un catalizador o puede realizarse usando un catalizador. En el caso de usar un catalizador, la cantidad del catalizador usado es preferiblemente del 0,0001 al 5 % en moles con respecto al ácido dicarboxílico (G). Cualquiera de los catalizadores ejemplificados anteriormente puede usarse como catalizador. Estos catalizadores se pueden
10 usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

El tiempo en el que se completa la etapa (1-i) se puede determinar sobre la base de una relación molar (b/a) de la cantidad molar (b) de un grupo carboxilo libre a la cantidad molar (a) de la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F). Específicamente, la reacción se realiza preferiblemente hasta que la cantidad molar (a), la
15 cantidad molar (b), y la cantidad molar esperada (c) del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico utilizado en la etapa (2) satisfacen las relaciones representadas por las expresiones (I) y (II):

$$0 \leq (b/a) \times (c/a) \leq 0,003 \text{ (I)}$$

$$20 \quad 0 \leq (b/a) \leq 0,035 \text{ (II)}$$

Por otro lado, en el método para obtener el dihidroxiéster (F1-2), el dihidroxiéster (F1-2') puede ser un polímero con un bajo grado de polimerización preparado por la etapa de esterificación en el método para obtener el dihidroxiéster (F1 -1) como se describe anteriormente o puede ser un polímero con un alto grado de polimerización preparado por
25 la etapa de policondensación que sigue a la etapa de esterificación. En este contexto, el polímero con un bajo grado de polimerización se refiere a un polímero obtenido por la etapa de esterificación en la producción de resina de poliéster convencional y tiene un grado promedio de polimerización de preferiblemente 2 a 25. El polímero con un alto grado de polimerización se refiere a un polímero obtenido por la etapa de policondensación y tiene un grado promedio de polimerización de preferiblemente 10 a 200.

30 El grado promedio de polimerización del dihidroxiéster (F1-2) es preferiblemente de 2 o mayor y menor que 15.

El punto de fusión del dihidroxiéster (F1-2) es preferiblemente de 150 a 240 °C, más preferiblemente de 150 a 240 °C, más preferiblemente de 150 a 230 °C, aún más preferiblemente de 150 a 220 °C. El punto de fusión del dihidroxiéster (F1-2) que se encuentra dentro del rango anterior permite que la etapa (2) se realice a una
35 temperatura de reacción baja. Como resultado, puede suprimirse aún más la descomposición térmica del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico. Además, también se pueden suprimir las reacciones secundarias desfavorables, como la reacción de eterificación atribuible a la deshidratación intermolecular del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico. El punto de fusión se puede determinar mediante calorimetría diferencial de barrido.

40 En la reacción de despolimerización del dihidroxiéster (F1-2'), una relación del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico a la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F1-2') es preferiblemente de 0,1 a 10 veces en moles, más preferiblemente de 0,3 a 5 veces en moles, aún más preferiblemente de 0,5 a 3 veces en moles.

45 La presión de la reacción de despolimerización del dihidroxiéster (F1-2') es preferiblemente de 50 a 500 kPa, más preferiblemente de 100 a 300 kPa. La temperatura de la reacción de despolimerización del dihidroxiéster (F1-2') es preferiblemente de 150 a 250 °C, más preferiblemente de 180 a 230 °C.

La reacción de despolimerización del dihidroxiéster (F1-2') puede realizarse en ausencia de un catalizador o puede realizarse usando un catalizador. En el caso de usar un catalizador, la cantidad del catalizador usado es preferiblemente del 0,0001 al 5 % en moles con respecto a la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F1-2'). Cualquiera de los catalizadores ejemplificados anteriormente en relación con el método para producir dihidroxiéster (F1-1) puede usarse como catalizador. Estos catalizadores se pueden usar solos o en combinación de
50 dos o más de los mismos.

55 Cuando una relación molar de la unidad de diol a la unidad de ácido dicarboxílico en el producto de despolimerización del dihidroxiéster (F1-2') es mayor que 3,0, principalmente el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico se puede destilar mediante tratamiento térmico bajo condiciones que involucran de 150 a 250 °C y de 0,5 a 100 kPa hasta que esta relación molar se vuelve 3,0 o inferior. Incluso cuando la relación molar de la unidad de diol a la unidad de ácido dicarboxílico en el producto de despolimerización es de 3,0 o inferior, principalmente el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico se puede destilar en las condiciones anteriores para disminuir aún más esta relación molar.
60

65 La relación molar (unidad de diol/unidad de ácido dicarboxílico) de la unidad de diol a la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F1-2) así obtenido es preferiblemente de 1,1 a 3,0, más preferiblemente de 1,1 a 2,0, más preferiblemente de 1,1 a 1,7, aún más preferiblemente de 1,1 a 1,5. En la relación molar de la unidad de

diol a la unidad de ácido dicarboxílico que se encuentra dentro del rango anterior, las reacciones secundarias desfavorables como la reacción de eterificación atribuible a la deshidratación se pueden suprimir de manera efectiva en la etapa siguiente (2).

5 La reacción de despolimerización del dihidroxiéster (F1-2') generalmente ocurre concurrentemente con la reacción de esterificación de los grupos carboxilo terminales que quedan en pequeñas cantidades. Por lo tanto, la relación molar (b/a) de la cantidad molar (b) de un grupo carboxilo libre a la cantidad molar (a) de la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F1-2) obtenida por despolimerización tiende a ser menor que la relación molar (b/a) del dihidroxiéster (F1-2'). El agua generada por la esterificación durante la despolimerización se puede eliminar por
10 destilación del sistema de reacción para reducir efectivamente de ese modo la relación molar (b/a) del dihidroxiéster (F1-2).

En la etapa (1-i), se puede añadir triéster de ácido ortofórmico y/o diéster de ácido carbónico en una relación de 0,01 a 0,2 veces en moles con respecto a la cantidad de ácido dicarboxílico (G) cargado. La etapa (1-i) se puede realizar
15 en presencia del triéster de ácido ortofórmico o del diéster de ácido carbónico para así reducir aún más la relación molar (b/a) de la cantidad molar (b) de un grupo carboxilo libre en el dihidroxiéster (F1) a la cantidad molar (a) de la unidad de ácido dicarboxílico.

Los ejemplos del triéster de ácido ortofórmico incluyen ortoformiato de trimetilo y ortoformiato de trietilo. Entre ellos,
20 se prefiere el ortoformiato de trimetilo.

Los ejemplos del diéster de ácido carbónico incluyen carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo. Entre ellos, se prefiere el carbonato de dimetilo.

25 Se describirá la etapa (1-ii). La etapa (1-ii) es la etapa de hacer reaccionar la resina de poliéster comprendiendo un ácido dicarboxílico (G) y un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico con el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener un dihidroxiéster (F2) Específicamente, esta etapa difiere de la etapa (1-i) mencionada anteriormente en que la etapa (1-i) emplea el ácido dicarboxílico (G) y el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener el dihidroxiéster (F1), mientras que esta etapa (1-ii) emplea una resina de poliéster
30 comprendiendo el ácido dicarboxílico (G) y el diol que no tiene esqueleto de acetal cíclico. Las condiciones mencionadas en relación con la etapa (1-i) pueden adoptarse adecuadamente para los otros procedimientos, a menos que se especifique lo contrario.

Los ejemplos de la resina de poliéster comprendiendo un ácido dicarboxílico (G) y un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico, usado en la etapa (1-ii), incluyen tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, tereftalato de polietileno modificado con ácido isoftálico y tereftalato de polietileno modificado con 1,4-ciclohexanodimetanol.

La relación molar (unidad de diol/unidad de ácido dicarboxílico) de la unidad de diol a la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F2) es preferiblemente de 1,1 a 3,0, más preferiblemente de 1,1 a 2,0, más preferiblemente de 1,1 a 1,7, aún más preferiblemente de 1,1 a 1,5. En la relación molar de la unidad de diol a la unidad de ácido dicarboxílico que se encuentra dentro del rango anterior, las reacciones secundarias desfavorables como la reacción de eterificación atribuible a la deshidratación se pueden suprimir de manera efectiva en la etapa
40 siguiente (2).

Como en la etapa (1-i), en la etapa (1-ii), el triéster de ácido ortofórmico y/o el diéster de ácido carbónico se pueden añadir en una relación de 0,01 a 0,2 veces en moles con respecto a la cantidad de ácido dicarboxílico (G) cargado. Esto puede reducir aún más la relación molar (b/a) de la cantidad molar (b) de un grupo carboxilo libre en el dihidroxiéster (F2) a la cantidad molar (a) de la unidad de ácido dicarboxílico. El triéster de ácido ortofórmico y/o el diéster de ácido carbónico pueden añadirse en la etapa (1) o pueden añadirse en cualquiera de las etapas (2) y (3).
50 Cualquiera de los ejemplificados en relación con la etapa (1-i) puede usarse como triéster de ácido ortofórmico y diéster de ácido carbónico.

Como en la etapa (1-i), el tiempo en el que se completa la etapa (1-ii) se puede determinar basándose en la relación molar (b/a) de la cantidad molar (b) de un grupo carboxilo libre a la cantidad molar (a) de la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F). Específicamente, la reacción se realiza preferiblemente hasta que la cantidad molar (a), la cantidad molar (b), y la cantidad molar esperada (c) del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico utilizado en la etapa (2) satisfacen las relaciones representadas por las expresiones (I) y (II):
55

$$60 \quad 0 \leq (b/a) \times (c/a) \leq 0,003 \text{ (I)}$$

$$0 \leq (b/a) \leq 0,035 \text{ (II)}$$

Se describirá la etapa (1-iii).

65 La etapa (1-iii) es preferiblemente la etapa de someter el dialquil éster de ácido dicarboxílico (E) y el diol (B) que no

tiene esqueleto de acetal cíclico a la reacción de transesterificación para obtener un dihidroxialquil éster (F3). El dihidroxialquil éster (F3) es, por ejemplo, un dihidroxialquil éster de un ácido dicarboxílico, o un polímero del mismo.

5 En la etapa (1-iii), la relación de carga (relación molar) del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico con respecto al dialquil éster de ácido dicarboxílico (E) es preferiblemente de 1,01 a 10, más preferiblemente de 1,3 a 6, más preferiblemente de 1,6 a 3.

10 La presión del sistema de reacción en la etapa (1-iii) es preferiblemente de 10 a 500 kPa. La temperatura de reacción en la etapa (1-iii) es preferiblemente de 80 a 270 °C, más preferiblemente de 100 a 240 °C, aún más preferiblemente de 150 a 230 °C.

15 La etapa (1-iii) puede realizarse en ausencia de un catalizador o puede realizarse usando un catalizador. En el caso de usar un catalizador, la cantidad del catalizador usado es preferiblemente del 0,0001 al 5 % en moles con respecto al dialquil éster de ácido dicarboxílico (E). Cualquiera de los catalizadores ejemplificados en relación con la etapa (1-ii) puede usarse como catalizador. Estos catalizadores se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

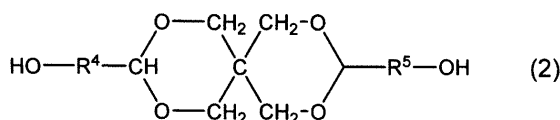
20 La etapa (1-iii) se lleva a cabo hasta que la velocidad de conversión de reacción del dialquil éster de ácido dicarboxílico (E) alcanza preferiblemente el 85 % en moles o más, más preferiblemente el 88 % en moles o más, aún más preferiblemente el 90 % en moles o más. La velocidad de conversión de la reacción utilizada en el presente documento se refiere a la relación de los grupos carboxilo del dialquil éster de ácido dicarboxílico (E) unido al diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico con todos los grupos carboxilo en los dialquil ésteres de ácido dicarboxílico (E). Se prefiere una velocidad de conversión de la reacción que se encuentra dentro del rango anterior cuando se detiene la reacción en la etapa (1-iii) porque un oligómero puede polimerizarse adicionalmente en la etapa siguiente (3). La velocidad de conversión de la reacción del dialquil éster de ácido dicarboxílico (E) se calcula a partir de la cantidad de un alcohol generado.

30 La relación de la unidad de diol a la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F3) es preferiblemente de 1,1 a 2,0 veces en moles, más preferiblemente de 1,1 a 1,6 veces en moles, más preferiblemente de 1,1 a 1,4 veces en moles. Para controlar eficientemente la relación de la unidad de diol a la unidad de ácido dicarboxílico dentro del intervalo anterior, por ejemplo, el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico se destila preferiblemente del sistema de reacción en condiciones que involucran de 150 a 250 °C y de 0,5 a 100 kPa en la etapa (1-iii). El diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico se destila preferiblemente después de que la tasa de conversión de reacción del dialquil éster de ácido dicarboxílico (E) alcance el 85 % en moles o más. A la relación de la unidad de diol a la unidad de ácido dicarboxílico que se encuentra dentro del rango anterior, las reacciones secundarias desfavorables como la reacción de eterificación atribuible a la deshidratación de los componentes de diol se pueden suprimir en la etapa siguiente (2).

40 La etapa (2) es la etapa de someter el dihidroxiéster (F) obtenido en la etapa (1) a una reacción de transesterificación con un diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico para obtener un oligómero.

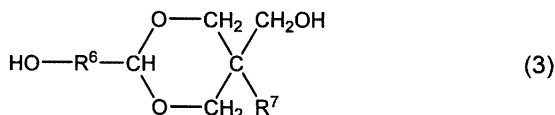
Los ejemplos del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico, usado en la etapa (2), preferiblemente incluyen, pero no están particularmente limitados a, un compuesto representado por la siguiente fórmula (2) o (3):

45 Fórmula 6



50 (en la que R⁴ y R⁵ representan cada uno independientemente cualquier sustituyente divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.)

Fórmula 7



55 (en la que R⁶ representa cualquier sustituyente divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo

5 hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono; y R⁷ representa cualquier sustituyente monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono).

10 Cada uno de R⁴, R⁵ y R⁶ es independientemente un sustituyente divalente y es preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente cualquier grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo isopropileno, un grupo butileno y un grupo isobutileno. R⁷ es un sustituyente monovalente y es preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente cualquier grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo y un grupo isobutilo.

15 Como ejemplo específico, el compuesto representado por la fórmula (2) es preferiblemente 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano. Como un ejemplo específico, el compuesto representado por la fórmula (3) es más preferiblemente 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietyl)-1,3-dioxano.

20 En la etapa (2), el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico, generado por la reacción de transesterificación del dihidroxiéster (F) con el diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico, se destila preferiblemente del sistema de reacción. Esto promueve además la reacción de transesterificación del dihidroxiéster (F) con el diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico. El diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico se destila preferiblemente del sistema de reacción hasta que la relación de la cantidad de la unidad de diol que no tiene esqueleto de acetal cíclico a la cantidad de la unidad de ácido dicarboxílico en el oligómero alcanza preferiblemente de 1,1 a 2,0 veces en moles, más preferiblemente de 1,1 a 1,6 veces en moles, más preferiblemente de 1,1 a 1,4 veces en moles. A la relación de la cantidad de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico a la cantidad de la unidad de ácido dicarboxílico en el oligómero que se encuentra dentro del rango anterior, se puede evitar que el diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico se destile del sistema de reacción junto con la destilación del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico del sistema de reacción

30 La etapa (2) se realiza hasta que la velocidad de la reacción de transesterificación del dihidroxiéster (F) con el diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico alcanza preferiblemente el 50 % en moles o más, más preferiblemente el 70 % en moles o más, aún más preferiblemente el 90 % en moles o más. La velocidad de la reacción utilizada en el presente documento se refiere a la relación de la cantidad de la unidad de diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico a la cantidad de la unidad de ácido dicarboxílico en el oligómero. Esta velocidad de la reacción se puede determinar mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN ¹H).

Preferiblemente, la etapa (2) satisface simultáneamente las siguientes condiciones [1] a [4]:

40 condición [1] donde la relación molar (b/a) de la cantidad molar (b) de un grupo carboxilo libre a la cantidad molar (a) de la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F) es de 0 a 0,035;
condición [2] donde la relación de carga (relación molar) (c/a) de la cantidad molar (c) del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico utilizado con la cantidad molar (a) de la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F) es de 0,01 a 0,80;
45 condición [3] donde las relaciones (b/a) y (c/a) satisfacen una relación representada por la siguiente expresión (III):

$$0 \leq (b/a) \times (c/a) \leq 0,003 \text{ (III); y}$$

50 condición [4] donde el sistema de reacción tiene una concentración de agua del 0,5 % en masa o inferior.

A continuación, se describirá cada condición.

55 La relación molar (b/a) de la cantidad molar (b) de un grupo carboxilo libre a la cantidad molar (a) de la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F) utilizado en la etapa (2) es de 0 a 0,035. Esto puede evitar la descomposición del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico por un grupo carboxilo libre. Esta prevención de la descomposición del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico permite que se produzca una resina de poliéster sin gelificarse o aumentar drásticamente su distribución de peso molecular. Dicha resina de poliéster que no está gelificada y tiene una distribución de peso molecular muy pequeña es excelente en cuanto a rendimiento mecánico y también es excelente en moldeabilidad, trabajabilidad secundaria, etc. (sin embargo, los efectos de la presente realización no se limitan a ellas). Desde ese punto de vista, la relación molar (b/a) es más preferiblemente de 0 a 0,020, aún más preferiblemente de 0 a 0,010.

65 La relación de carga (c/a; relación molar) de la cantidad molar (c) del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico utilizado con la cantidad molar (a) de la unidad de ácido dicarboxílico en el dihidroxiéster (F) en la etapa (2) es de 0,01 a 0,80. Esto facilita el control de la tasa de copolimerización del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico

para una resina de poliéster dentro del intervalo del 1 al 80 % en moles. La resina de poliéster resultante es excelente en propiedades que incluyen transparencia, rendimiento mecánico y resistencia al calor. La tasa de copolimerización utilizada en el presente documento se refiere a la relación de la cantidad de la unidad de diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico a la cantidad de la unidad de ácido dicarboxílico en la resina de poliéster.

5 Desde ese punto de vista, la relación de carga (c/a) es más preferiblemente de 0,05 a 0,70, más preferiblemente de 0,10 a 0,60.

10 En la etapa (2), el oligómero obtenido que tiene una mayor relación de abundancia del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico tiende a descomponerse más fácilmente por un grupo carboxilo libre en el dihidroxiéster (F). También desde ese punto de vista, las relaciones anteriores (b/a) y (c/a) satisfacen preferiblemente una relación representada por la siguiente expresión (III):

$$0 \leq (b/a) \times (c/a) \leq 0,003 \text{ (III)}$$

15 El producto de (b/a) y (c/a) es más preferiblemente de 0 a 0,0025, más preferiblemente de 0 a 0,0020, aún más preferiblemente de 0 a 0,0015. En el producto de (b/a) y (c/a) que se encuentra dentro del rango anterior, la descomposición del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico se puede suprimir de manera efectiva. Como resultado, se puede producir eficientemente una resina de poliéster que tiene excelentes propiedades.

20 El sistema de reacción tiene una concentración de agua del 0,5 % en masa o inferior. Esto puede prevenir efectivamente la descomposición del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico por el agua durante la reacción en la etapa (2). Desde ese punto de vista, la concentración de agua del sistema de reacción es más preferiblemente del 0,3 % en masa o inferior, aún más preferiblemente del 0,1 % en masa o inferior.

25 La etapa (2) puede realizarse en ausencia de un catalizador o puede realizarse usando un catalizador. En el caso de usar un catalizador, la cantidad del catalizador usado es preferiblemente del 0,0001 al 5 % en moles con respecto a la unidad de ácido dicarboxílico en el oligómero. Cualquiera de los catalizadores ejemplificados en relación con la etapa (1-i) puede usarse como catalizador. Estos catalizadores se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

30 La presión del sistema de reacción en la etapa (2) es preferiblemente de 10 a 500 kPa. La temperatura de reacción en la etapa (2) es más preferiblemente de 80 a 240 °C, más preferiblemente de 100 a 235 °C, aún más preferiblemente de 150 a 230 °C.

35 En la presente realización, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en el dihidroxiéster (F1), el dihidroxiéster (F2) y el dihidroxiéster (F3) pueden usarse como dihidroxiéster (F). Por ejemplo, dos o más dihidroxiésteres pueden usarse en combinación como dihidroxiéster (F). Por ejemplo, una mezcla que contiene el dihidroxiéster (F1), el dihidroxiéster (F2) y el dihidroxiéster (F3) satisface preferiblemente una condición en la que la relación molar (b/a) de la cantidad molar (b) de un grupo carboxilo libre a la cantidad molar (a) de la unidad de ácido dicarboxílico en la mezcla es de 0 a 0,035, y una condición donde la cantidad molar (a), la cantidad molar (b), y la cantidad molar esperada (c) del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico utilizado satisface una relación representada por la siguiente expresión (III):

$$0 \leq (b/a) \times (c/a) \leq 0,003 \text{ (III)}$$

45 La etapa (3) es la etapa de polimerizar el oligómero. La etapa (3) implica preferiblemente polimerizar el oligómero obtenido en la etapa (2), por policondensación a presión reducida. Preferiblemente, la presión del sistema de reacción en la etapa (3) se reduce poco a poco y finalmente se establece en 0,1 a 300 Pa. La presión final establecida a 300 Pa o menos en la reacción de policondensación puede promover suficientemente la velocidad de reacción de la reacción de policondensación. Además, la presión final establecida a 0,1 Pa o más en la reacción de policondensación logra una excelente economía. Preferiblemente, la temperatura del sistema de reacción en la etapa (3) se eleva poco a poco y finalmente se ajusta de 200 a 300 °C.

50 La etapa (3) puede realizarse en ausencia de un catalizador o puede realizarse usando un catalizador. En el caso de usar un catalizador, la cantidad del catalizador usado es preferiblemente del 0,0001 al 5 % en moles con respecto a la unidad de ácido dicarboxílico en el oligómero. Cualquiera de los catalizadores ejemplificados en relación con la etapa (1-i) puede usarse como catalizador. Estos catalizadores se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

60 En el método para producir una resina de poliéster de acuerdo con la presente realización, se pueden usar aditivos, tales como inhibidores de eterificación, varios estabilizadores (por ejemplo, estabilizadores de calor), modificadores de polimerización, estabilizadores de luz, agentes antiestáticos, lubricantes, antioxidantes y agentes de desmoldeo. Se pueden usar aditivos conocidos convencionalmente.

65 Los ejemplos de inhibidores de la eterificación incluyen compuestos de amina. Los ejemplos de estabilizadores térmicos incluyen ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido fenilfosfónico, éster de ácido fosfórico y éster de ácido

fosforoso. Los ejemplos de modificadores de polimerización incluyen: monoalcoholes alifáticos tales como decanol y hexadecanol; monoalcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico; ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido caproico, ácido láurico y ácido esteárico; y ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico. Los ejemplos de estabilizadores frente a la luz incluyen estabilizadores frente a la luz de amina impedida, absorbentes UV de benzotriazol y absorbentes UV de triazina. Los ejemplos de agentes antiestáticos incluyen el monoglicérido de éster de ácido graso de glicerina y el éster de ácido graso de sorbitán. Los ejemplos de lubricantes incluyen éster de ácido carboxílico alifático, éster de ácido graso de glicerina, éster de ácido graso de sorbitán y éster de ácido graso de pentaeritritol. Los ejemplos de antioxidantes incluyen antioxidantes de fenol y antioxidantes de éster de ácido fosforoso. Los ejemplos de agentes de desmoldeo incluyen éster de ácido carboxílico alifático, éster de ácido graso de glicerina, éster de ácido graso de sorbitán y éster de ácido graso de pentaeritritol.

La distribución de peso molecular (M_w/M_n) de la resina de poliéster que se puede obtener mediante el método de producción de la presente realización es preferiblemente de 2,5 a 12,0, más preferiblemente de 2,5 a 7,0, aún más preferiblemente de 2,5 a 5,0. La distribución de peso molecular se refiere a la relación (M_w/M_n) de un peso molecular promedio en peso a un peso molecular promedio en número y puede determinarse por cromatografía de exclusión por tamaños. En la presente realización, la distribución de peso molecular de la resina de poliéster se puede minimizar. Dicha resina de poliéster que tiene la distribución de peso molecular mínima es excelente en propiedades mecánicas y también se puede usar preferiblemente como resina de poliéster para un material de moldeo tal como moldeo por inyección o moldeo por extrusión.

La etapa (4-1) es la etapa de destilar la mezcla de diol (C) comprendiendo el componente (B) y/o el componente (A) en la etapa (2) y/o la etapa (3), y descomponer este componente (C) bajo una condición de pH de 10 o inferior, de modo que la concentración del componente (A) en el componente (C) es del 0,5 % en masa o inferior.

La mezcla de diol (C) puede descomponerse para tener una concentración de componente (A) del 0,5 % en masa o inferior para mejorar así la solubilidad en el diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico y convertir un componente en pentaeritritol, dioxanotriol o similares de sublimación baja. Por ejemplo, un componente sublimable (A) se sublima durante la destilación en la etapa (4-2) mencionada más adelante para contaminar desventajosamente el diol purificado (B1). Dicho problema puede prevenirse con este enfoque.

Los ejemplos del método de descomposición incluyen, entre otros, un método que implica mantener el pH a un valor bajo mediante la adición de un componente ácido a la mezcla de diol (C), y un método que implica realizar un tratamiento térmico. Entre ellos, se prefiere el tratamiento térmico desde el punto de vista de que el tratamiento térmico es conveniente y la cantidad de calor también se puede utilizar en la destilación en la etapa (4-2) mencionada más adelante.

La temperatura del tratamiento térmico en la etapa (4-1) es preferiblemente de 80 a 250 °C, más preferiblemente de 100 a 220 °C, aún más preferiblemente de 130 a 190 °C.

La presión del tratamiento térmico en la etapa (4-1) puede ser cualquiera de presión normal, presión reducida y presión aumentada, y es preferiblemente presión normal. El tiempo de tratamiento térmico en la etapa (4-1) es preferiblemente de 0,5 a 20 horas, más preferiblemente de 1 a 20 horas, más preferiblemente de 1 a 18 horas, aún más preferiblemente de 2 a 15 horas. La combinación del tiempo de calentamiento y la presión es preferiblemente de 80 a 250 °C durante 1 a 20 horas, más preferiblemente de 100 a 220 °C durante 1 a 18 horas, aún más preferiblemente de 130 a 190 °C durante 2 a 15 horas.

Bajo cada condición del tratamiento térmico que se encuentre dentro del rango anterior, el diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico en la mezcla de diol (C) puede descomponerse térmicamente de manera eficiente. Además, también se puede prevenir de manera más efectiva un problema tal que, como se ha descrito anteriormente, un componente sublimable (A) se sublima durante la destilación en la etapa (4-2) mencionada más adelante para contaminar el diol purificado (B1).

En las etapas (1), (2) y (3), los componentes de diol se destilan preferiblemente de los productos de reacción (sistema de reacción) para promover las reacciones en la dirección positiva. En la etapa (4-1), puede descomponerse al menos la mezcla de diol (C) que contiene el diol destilado en la etapa (2) y/o el diol destilado en la etapa (3). Por lo tanto, solo puede descomponerse la mezcla de diol (C) destilada del producto de reacción en cualquiera de las etapas (2) y (3); pueden descomponerse las mezclas de diol (C) destiladas de los productos de reacción de las etapas (2) y (3); o pueden descomponerse las mezclas de diol (C) destiladas del producto de reacción de la etapa (2) y/o la etapa (3) así como del producto de reacción de la etapa (1). En la presente realización, preferiblemente, las mezclas de diol (C) destiladas del producto de reacción de la etapa (2) y/o la etapa (3) así como del producto de reacción de la etapa (1) se descomponen desde el punto de vista de la eficiencia del reciclado. Específicamente, la mezcla de diol (C) comprendiendo el componente (B) y/o el componente (A) se destila preferiblemente del producto de reacción no solo en la etapa (2) y/o la etapa (3), sino también en la etapa (1) y a continuación se descompone. Más preferiblemente, la mezcla de diol (C) comprendiendo el componente (B) y/o el componente (A) se separa por destilación del producto de reacción en cada una de las etapas (1), (2) y (3), y a continuación se descompone.

Como se ha mencionado anteriormente, en la etapa (4-1), puede descomponerse al menos la mezcla de diol (C) destilada del producto de reacción de la etapa (2) y/o la etapa (3). Por ejemplo, antes de la etapa (4-1), se lleva a cabo la operación de destilación de los componentes correspondientes a la mezcla de diol (C) del producto de reacción de la etapa (2) y/o la etapa (3), y la mezcla de diol (C) así separada puede someterse al tratamiento de descomposición (etapa (4-1)). Alternativamente, en el caso de destilar la mezcla de diol (C) del producto de reacción de cada una de las etapas (1), (2) y (3) y descomponer esta mezcla de diol (C), por ejemplo, los componentes correspondientes a la mezcla de diol (C) se destilan del producto de reacción de cada una de las etapas (1), (2) y (3), y los componentes de estas etapas se pueden recuperar y someter al tratamiento de descomposición (etapa (4-1)).

Como se ha mencionado anteriormente, en los aspectos preferidos de las etapas (1), (2) y (3), los componentes de diol (componentes correspondientes a la mezcla de diol (C)) se eliminan por destilación de los productos de reacción para promover las reacciones en la dirección positiva. En este caso, los componentes de diol destilados en estas etapas pueden recuperarse y someterse como la mezcla de diol (C) al tratamiento de descomposición (Etapa (4-1)).

Además, convenientemente solo se pueden obtener como destilados los componentes de diol a recuperar en condiciones de destilación establecidas adecuadamente (temperatura de calentamiento, presión, etc.). Por ejemplo, los tipos de componentes de diol como subproductos se pueden predecir a partir de los materiales de partida utilizados en cada etapa. Las condiciones adecuadas de destilación pueden establecerse adecuadamente en consideración de propiedades tales como los puntos de ebullición de los componentes de diol. Como resultado, la mezcla de diol (C) se puede obtener convenientemente como un destilado.

Se puede añadir un componente alcalino para realizar el tratamiento de descomposición bajo una condición de pH de 10 o inferior en la etapa (4-1). Los ejemplos del componente alcalino usado incluyen: hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de calcio; carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio; bicarbonatos de metales alcalinos tales como bicarbonato de sodio; y metales alcalinotérreos como el hidróxido de magnesio.

El pH en el tratamiento térmico es de 10 o inferior, preferiblemente de 7 o inferior, más preferiblemente de 4 o inferior. Al pH que se encuentra dentro del rango anterior, el diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico, contenido en la mezcla de diol (C), puede descomponerse térmicamente de manera eficiente. También se puede prevenir de manera más efectiva dicho problema de que un componente sublimable (A) se sublime durante la destilación en la etapa (4-2) mencionada más adelante para contaminar el diol purificado (B1).

La etapa (4-2) es la etapa de destilar el componente (C) después de la etapa (4-1) para obtener un diol purificado (B1) comprendiendo el componente (B).

El componente (C) se puede destilar para eliminar de ese modo una cantidad traza de impurezas contenidas en el componente (C) tratado por la etapa (4-1). El diol obtenido tiene mayor pureza. El método de destilación no está particularmente limitado y puede ser cualquiera de los métodos de suministro por lotes y continuo. El aparato de destilación no está particularmente limitado y, por ejemplo, puede usarse un aparato de destilación conocido convencionalmente.

La presión a la que se realiza la destilación puede ser presión normal o presión reducida y es preferiblemente presión reducida. La destilación se puede realizar a presión reducida para reducir así el punto de ebullición de una pequeña cantidad de impurezas a eliminar. Además, esta destilación se puede realizar a baja temperatura. Por lo tanto, se pueden suprimir de manera más efectiva las reacciones secundarias desfavorables (por ejemplo, la reacción de eterificación atribuible a la deshidratación intermolecular del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico). Específicamente, la presión a la que se realiza la destilación es preferiblemente de 1 a 80 kPa, más preferiblemente de 2 a 20 kPa. La temperatura de destilación es preferiblemente de 100 a 200 °C, más preferiblemente de 110 a 170 °C.

La proporción del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico en el diol purificado (B1) obtenido por la etapa (4-2) es preferiblemente del 90,0 % en masa o más, más preferiblemente del 95,0 % en masa o más. La suma total del contenido de un aldehído derivado del diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico y el contenido de un componente acetal (B2) derivado del diol (B) que no tiene un esqueleto de acetal cíclico es preferiblemente del 8,0 % en masa o inferior en el diol purificado (B1). El contenido de un diol (B3) generado por la deshidratación intermolecular del diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico es preferiblemente del 3,0 % en peso o inferior en el diol purificado (B1). A la proporción de cada componente que se encuentra dentro del rango en el diol purificado (B1), este diol purificado (B1) puede reciclarse como material de partida para producir una resina de poliéster de excelente rendimiento mecánico.

Los ejemplos del componente acetal (B2) incluyen (2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolano, aunque difieren según los materiales de partida utilizados. Ejemplos del diol (B3) incluyen dietilenglicol y trietilenglicol, aunque difieren según los materiales de partida utilizados.

Después de la etapa (4-2), se puede realizar un postratamiento, si es necesario. El tipo de postratamiento puede determinarse considerando el tipo de diol purificado (B1), sus propiedades y su uso, etc. Los ejemplos de postratamiento incluyen filtración de materia insoluble, adsorción de impurezas residuales y filtración por extracción.

5 Preferiblemente, el método de producción de la presente realización comprende además la siguiente etapa (5): etapa (5) de suministrar el componente (B1) a la etapa (1).

10 La etapa (5) permite que el diol purificado (B1) se recicle en la producción de resina de poliéster. El diol purificado (B1) puede reciclarse mediante un método que usa el diol purificado (B1) como el diol (B) que no tiene un esqueleto de acetal cíclico para usar en la reacción de la etapa (1). Por ejemplo, en la etapa (1-i), el diol purificado (B1) puede usarse como diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para la reacción de esterificación con el ácido dicarboxílico (G) o como diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para la reacción de despolimerización del dihidroxiéster (F1-2'). En la etapa (1-iii), el diol purificado (B1) puede usarse como diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para la reacción de transesterificación con el dialquil éster de ácido dicarboxílico (E). En la producción de resina de poliéster de acuerdo con la presente realización usando el diol purificado (B1), la resina de poliéster obtenida puede tener una calidad y propiedades equivalentes y también una productividad mejorada, en comparación con una resina de poliéster producida sin el uso del diol purificado (B1) como diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico.

20 Preferiblemente, la resina de poliéster obtenida por el método de producción de la presente realización tiene una unidad derivada de cualquier compuesto representado por la fórmula (2) o (3) anterior como unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico. La unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es más preferiblemente una unidad derivada de 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano o 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxano. La resina de poliéster que tiene dicha estructura tiene propiedades mecánicas mejoradas. Además, la resina de poliéster obtenida por el método de producción de la presente realización es particularmente excelente en transparencia y resistencia al calor.

30 Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá más específicamente con referencia a los Ejemplos. Sin embargo, el alcance de la presente invención no pretende estar limitado por estos ejemplos. Los métodos de evaluación se realizaron de la siguiente manera:

35 Evaluación de resina de poliéster

(1) Peso molecular promedio en número y distribución de peso molecular (Mw/Mn)

40 Se disolvieron 2 mg de cada resina de poliéster en 20 g de cloroformo, y esta solución se usó como muestra. El peso de esta muestra se midió por cromatografía de exclusión por tamaños (GPC) y se calibró usando patrón de poliestireno para determinar un peso molecular promedio en número (Mn). A continuación, la distribución de peso molecular (Mw/Mn) se determinó a partir del peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw).

45 En GPC, se utilizó "TOSOH 8020" (fabricada por Tosoh Corp.) equipado con dos columnas "TSK GMHHR-L" (fabricada por Tosoh Corp.) y una columna "TSK G5000HR" (fabricada por Tosoh Corp.). La temperatura de la columna se ajustó a 40 °C. Se inyectó cloroformo como eluyente a la columna a un caudal de 1,0 ml/min, y la medición se realizó usando un detector UV.

50 (2) Diferencia de color (L*, a* y b*)

55 En la producción de resina de poliéster mencionada más adelante, cada resina después de la reacción se aisló en una hebra (diámetro: 3 mm) procedente de la boquilla de la válvula de ventilación inferior del recipiente de reacción y se cortó en una longitud de 3 mm a 4 mm. Se añadieron 5,8 g de la hebra cortada a una celda redonda (diámetro: 30 mm, altura: 15 mm, espesor: 2 mm) y se usó como muestra. Esta muestra se analizó en condiciones que implican 23 °C y 50 % de humedad relativa utilizando un medidor de diferencia de color ("Z-2000", fabricado por Nippon Denshoku Industries, Co., Ltd.) para determinar los valores L*, a* y b*.

(3) Tasa de copolimerización de diol que tiene esqueleto de acetal cíclico

60 La tasa de copolimerización de dioles que tienen un esqueleto de acetal cíclico se refiere a la relación de la cantidad de unidades de diol (A) que tienen un esqueleto de acetal cíclico a la cantidad de unidades de ácido dicarboxílico en una resina de poliéster (tasa de copolimerización de SPG). Se disolvieron 20 mg de cada resina de poliéster en 1 g de cloroformo deuterado, y esta solución se usó como muestra. Esta muestra fue analizada por RMN ¹H. La tasa de copolimerización de dioles que tienen un esqueleto de acetal cíclico se calculó a partir de la relación de área de pico obtenida. El instrumento de medición utilizado fue "NM-AL400" (400 MHz) fabricada por JEOL Ltd.

(4) Temperatura de transición vítrea

5 Aproximadamente 10 mg de cada muestra se pusieron en un recipiente no sellado hecho de aluminio y se analizaron en condiciones que implican una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C/min en una corriente de gas nitrógeno (30 ml/min) usando un calorímetro diferencial de barrido ("DSC/TA-50WS") fabricado por Shimadzu Corp.

(5) Concentración de diol (concentración de dietilenglicol, etc.)

10 La concentración de diol (concentración de dietilenglicol, etc.) se refiere a la relación de la cantidad de unidades de diol (dietilenglicol, etc.) a la cantidad de unidades de ácido dicarboxílico en una resina de poliéster. Se disolvieron 20 mg de cada resina de poliéster en 1 g de cloroformo deuterado, y esta solución se usó como muestra. Esta muestra fue analizada por RMN ¹H. La concentración de diol en dioles que tienen un esqueleto de acetal cíclico se calculó a partir de la relación de área de pico obtenida. El instrumento de medición utilizado fue "NM-AL400" (400 MHz) fabricado por JEOL Ltd.

Evaluación de destilado y solución mixta (mezcla que contiene una pluralidad de destilados recuperados)

20 (1) Análisis de componentes y cuantitativos

Se añadieron 0,02 g de un patrón interno a 1 g de cada analito (destilado o solución mixta), y esta mezcla se usó como muestra de ensayo. Esta muestra fue analizada por cromatografía de gases (GC).

25 Para un analito en forma de suspensión, se añadieron 0,5 g de tetrahidrofurano y 0,01 g de un patrón interno a 0,5 g de la muestra de ensayo, y la solución resultante se usó como muestra de ensayo.

En GC, se utilizaron "6850" (detector: TCD, columna: "DB-WAX") y "6890N" (detector: FID, columna: "DB-1") fabricados por Agilent Technologies, Inc.

30 (2) Medición de pH

El pH de cada analito (destilado o solución mixta) se midió usando un medidor de pH. El medidor de pH utilizado fue "F-52" fabricado por HORIBA, Ltd. Los electrodos se sumergieron en el destilado a presión atmosférica para la medición.

Ejemplo 1

Etapa 1; etapa de obtención del dihidroxiéster

40 Se cargaron 275,7 g de ácido tereftálico y 128,8 g de etilenglicol y se sometieron a reacción de esterificación mediante un método de rutina para obtener una resina de poliéster. Al éster obtenido, se le añadieron 77,3 g de etilenglicol para la despolimerización y 43 mg de dióxido de germanio para realizar la despolimerización a 225 °C a presión normal. El agua generada se eliminó por destilación, mientras que la reacción se llevó a cabo durante 1,5 horas. A continuación, se destiló el etilenglicol del producto de reacción durante 1 hora mediante el tratamiento térmico del producto de reacción a 225 °C a 13,3 kPa durante 1 hora para obtener un destilado (destilado (1)).

Etapa 2; etapa de obtención del oligómero

50 Después de eso, se añadieron 28 mg de titanato de tetra-n-butilo, 236,4 g de 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano (en adelante, también abreviado a SPG), 33 mg de acetato de potasio y 151 mg de fosfato de trietilo al producto de reacción. Se separó un destilado (destilado (2)) del producto de reacción mediante tratamiento térmico a 190 °C a 13,3 kPa durante 1 hora, mientras se dejaba que la reacción continuara.

55 Etapa 3; etapa de polimerización

Después de eso, el producto de reacción se calentó poco a poco, mientras que la presión se redujo poco a poco. Finalmente, la reacción de policondensación se realizó en condiciones que implican 280 °C y alto vacío (300 Pa o menos), mientras que se separó un destilado (destilado (3)) del producto de reacción. Cuando la viscosidad de la masa fundida a 280 °C alcanzó 120 Pa·s, la reacción se completó para obtener una resina de poliéster.

65 Los destilados (1) a (3) se recuperaron y se mezclaron para preparar una solución mixta. La solución mixta contenía el 94,0 % en masa de etilenglicol, el 0,9 % en masa de agua, el 1,6 % en masa de dietilenglicol, el 0,1 % en masa de trietilenglicol, el 1,5 % en masa de SPG y el 0,17 % en masa de 2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxolano y estaba en forma de suspensión que contenía sólidos blancos. Esta solución mixta tenía un pH de 2,80.

Etapa 4-1; etapa de descomposición

Esta solución mixta se introdujo en un reactor equipado con un matraz de tres bocas (3 l), un rectificador de tipo torre empaquetada, un condensador parcial, una trampa de frío, una bomba de vacío, un regulador de reducción de presión, una pala de agitación y un manto calentador y se agitó a 170 °C a presión normal durante 2 horas para obtener un líquido amarillo transparente. Este líquido amarillo contenía el 92,0 % en masa de etilenglicol, el 0,8 % en masa de agua, el 1,6 % en masa de dietilenglicol, el 0,1 % en masa de trietilenglicol, el 0,02 % en masa de SPG, el 1,3 % en masa de 2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxolano, el 0,4 % en masa de pentaeritritol y el 0,3 % en masa de dioxanotriol. La tasa de descomposición de SPG fue del 99,0 %. Esta tasa de descomposición se calculó de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{Tasa de descomposición} = 100 - [(\text{Masa de SPG contenida en el líquido después del tratamiento térmico}) / (\text{Masa de SPG contenida en la solución del material de partida antes del tratamiento térmico}) \times 100].$$

15 Etapa 4-2; etapa de obtención del diol purificado

Después de eso, este líquido amarillo se calentó totalmente a reflujo durante 1 hora en condiciones de 110 a 120 °C y 4 kPa usando el reactor mencionado anteriormente para eliminar el agua y los componentes que tienen un bajo punto de ebullición. A continuación, una porción del destilado se devolvió como una solución a reflujo a la columna de destilación en condiciones que involucran de 125 a 135 °C y 4 kPa, mientras que se obtuvo un diol purificado incoloro transparente (en adelante denominado EG purificado) sobre 4,5 horas. Este EG purificado contenía el 98,1 % en masa de etilenglicol, el 0,03 % en masa de agua y el 1,8 % en masa de 2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxolano, pero tenía una concentración de SPG igual o inferior al límite de detección (1 ppm).

25 Etapa 5

Se cargaron 275,7 g de ácido tereftálico, 87,1 g de EG purificado descrito anteriormente y 41,7 g de etilenglicol y se sometieron a reacción de esterificación mediante un método de rutina para obtener un éster. Al éster obtenido, se le añadieron adicionalmente 77,3 g de EG purificado y 43 mg de dióxido de germanio para realizar la despolimerización a 225 °C a presión normal. El agua generada se separó por destilación del producto de reacción, mientras que la reacción se llevó a cabo adicionalmente durante 1,5 horas. A continuación, se destiló etilenglicol del producto de reacción mediante tratamiento térmico a 225 °C a 13,3 kPa durante 1 hora. Después de eso, se añadieron 28 mg de titanato de tetra-n-butilo, 236,4 g de SPG, 33 mg de acetato de potasio y 151 mg de fosfato de trietilo al producto de reacción, seguido de reacción a 190 °C a 13,3 kPa durante 1 hora. Después de eso, el producto de reacción se calentó poco a poco, mientras que la presión se redujo poco a poco. Finalmente, la reacción de policondensación se realizó en condiciones que implican 280 °C y alto vacío (300 Pa o menos). Cuando la viscosidad de la masa fundida a 280 °C alcanzó 120 Pa·s, la reacción se completó para obtener una resina de poliéster. La resina de poliéster obtenida tenía un peso molecular promedio en número (Mn) de 15.000, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3,6, una temperatura de transición vítrea de 109 °C, una concentración de dietilenglicol del 2,7 % por mol, y una tasa de copolimerización de SPG del 45,6 % en moles. La resina de poliéster tenía un valor L* de 62,3, un valor a* de -1,0 y un valor b* de 0,4.

Ejemplo de referencia 1

45 Se cargaron 275,7 g de ácido tereftálico y 128,8 g de etilenglicol y se sometieron a reacción de esterificación mediante un método de rutina. Al éster obtenido, se le añadieron 77,3 g de etilenglicol para la despolimerización y 43 mg de dióxido de germanio para realizar la despolimerización a 225 °C a presión normal. El agua generada se eliminó por destilación, mientras que la reacción se llevó a cabo durante 1,5 horas. A continuación, se destiló etilenglicol del producto de reacción mediante tratamiento térmico a 225 °C a 13,3 kPa durante 1 hora.

50 Después de eso, 28 mg de titanato de tetra-n-butilo, 236,4 g de 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano, 33 mg de acetato de potasio y 151 mg de fosfato de trietilo se añadieron al producto de reacción. Se separó un destilado del producto de reacción mediante tratamiento térmico a 190 °C a 13,3 kPa durante 1 hora.

55 Después de eso, el producto de reacción se calentó poco a poco, mientras que la presión se redujo poco a poco. Finalmente, la reacción de policondensación se realizó en condiciones que implican 280 °C y alto vacío (300 Pa o menos), mientras que se destila un destilado del producto de reacción. Cuando la viscosidad de la masa fundida a 280 °C alcanzó 120 Pa·s, la reacción se completó para obtener una resina de poliéster.

60 La resina de poliéster obtenida tenía un peso molecular promedio en número (Mn) de 13.500, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3,5, una temperatura de transición vítrea de 109 °C, una concentración de dietilenglicol del 1,5 % por mol, y una tasa de copolimerización de SPG del 45,9 %. La resina de poliéster tenía un valor L* de 54,4, un valor a* de -0,3 y un valor b* de 1,4.

65

Ejemplo comparativo 1

Etapas 1 a 3

- 5 Las etapas 1, 2 y 3 se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los destilados (1) a (3) se recuperaron en las etapas 1 a 3 y se mezclaron para preparar una solución mixta.

Etapa 4-1

- 10 La solución mixta se ajustó a un pH de 11,33 mediante la adición de una solución acuosa que contenía el 10 % en masa de hidróxido de sodio a la solución mixta. Esta solución mixta que tenía un pH de 11,33 se introdujo en el mismo reactor que en el Ejemplo 1 (reactor equipado con un matraz de tres bocas (3 l), un rectificador de tipo torre empaquetada, un condensador parcial, una trampa de frío, una bomba de vacío, un regulador de reducción de presión, una pala de agitación y un manto calentador) y se agitó a 170 °C a presión normal durante 15 horas para obtener una suspensión que contenía sólidos blancos. Esta suspensión contenía el 95,0 % en masa de etilenglicol, el 1,0 % en masa de agua, el 1,6 % en masa de dietilenglicol, el 0,06 % en masa de trietilenglicol, el 1,1 % en masa de SPG, el 0,2 % en masa de 2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxolano, el 0,03 % en masa de pentaeritritol y el 0,03 % en masa de dioxanotriol y tenía una tasa de descomposición de SPG del 3,8 %.

20 Etapa 4-2

- Después de eso, esta suspensión se calentó totalmente a reflujo durante 1 hora en condiciones de 110 a 120 °C y 4 kPa usando el mismo reactor que en el Ejemplo 1 para eliminar el agua y los componentes que tienen un bajo punto de ebullición. A continuación, una parte del destilado se devolvió como una solución a reflujo a la columna de destilación en condiciones que implican de 125 a 135 °C y 4 kPa, mientras que se obtuvo un diol transparente incoloro purificado (EG purificado) durante 4,5 horas. Este diol purificado contenía el 98,1 % en masa de etilenglicol, el 0,06 % en masa de agua, el 0,1 % en masa de SPG y el 1,5 % en masa de 2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxolano.

30 Etapa 5

- Se cargaron 275,7 g de ácido tereftálico y 128,8 g de EG purificado y se sometieron a reacción de esterificación mediante un método de rutina. Al éster obtenido, se le añadieron 77,3 g de EG purificado y 43 mg de dióxido de germanio para realizar la despolimerización a 225 °C a presión normal. El agua generada se separó por destilación del producto de reacción, mientras que la reacción se llevó a cabo adicionalmente durante 1,5 horas. A continuación, se destiló etilenglicol del producto de reacción mediante tratamiento térmico a 225 °C a 13,3 kPa durante 1 hora. Después de eso, se añadieron 28 mg de titanato de tetra-n-butilo, 236,4 g de SPG, 33 mg de acetato de potasio y 151 mg de fosfato de trietilo al producto de reacción, seguido de reacción a 190 °C a 13,3 kPa durante 1 hora. Después de eso, el producto de reacción se calentó poco a poco, mientras que la presión se redujo poco a poco. Finalmente, la reacción de policondensación se realizó en condiciones que implican 280 °C y alto vacío (300 Pa o menos). Cuando la viscosidad de la masa fundida a 280 °C alcanzó 120 Pa·s, la reacción se completó para obtener una resina de poliéster. La resina de poliéster obtenida tenía un peso molecular promedio en número (Mn) de 13.000, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 5,4, una temperatura de transición vítrea de 104 °C, una concentración de dietilenglicol del 2,4 % por mol, y una tasa de copolimerización de SPG del 45,2 % por mol. La resina de poliéster tenía un valor L* de 55,3, un valor a* de -1,5 y un valor b* de 3,8.

Ejemplo comparativo 2

Etapas 1 a 3

- 50 Las etapas 1, 2 y 3 se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los destilados (1) a (3) se recuperaron en las etapas 1 a 3 y se mezclaron para preparar una solución mixta (en adelante denominada EG sin purificar).

Etapa 5

- 55 Se cargaron 275,7 g de ácido tereftálico y 128,8 g de EG no purificado y se sometieron a reacción de esterificación mediante un método de rutina. Al éster obtenido, se le añadieron 77,3 g de EG no purificado y 43 mg de dióxido de germanio para realizar la despolimerización a 225 °C a presión normal. El agua generada se separó por destilación del producto de reacción, mientras que la reacción se llevó a cabo adicionalmente durante 1,5 horas. A continuación, se destiló etilenglicol del producto de reacción mediante tratamiento térmico a 225 °C a 13,3 kPa durante 1 hora. Después de eso, se añadieron 28 mg de titanato de tetra-n-butilo, 236,4 g de SPG, 33 mg de acetato de potasio y 151 mg de fosfato de trietilo al producto de reacción, seguido de reacción a 190 °C a 13,3 kPa durante 1 hora. Después de eso, el producto de reacción se calentó poco a poco, mientras que la presión se redujo poco a poco. Finalmente, la reacción de policondensación se realizó en condiciones que implican 280 °C y alto vacío (300 Pa o menos). Cuando la viscosidad de la masa fundida a 280 °C alcanzó 120 Pa·s, la reacción se completó para obtener una resina de poliéster. La resina de poliéster obtenida tenía un peso molecular promedio en número Mn de 11.500,

una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 5,2, una temperatura de transición vítrea de 105 °C, una concentración de dietilenglicol del 2,2 % por mol y una tasa de copolimerización de SPG del 46,0 % por mol. La resina de poliéster tenía un valor L* de 59,5, un valor a* de -1,4 y un valor b* de 3,5.

5 Ejemplo comparativo 3

Etapas 1 a 3

10 Las etapas 1, 2 y 3 se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los destilados (1) a (3) se recuperaron en las etapas 1 a 3 y se mezclaron para preparar una solución mixta.

Etapa 4-1

15 La solución mixta se introdujo en el mismo reactor que en el Ejemplo 1 (reactor equipado con un matraz de tres bocas (3 l), un rectificador de tipo torre empaquetada, un condensador parcial, una trampa de frío, una bomba de vacío, un regulador de reducción de presión, una pala de agitación y un manto calentador) y se agitó a 170 °C a presión normal durante 2 horas para obtener un líquido amarillo transparente (en lo sucesivo, denominado EG tratado térmicamente).

20 Etapa 5

Se cargaron 275,7 g de ácido tereftálico y 128,8 g de EG tratado térmicamente y se sometieron a reacción de esterificación mediante un método de rutina. Al éster obtenido, se le añadieron 77,3 g de EG tratado térmicamente y 43 mg de dióxido de germanio para realizar la despolimerización a 225 °C a presión normal. El agua generada se separó por destilación del producto de reacción, mientras que la reacción se llevó a cabo adicionalmente durante 1,5 horas. A continuación, el etilenglicol se destiló por tratamiento térmico a 225 °C a 13,3 kPa durante 1 hora. Después de eso, se añadieron 28 mg de titanato de tetra-n-butilo, 236,4 g de 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano, 33 mg de acetato de potasio y 151 mg de fosfato de trietilo al producto de reacción, seguido de reacción a 190 °C a 13,3 kPa durante 1 hora. Después de eso, el producto de reacción se calentó poco a poco, mientras que la presión se redujo poco a poco. Finalmente, la reacción de policondensación se realizó en condiciones que implican 280 °C y alto vacío (300 Pa o menos). Cuando la viscosidad de la masa fundida a 280 °C alcanzó 120 Pa·s, la reacción se completó para obtener una resina de poliéster. La resina de poliéster obtenida tenía un peso molecular promedio en número (Mn) de 11.000, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 5,4, una temperatura de transición vítrea de 104 °C, una concentración de dietilenglicol del 2,3 % por mol, y una tasa de copolimerización de SPG del 45,7 % por mol. La resina de poliéster tenía un valor L* de 58,0, un valor a* de -1,2 y un valor b* de 3,9.

Ejemplo comparativo 4

40 Etapas 1 a 3

Las etapas 1, 2 y 3 se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los destilados (1) a (3) se recuperaron en las etapas 1 a 3 y se mezclaron para preparar una solución mixta.

45 Etapa 4-2

La solución mixta se introdujo en el mismo reactor que en el Ejemplo 1 (reactor equipado con un matraz de tres bocas (3 l), un rectificador de tipo torre empaquetada, un condensador parcial, una trampa de frío, una bomba de vacío, un regulador de reducción de presión, una pala de agitación y un manto calentador) y se llevó totalmente a reflujo durante 1 hora en condiciones de 110 a 120 °C y 4 kPa para eliminar el agua y los componentes que tienen un bajo punto de ebullición. Una parte del destilado se trajo nuevamente como una solución a reflujo a la columna de destilación en condiciones que implican 125 a 135 °C y 4 kPa, mientras que se obtuvo un diol purificado incoloro transparente en 4,5 horas. Este diol purificado contenía el 98,0 % en masa de etilenglicol, el 0,05 % en masa de agua, el 0,1 % en masa de SPG y el 1,7 % en masa de 2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxolano.

55 Etapa 5

60 Se cargaron 275,7 g de ácido tereftálico y 128,8 g del diol purificado obtenido anteriormente y se sometieron a reacción de esterificación mediante un método de rutina. Al éster obtenido, se le añadieron 77,3 g del diol purificado obtenido anteriormente y 43 mg de dióxido de germanio para realizar la despolimerización a 225 °C a presión normal. El agua generada se separó por destilación del producto de reacción, mientras que la reacción se llevó a cabo adicionalmente durante 1,5 horas. A continuación, se destiló etilenglicol del producto de reacción mediante tratamiento térmico a 225 °C a 13,3 kPa durante 1 hora. Después de eso, se añadieron 28 mg de titanato de tetra-n-butilo, 236,4 g de 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano, 33 mg de acetato de potasio y 151 mg de fosfato de trietilo al producto de reacción, seguido de reacción a 190 °C a 13,3 kPa durante 1 hora. Después de eso, el producto de reacción se calentó poco a poco, mientras que la presión se redujo poco a

5 poco. Finalmente, la reacción de policondensación se realizó en condiciones que implican 280 °C y alto vacío (300 Pa o menos). Cuando la viscosidad de la masa fundida a 280 °C alcanzó 120 Pa·s, la reacción se completó para obtener una resina de poliéster. La resina de poliéster obtenida tenía un peso molecular promedio en número (Mn) de 13.500, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 4,6, una temperatura de transición vítrea de 105 °C, una concentración de dietilenglicol del 2,2 % por mol, y una tasa de copolimerización de SPG del 45,5 % por mol. La resina de poliéster tenía un valor L* de 58,2, un valor a* de -1,1 y un valor b* de 3,1.

10 Los resultados del Ejemplo 1, el Ejemplo de referencia 1 y los Ejemplos comparativos 1 a 4 se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Mn	15.000	13.500	13.000	11.500	11.000	13.500
Mw/Mn	3,6	3,5	5,4	5,2	5,4	4,6
L*	62,3	54,4	55,3	59,5	58,0	58,2
a*	-1,0	-0,3	-1,5	-1,4	-1,2	-1,1
b*	0,4	1,4	3,8	3,5	3,9	3,1
Tg (°C)	109	109	104	105	104	105
Concentración de DEG (% molar)	2,7	1,5	2,4	2,2	2,3	2,2
Tasa de copolimerización de SPG (% molar)	45,6	45,9	45,2	46,0	45,7	45,5
DEG: dietilenglicol SPG: 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano						

15 Estos resultados demostraron que al menos el método de producción del Ejemplo 1 puede purificar eficientemente los dioles en el sistema de reacción y puede producir además una resina de poliéster que tiene excelentes propiedades.

La presente solicitud se basa en la Solicitud de Patente Japonesa n.º 2012-123137 presentada el 30 de mayo de 2012 en la Oficina de Patentes de Japón.

20

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una resina de poliéster que comprende una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diol, en donde al menos una porción de la unidad de diol es una unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, comprendiendo el método las siguientes etapas (1) a (4-2):

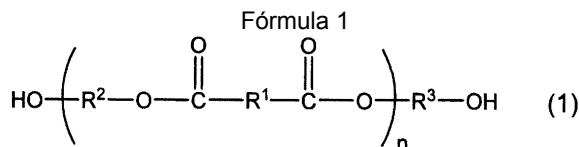
etapa (1) de hacer reaccionar uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico (G), una resina de poliéster que comprende un ácido dicarboxílico (G) y un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico, y un dialquil éster de ácido dicarboxílico (E), con un diol (B) que no tiene esqueleto de acetal cíclico para obtener un dihidroxiéster (F) representado por la siguiente fórmula (1);

etapa (2) de someter el dihidroxiéster (F) a una reacción de transesterificación con un diol (A) que tiene un esqueleto de acetal cíclico para obtener un oligómero;

etapa (3) de polimerizar el oligómero;

etapa (4-1) de destilar una mezcla de diol (C) que comprende el componente (B) y/o el componente (A) en la etapa (2) y/o la etapa (3), y descomponer el componente (C) bajo una condición de pH de 10 o inferior, de modo que la concentración del componente (A) en el componente (C) sea del 0,5 % en masa o inferior; y

etapa (4-2) de destilar el componente (C) después de la etapa (4-1) para obtener un diol purificado (B1) que comprende el componente (B):



(en la que R¹, R² y R³ representan cada uno independientemente cualquier sustituyente divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, y n es 1 o más y 200 o menos).

2. El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la siguiente etapa (5):

etapa (5) de suministrar el componente (B1) a la etapa (1).

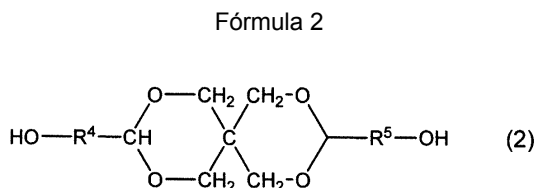
3. El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la descomposición en la etapa (4-1) es un tratamiento térmico.

4. El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el tratamiento térmico se realiza bajo una condición en la que el componente (C) se mantiene de 80 a 250 °C durante 1 a 20 horas.

5. El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R² y R³ en la fórmula (1) representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

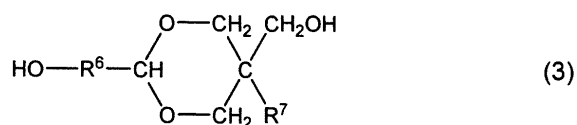
6. El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R¹ en la fórmula (1) es un grupo derivado de cualquier compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

7. El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es una unidad derivada de cualquier compuesto representado por la siguiente fórmula (2):



(en la que R⁴ y R⁵ representan cada uno independientemente cualquier sustituyente divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono) o la siguiente fórmula (3):

Fórmula 3



5

(en la que R⁶ representa cualquier sustituyente divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono; y R⁷ representa cualquier sustituyente monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono).

10

8. El método para producir la resina de poliéster de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es una unidad derivada de 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecano o 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxano.

15