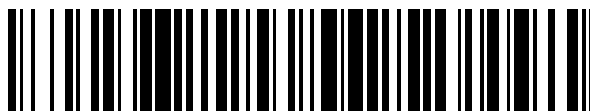


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 824**

51 Int. Cl.:

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/83 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2013 PCT/KR2013/004451**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13176467**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2013 E 13793953 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2857431**

54 Título: **Procedimiento de preparación de resina de poliéster**

30 Prioridad:

25.05.2012 KR 20120056282

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

23.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, YOO JIN;
KIM, JI-HYUN y
KIM, JONG-RYANG**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 755 824 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

Procedimiento de preparación de resina de poliéster.

5 Campo técnico

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

Antecedentes de la técnica

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

20 En la preparación de una resina de poliéster, las proporciones de materias primas presentes en la cadena principal de la resina de poliéster final varían dependiendo de la reactividad de las materias primas durante la esterificación o transesterificación y del grado de vaporización de las materias primas durante la policondensación. Puesto que la reactividad de los componentes de diol, tipificados mediante alquilenglicoles, disminuye en el orden de dioles primarios > dioles secundarios > dioles terciarios, el porcentaje residual de componentes de diol en las cadenas principales de poliéster disminuye en este orden. Por esta razón, cuando se pretende sintetizar una resina de poliéster usando un alcohol secundario o terciario, se requiere un tiempo de reacción suficientemente prolongado, o se obtiene un rendimiento de reacción muy bajo.

30 En años recientes se ha conocido un procedimiento para sintetizar una resina de poliéster utilizando como agente reaccionante un alcohol tal como 1,4-ciclohexanodimetanol o isosorbida.

35 El documento WO2011031112 describe una resina de poliéster copolimerizada con isosorbida y 1,4-ciclohexanodimetanol y que presenta una resistencia mejorada al impacto y un procedimiento para preparar la misma.

El documento EP1593702 describe un procedimiento para la producción de copoliéster de politereftalato de etileno a partir de ácido tereftálico, ácido isoftálico y etilenglicol.

40 Sin embargo, la utilización de un alcohol secundario dificulta lograr un rendimiento elevado de reacción y un grado notablemente mejorado de la polimerización de la resina. Esto es, cuando se usa isosorbida con el fin de incrementar las propiedades físicas (por ejemplo, resistencia al calor) de la resina, se provoca un grado bajo de polimerización, o permanece sin participar en la reacción una cantidad excesivamente grande de materias primas. Como resultado, la resina de poliéster final puede presentar problemas de baja resistencia al impacto o durabilidad y propiedades de aspecto muy malas.

45 Por otro lado, es conocido que diversas formas de metales u óxidos metálicos se pueden usar como catalizadores para una reacción de esterificación o transesterificación. Un ejemplo de tales catalizadores es óxido de antimonio disuelto en una disolución de glicol. Sin embargo, el uso del compuesto de antimonio provoca la formación de un complejo insoluble de antimonio que obtura las hileras en el procedimiento de preparación de la resina. Como resultado, se provocan detenciones frecuentes del trabajo durante el hilado de la resina, o se requiere un lavado continuo de las hileras.

50 El documento US2005008885 describe un procedimiento para incorporar eficazmente un absorbente de UV en una resina de poliéster. El procedimiento incluye formar una mezcla de reacción que comprende un componente de diol, un componente diácido seleccionado de entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos, derivados de ácidos dicarboxílicos, y mezclas de los mismos, un compuesto que contiene antimonio, un compuesto que contiene fósforo, un compuesto que contiene metal y un absorbente de UV.

60 Actualmente, las presiones medioambientales y las regulaciones legales con respecto a las resinas plásticas están creciendo continuamente. Es particularmente importante determinar si las resinas plásticas (tales como recipientes de envasado de alimentos) en contacto directo con compuestos que contienen alimento dañan a los seres humanos.

65 Además, algunas resinas de poliéster ya conocidas no pierden sustancialmente su viscosidad durante la extrusión en caliente, dificultando moldearlas en productos finales con un grosor uniforme, o fabricar productos de gran

volumen o de gran área.

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

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar la resina de poliéster que presenta un valor de color b de 1 o inferior, comprendiendo el procedimiento:

esterificar componentes de diol que comprenden 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto otros compuestos de diol, comprendiendo los componentes de ácido dicarboxílico ácido tereftálico, en presencia de un catalizador de reacción de esterificación que comprende un compuesto de cinc; y la reacción de esterificación se lleva a cabo a una presión de 0 a 10.0 kg/cm² y a una temperatura de 150 a 300°C, y añadir un estabilizador a base de fósforo a la mezcla de reacción de esterificación en el momento en el que el grado de esterificación alcance por lo menos 80%;

añadir un catalizador de policondensación al producto de la reacción de esterificación antes del inicio de la reacción de policondensación; y

someter el producto de la reacción de esterificación a policondensación,

en el que la cantidad de los componentes de diol o componentes de ácido dicarboxílico que permanece sin reaccionar sin participar en la reacción de esterificación es inferior a 20%, y

el tiempo de la reacción de esterificación es 200 a 300 minutos, y

el grado de esterificación de por lo menos 80% significa que se hace reaccionar por lo menos 80% de los componentes de ácido dicarboxílico.

Descripción detallada de la invención

Objetivos técnicos

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar una resina de poliéster que presenta unas excelentes propiedades físicas tales como resistencia elevada al calor, a sustancias químicas y al impacto, y presenta excelentes propiedades de aspecto, transparencia elevada, y características de moldeo superiores, en el que, en dicho procedimiento, los agentes reaccionantes se dejan reaccionar con eficacia elevada en un tiempo corto.

Soluciones técnicas

La presente descripción proporciona una resina de poliéster que incluye: restos de componentes de ácido dicarboxílico que incluyen ácido tereftálico; y restos de componentes de diol que incluyen 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto otros componentes de diol, en el que la resina de poliéster contiene 1 a 100 ppm de un catalizador a base de cinc, en términos del contenido de átomo metálico central, sobre la base de la cantidad total de la resina, y 10 ppm a 300 ppm de un estabilizador a base de fósforo.

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar la resina de poliéster, que incluye: esterificar componentes de diol, que incluyen 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto otros componentes de diol, con componentes de ácido dicarboxílico que incluyen ácido tereftálico, en presencia de un catalizador de reacción de esterificación que incluye un compuesto de cinc; y la reacción de esterificación se lleva a cabo a una presión de 0 a 10.0 kg/cm² y a una temperatura de 150 a 300°C, y añadir un estabilizador a base de fósforo a la mezcla de reacción de esterificación en el momento en el que el grado de esterificación alcance por lo menos 80%; añadir un catalizador de policondensación al producto de la reacción de esterificación antes del inicio de la reacción de policondensación, y someter el producto de la reacción de esterificación a policondensación, en el que la cantidad de los componentes de diol o componentes de ácido dicarboxílico que permanece sin reaccionar sin participar en la reacción de esterificación es inferior a 20%, y el tiempo de la reacción de esterificación es 200 a 300 minutos, y el grado de esterificación de por lo menos 80% significa que se hace reaccionar por lo menos 80% de los componentes de ácido dicarboxílico.

A continuación se describe con mayor detalle una resina de poliéster según la presente invención y un procedimiento de preparación de la misma según formas de realización específicas de la invención.

5 Según un aspecto de la descripción, una resina de poliéster puede incluir: restos de componentes de ácido dicarboxílico que incluyen ácido tereftálico; y restos de componentes de diol que incluyen 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto otros componentes de diol, en el que la resina de poliéster contiene 1 a 100 ppm de un catalizador a base de cinc, en términos del contenido del átomo metálico central, sobre la base de la cantidad total de la resina, y 10 ppm a 300 ppm de un estabilizador a base de fósforo.

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

20 Como se conoce previamente, la isosorbida es un alcohol secundario con poca reactividad. Las resinas de poliéster que usan isosorbida presentan propiedades físicas mejoradas tales como buena resistencia al calor, pero permanece sin reaccionar un exceso de isosorbida sin que participe en una reacción de esterificación. La presencia de isosorbida sin reaccionar deteriora enormemente las propiedades mecánicas, la resistencia química y las propiedades de aspecto de las resinas de poliéster como productos finales.

25 Por el contrario, la resina de poliéster según la actual descripción se sintetiza mediante el siguiente procedimiento de preparación específico según la invención, e incluye una cantidad controlable de isosorbida. Particularmente, la resina de poliéster que incluye una cantidad relativamente grande de isosorbida puede asegurar las propiedades físicas, convirtiendo a la resina de poliéster en aplicable a productos comerciales, y puede presentar una transparencia particularmente elevada.

30 Las excelentes propiedades de aspecto y elevada transparencia de la resina de poliéster parecen deberse a un tiempo acortado de reacción de esterificación y a un tiempo acortado de contacto a una temperatura elevada, que resultan del uso del catalizador de reacción de esterificación, que incluye un compuesto de cinc, y la adición del estabilizador a base de fósforo al final de la reacción de esterificación.

35 Otras resinas de poliéster conocidas hasta el momento se han sintetizado mediante adición o uso de diversos tipos de aditivos, colorantes, etc., para lograr propiedades de aspecto mejoradas o transparencia. Por el contrario, la resina de poliéster según la actual descripción puede presentar unas excelentes propiedades de aspecto y elevada transparencia, convirtiendo a la resina de poliéster en adecuada para la comercialización incluso sin usar ningún aditivo o colorante adicional.

40 Específicamente, la resina de poliéster presenta excelentes propiedades de aspecto, por ejemplo un color b de 3 o menos, preferentemente 1 o menos, que indica transparencia elevada. El valor de color b es el determinado por la escala L, a, b de Hunter.

45 Durante el transcurso de la síntesis de la resina de poliéster, una cantidad relativamente pequeña de las materias primas permanece sin reaccionar sin participar en la reacción y las materias primas reaccionan con eficiencia elevada y un grado elevado de polimerización. De este modo, la resina de poliéster puede presentar una viscosidad intrínseca de 0.5 a 1.0 dl/g.

50 Como se utiliza en la presente memoria, el término "resto" se refiere a un cierto segmento o unidad que está incluido en un producto y deriva de un compuesto específico cuando el compuesto específico participa en una reacción química para formar el producto. Por ejemplo, los restos de los componentes de ácido dicarboxílico y los restos de los componentes de diol se refieren a segmentos derivados de los componentes de ácido dicarboxílico y segmentos derivados de los componentes de diol en el poliéster formado mediante una reacción de esterificación o policondensación, respectivamente.

55 La expresión "componentes de ácido dicarboxílico" está destinada a incluir ácidos dicarboxílicos tales como ácido tereftálico, ésteres alquílicos del mismo (incluyendo ésteres de alquilo inferior de C₁-C₄ tales como ésteres de monometilo, de monoetilo, de dimetilo, de dietilo, o de dibutilo), y/o anhídridos de ácido de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos pueden reaccionar con los componentes de diol para formar restos de ácido dicarboxílico, tales como restos de tereftaloilo.

60 El uso de ácido tereftálico como uno de los componentes de ácido dicarboxílico en la síntesis del poliéster puede contribuir a mejoras en las propiedades físicas, tales como resistencia al calor, resistencia a sustancias químicas,

o resistencia a la meteorología (por ejemplo, prevención de la reducción del peso molecular o del amarilleamiento causado por UV) de la resina de poliéster.

5 Los componentes de ácido dicarboxílico pueden incluir además componentes de ácido dicarboxílico aromático, componentes de ácido dicarboxílico alifático, o mezclas de los mismos, como otros componentes de ácido dicarboxílico. La expresión "otros componentes de ácido dicarboxílico" significa componentes de ácido dicarboxílico distintos del ácido tereftálico.

10 Los componentes de ácido dicarboxílico aromático pueden ser ácidos dicarboxílicos aromáticos de C₈-C₂₀, preferentemente C₈-C₁₄, o mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos de los componentes de ácido dicarboxílico aromático incluyen, pero no se limitan a, ácido isoftálico, ácidos naftalenodicarboxílicos tales como ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácidos difenildicarboxílicos, ácido 4,4'-estilbenodicarboxílico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, y ácido 2,5-tiofenodicarboxílico.

15 Los componentes de ácido dicarboxílico alifático pueden ser componentes de ácido dicarboxílico alifático de C₄-C₂₀, preferentemente C₄-C₁₂, o mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos de los ácidos dicarboxílicos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, ácidos ciclohexanodicarboxílicos tales como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, y componentes de ácido dicarboxílico alifático lineal, ramificado, o cíclico, tales como ácido ftálico, ácido sebácico, ácido succínico, ácido isodecilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido glutárico, y ácido azelaico.

25 Los componentes de ácido dicarboxílico pueden incluir: 50 a 100% en moles, preferentemente 70 a 100% en moles, de ácido tereftálico; y 0 a 50% en moles, preferentemente 0 a 30% en moles, de por lo menos un ácido dicarboxílico seleccionado de entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos. Si el contenido de ácido tereftálico en los componentes de ácido dicarboxílico no está comprendido en el intervalo definido anteriormente, las propiedades físicas (tales como resistencia al calor, resistencia a sustancias químicas, o resistencia a la meteorología) de la resina de poliéster se pueden deteriorar.

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

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

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

45 Los dioles aromáticos pueden incluir compuestos de diol aromáticos de C₈-C₄₀, preferentemente C₈-C₃₃. Los ejemplos específicos de los compuestos de diol aromáticos incluyen, pero no se limitan a, óxidos de etileno tales como polioxietileno-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.2)-polioxietileno-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxietileno-(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(6)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.4)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(3.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxietileno-(3.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, y polioxietileno-(6)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, y/o derivados de adición de bisfenol A con óxido de propileno (polioxietileno-(n)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(n)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, o polioxipropileno-(n)-polioxietileno-(n)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano). En la presente memoria, n significa el número de las unidades de polioxietileno o de polioxipropileno.

55 Los dioles alifáticos pueden incluir compuestos de diol alifáticos de C₂-C₂₀, preferentemente C₂-C₁₂. Los ejemplos específicos de los compuestos de diol alifáticos incluyen, pero no se limitan a, componentes de diol alifáticos lineales, ramificados, o cíclicos, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol (por ejemplo, 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol), 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol (por ejemplo, 1,6-hexanodiol), neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol), 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y tetrametilciclobutanodiol.

65 Como se describe anteriormente, los componentes de diol de la resina de poliéster pueden incluir 5 a 60% en moles, preferentemente 8 a 45% en moles, de isosorbida. Si el contenido de isosorbida en los componentes de diol es inferior a 5% en moles, la resistencia al calor o la resistencia a sustancias químicas de la resina de poliéster puede ser insuficiente, y las características de viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster pueden no ser exhibidas. Por otra parte, si el contenido de isosorbida excede 60% en moles, se pueden deteriorar las

propiedades de aspecto de la resina o productos de poliéster, o se puede producir amarilleamiento.

5 Durante el transcurso de la síntesis de la resina de poliéster se usa un estabilizador a base de fósforo. La resina de poliéster puede contener 10 ppm a 300 ppm, preferentemente 20 ppm a 200 ppm, del estabilizador a base de fósforo. Los ejemplos específicos de tales estabilizadores a base de fósforo incluyen ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, y fosfonoacetato de trietilo. Estos estabilizadores a base de fósforo se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más de los mismos.

10 La resina de poliéster según la presente invención puede incluir 1 a 100 ppm de un catalizador a base de cinc, en términos del contenido de átomo metálico central, sobre la base de la cantidad total de la resina. Los ejemplos específicos de tales catalizadores a base de cinc incluyen acetato de cinc, dihidrato de acetato de cinc, cloruro de cinc, sulfato de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de cinc, citrato de cinc, y gluconato de cinc. Estos catalizadores a base de cinc se pueden usar solos o como una mezcla de los mismos.

15 Durante el transcurso de la síntesis según la presente invención de la actual resina de poliéster, se usa en la reacción de policondensación un catalizador de policondensación que incluye un compuesto de titanio, un compuesto de germanio, un compuesto de antimonio, un compuesto de aluminio, un compuesto de estaño, o una mezcla de los mismos. La resina de poliéster según la presente descripción puede incluir 1 a 100 ppm del catalizador de policondensación, en términos del contenido del átomo metálico central, sobre la base de la cantidad
20 total de la resina.

25 Como el compuesto de titanio, se pueden ejemplificar titanato de tetraetilo, titanato de acetiltripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de polibutilo, titanato de 2-etilhexilo, titanato de octilenglicol, titanato de lactato, titanato de trietanolamina, titanato de acetato de acetilo, titanato de acetoacetato de etilo, titanato de isoestearoilo, dióxido de titanio, un copolímero de dióxido de titanio/dióxido de silicio, y un copolímero de dióxido de titanio/dióxido de circonio.

30 Como el compuesto de germanio, se pueden ejemplificar dióxido de germanio (GeO_2), tetracloruro de germanio (GeCl_4), etilenglicóxido de germanio, acetato de germanio, un copolímero de los mismos, y mezclas de los mismos. Preferentemente, se usa dióxido de germanio. También se puede usar dióxido de germanio cristalino o amorfo o dióxido de germanio soluble en glicol.

35 Según la invención, un procedimiento para preparar la resina de poliéster incluye: esterificar componentes de diol, que incluyen 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto otros compuestos de diol, con componentes de ácido dicarboxílico, que incluyen ácido tereftálico, en presencia de un catalizador de reacción de esterificación, que incluye un compuesto de cinc; y la reacción de esterificación se lleva a cabo a una presión de 0 a 10.0 kg/cm² y a una temperatura de 150 a 300°C, y añadir un estabilizador a base de fósforo a la mezcla de reacción de esterificación en el momento cuando el grado de esterificación alcance por lo menos 80%; añadir un catalizador de policondensación al producto de la reacción de esterificación antes del inicio
40 de la reacción de policondensación; y someter el producto de la reacción de esterificación a policondensación, en el que la cantidad de los componentes de diol o componentes de ácido dicarboxílico que permanece sin reaccionar sin participar en la reacción de esterificación es inferior a 20%, y el tiempo de la reacción de esterificación es 200 a 300 minutos, y el grado de esterificación de por lo menos 80% significa que se hace reaccionar por lo menos 80% de los componentes de ácido dicarboxílico.

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

50 La utilización del catalizador de reacción de esterificación que incluye un compuesto de cinc, y la adición del estabilizador a base de fósforo al final de la reacción de esterificación, permiten completar la reacción de esterificación en un tiempo relativamente corto, específicamente 200 a 300 minutos.

55 El tiempo acortado de la reacción de esterificación acorta el tiempo de contacto a una temperatura elevada, contribuyendo a una mejora en el color de la resina de poliéster. El tiempo de reacción acortado también es ventajoso en términos de reducción de consumo de energía. De este modo, la resina de poliéster proporcionada por el procedimiento de preparación puede exhibir excelentes propiedades de aspecto y transparencia elevada, haciendo a la resina de poliéster adecuada para la comercialización incluso sin usar ningún aditivo o colorante adicional.

60 Específicamente, la resina de poliéster proporcionada mediante el procedimiento de preparación presenta excelentes propiedades de aspecto, por ejemplo un color b de 1 o menos, que indica transparencia elevada. El

valor del color b es el determinado por la escala L, a, b de Hunter.

5 En el procedimiento según la presente invención para preparar la actual resina de poliéster, la cantidad de los componentes de diol o de los componentes de ácido dicarboxílico que permanece sin reaccionar sin participar en la reacción de esterificación es inferior a 20%. Esta eficiencia elevada de la reacción parece ser debida a que se
10 usa el catalizador a base de cinc, y se añade el estabilizador a base de fósforo en un punto de tiempo predeterminado. De este modo, en el procedimiento según la invención para preparar la resina de poliéster, puesto que la mayoría de los componentes de diol o los componentes de ácido dicarboxílico como materias primas participan en la reacción, la cantidad de los materiales que permanece sin reaccionar es relativamente pequeña. La resina de poliéster así sintetizada presenta excelentes propiedades físicas descritas anteriormente, y se puede aplicar fácilmente a productos comerciales.

15 Los detalles de los componentes de ácido dicarboxílico, incluyendo ácido tereftálico, ciclohexanodimetanol, isosorbida, y otros compuestos de diol, son los mismos como se describen anteriormente.

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

25 Según la invención, la reacción de esterificación entre los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol se lleva a cabo a una presión de 0 a 10.0 kg/cm² y a una temperatura de 150 a 300°C. Las condiciones de la reacción de esterificación se pueden variar apropiadamente dependiendo de las características específicas del poliéster final, de la relación molar entre los componentes de ácido dicarboxílico y el glicol, o de las condiciones de procesamiento. Las condiciones ejemplificativas para la reacción de esterificación incluyen una presión de 0 a 5.0 kg/cm², preferentemente 0.1 a 3.0 kg/cm², y una temperatura de 200 a 270°C, preferentemente 240 a 260°C.

30 La reacción de esterificación se puede llevar a cabo de una manera discontinua o continua. Las materias primas se pueden añadir separadamente, pero se prefiere la adición de una suspensión de los componentes de diol y los componentes de ácido dicarboxílico. La suspensión se puede preparar disolviendo los componentes de diol, incluyendo la isosorbida, en forma de un sólido a temperatura ambiente en agua o etilenglicol, y mezclando la disolución con los componentes de ácido dicarboxílico, incluyendo ácido tereftálico. Alternativamente, la suspensión se puede preparar fundiendo isosorbida a 60°C o más, y mezclando la isosorbida fundida con los
35 componentes de ácido dicarboxílico, incluyendo ácido tereftálico, y los otros componentes de diol. Adicionalmente se puede añadir agua a la suspensión de los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol copolimerizados de isosorbida, etilenglicol, y otros. La adición de agua ayuda a potenciar la fluidez de la suspensión.

40 Según una forma de realización preferida de la presente invención, la relación molar entre los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol que participan en la reacción de esterificación puede ser de 1:1.05 a 1:3.0. Si la cantidad de los componentes de diol es menor que límite inferior (es decir, 1:1.05), los componentes de ácido dicarboxílico pueden permanecer sin reaccionar tras la polimerización, provocando una mala transparencia de la resina. Por otra parte, si la cantidad de los componentes de diol excede el límite superior (es
45 decir, 1:3.0), se puede reducir el porcentaje de polimerización, o se puede deteriorar la productividad de la resina.

50 Según la presente invención, se añade un estabilizador a base de fósforo al final de las primera y segunda reacciones de esterificación, por ejemplo en el momento cuando cada uno de los grados de esterificación alcanza por lo menos 80%. El grado de esterificación de por lo menos 80% significa que se hace reaccionar por lo menos 80% de los componentes de ácido dicarboxílico. El grado de esterificación se puede medir analizando el contenido de los grupos ácido carboxílico terminales de los componentes de ácido dicarboxílico.

55 Según una forma de realización de la presente invención, el estabilizador a base de fósforo se utiliza en una cantidad de 10 ppm a 300 ppm, preferentemente 20 ppm a 200 ppm, sobre la base del peso de la resina. Los ejemplos específicos de tales estabilizadores a base de fósforo son los mismos que los descritos anteriormente.

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

de poliéster.

Según otra forma de realización preferida de la invención, la reacción de policondensación incluye permitir que el producto de la reacción de esterificación de los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol reaccionen a una temperatura de 150 a 300°C y a una presión reducida de 600 a 0.01 mmHg durante 1 a 24 horas.

La reacción de policondensación se puede llevar a cabo a una temperatura de 150 a 300°C, preferentemente 200 a 290°C, y más preferentemente 260 a 280°C, y a una presión reducida de 600 a 0.01 mmHg, preferentemente 200 a 0.05 mmHg, y más preferentemente 100 a 0.1 mmHg. La condición de presión reducida de la reacción de policondensación permite la eliminación de glicol, un subproducto de la reacción de policondensación, del sistema. Si la reacción de policondensación se lleva a cabo fuera del intervalo de presión reducida definido anteriormente (400 a 0.01 mmHg), la eliminación del subproducto puede ser insuficiente.

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

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

Según una forma de realización de la presente invención, como catalizador de policondensación, se puede utilizar un compuesto de titanio, un compuesto de germanio, un compuesto de antimonio, un compuesto de aluminio, un compuesto de estaño, o una mezcla de los mismos. Los ejemplos del compuesto de titanio y del compuesto de germanio son los mismos que los descritos anteriormente.

Efecto ventajoso de la invención

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

Detalles para poner en práctica la invención

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

<Ejemplos 1-4: preparación de resinas de poliéster>

Los agentes reaccionantes y acetato de cinc (un catalizador de reacción de esterificación), en las cantidades mostradas en la tabla 1, se mezclaron en un reactor de 7 l. La mezcla se sometió a esterificación (ES) a una presión de 2.0 kg/cm² y a una temperatura de 255°C durante el tiempo de reacción mostrado en la tabla 1.

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

Cuando se descargó del sistema 80-99% de agua como subproducto tras terminar la reacción de esterificación, se añadió un catalizador de germanio en una cantidad de 200 ppm (en términos del contenido del elemento central) con respecto al peso total de los agentes reaccionantes. A continuación, se llevó a cabo una reacción de policondensación a una presión de 0.5 mmHg y a una temperatura de 275°C. La reacción se prolongó hasta que la viscosidad alcanzó un nivel deseado, proporcionando una resina de poliéster.

<Ejemplos 1-3 comparativos: preparación de resinas de poliéster>

Ejemplos 1-2 comparativos

Las resinas de poliéster se prepararon de la misma manera que en los ejemplos 1-4, con la excepción de que se cambiaron las composiciones de los agentes reaccionantes como se muestra en la tabla 2, y el estabilizador a base de fósforo se añadió en la etapa inicial de la reacción de esterificación.

Ejemplo 3 comparativo

Se preparó una resina de poliéster de la misma manera que en los ejemplos 1-4, con la excepción de que se cambió la composición de los agentes reaccionantes como se muestra en la tabla 2, y no se usó el catalizador a base de cinc.

<Ejemplos 1-2 experimentales: medidas de las propiedades físicas de resinas de poliéster preparadas en los ejemplos 1-4 y ejemplos 1-3 comparativos>

Las propiedades físicas de las resinas de poliéster preparadas en los ejemplos 1-4 y ejemplos 1-3 comparativos se midieron mediante los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 1 experimental: medida de la viscosidad intrínseca (IV)

Cada uno de los polímeros se disolvió en orto-clorofenol (OCP) a 150°C. La concentración del polímero se ajustó a 0.12%. La medida se realizó usando un viscosímetro Ubbelohde en un baño termostático a 35°C.

Ejemplo 2 experimental: medida de la resistencia al calor (Tg)

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

Las composiciones de las resinas de los ejemplos 1-4 y ejemplos 1-3 comparativos, y los resultados experimentales, se muestran en las tablas 1 y 2.

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

Componentes		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Componentes de diácido	TPA (% en peso)	100	100	100	80
	AA (% en peso)	-	-	-	20
	CHDA (% en peso)	-	-	-	-
Componentes de diol	ISB (% en peso)	11	21	2	26
	CHDM (% en peso)	54	56	42	0
	EG (% en peso)	35	23	26	74
	BPA-EO (% en peso)	0	0	0	30
Catalizador de reacción de ES	Zn (ppm)	10	30	50	20
Tiempo para la adición del estabilizador	Etapas inicial/final de la ES	Final	Final	Final	Final
Resultados experimentales	Porcentaje de reacción de los monómeros (%)	91	92	88	85
	Tiempo de la reacción de ES (min)	259	247	237	274
	IV (dl/g)	0.75	0.75	0.65	0.8
	Resistencia al calor (Tg)	90	92	121	104
	Color b	0	-2	3	1

[Tabla 2] Composiciones de las resinas de los ejemplos 1-3 comparativos y resultados de los ejemplos 1-2 experimentales

Componentes		Ejemplo 1 comparativo	Ejemplo 2 comparativo	Ejemplo 3 comparativo
Componentes de diácido	TPA (% en peso)	100	100	100
	AA (% en peso)	-	-	-
	CHDA (% en peso)	-	-	-
Componentes de diol	ISB (% en peso)	8	21	39
	CHDM (% en peso)	55	56	22
	EG (% en peso)	37	23	39
	BPA-EO (% en peso)	0	0	0
Catalizador de reacción de ES	Zn (ppm)	10	30	0

ES 2 755 824 T3

Componentes		Ejemplo 1 comparativo	Ejemplo 2 comparativo	Ejemplo 3 comparativo
Tiempo para la adición del estabilizador	Etapa inicial/final de la ES	Etapa inicial	Etapa inicial	-
Resultados experimentales	Porcentaje de reacción de los monómeros (%)	72	79	92
	Tiempo de la reacción de ES (min)	235	241	384
	IV (dl/g)	0.7	0.7	0.7
	Resistencia al calor (Tg)	108	106	108
	Color b	3	4	6

5 Como se puede apreciar a partir de los resultados en las tablas 1-2, las reacciones de esterificación se completaron en 280 min. en los ejemplos 1-4, y los porcentajes de reacción de los monómeros fueron 85% o mayores, indicando reactividad elevada. Se confirmó que cada una de las resinas de poliéster de los ejemplos 1-4 presenta un color b de 3 o menos.

10 Por el contrario, los porcentajes de reacción de los monómeros fueron inferiores a 80% en las resinas de poliéster de los ejemplos 1-2 comparativos, que usaron el catalizador de reacción de ES de cinc, pero se sintetizaron añadiendo el estabilizador a base de fósforo en la etapa inicial de la reacción de esterificación.

15 En la resina de poliéster del ejemplo 3 comparativo, que no usa catalizador de reacción de ES de cinc y ningún estabilizador a base de fósforo, el tiempo de reacción se prolongó enormemente, y como resultado, la velocidad de reacción de los monómeros se elevó hasta un nivel comparable a los tiempos de reacción en los ejemplos 1-4. Sin embargo, las propiedades de aspecto de la resina de poliéster del ejemplo 3 comparativo se deterioraron drásticamente. Se confirmó que la resina de poliéster del ejemplo 3 comparativo presenta un valor de color b de 6.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar la resina de poliéster que presenta un valor de color b de 1 o inferior, comprendiendo el procedimiento:

5 esterificar componentes de diol que comprenden 5 a 60% en moles de isosorbida, 10 a 80% en moles de un ciclohexanodimetanol, y el resto otros compuestos de diol, con los componentes de ácido dicarboxílico que comprenden ácido tereftálico, en presencia de un catalizador de reacción de esterificación que comprende un compuesto de cinc; y la reacción de esterificación se lleva a cabo a una presión de 0 a 10.0 kg/cm² y una temperatura de 150 a 300°C, y añadir un estabilizador a base de fósforo a la mezcla de reacción de esterificación en un momento cuando el grado de esterificación alcance por lo menos 80%;

10 añadir un catalizador de policondensación al producto de reacción de esterificación antes del inicio de la reacción de policondensación; y

15 someter el producto de reacción de esterificación a policondensación,

20 en el que la cantidad de los componentes de diol o componentes de ácido dicarboxílico que permanece sin reaccionar sin participar en la reacción de esterificación es de menos de 20%, y

el tiempo de reacción de esterificación es 200 a 300 minutos, y

25 el grado de esterificación de por lo menos 80% significa que se hace reaccionar por lo menos 80% de los componentes de ácido dicarboxílico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que una relación molar entre los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol que participan en la reacción de esterificación es de 1:1.05 a 1:3.0.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el estabilizador a base de fósforo se utiliza en una cantidad de 10 ppm a 300 ppm, sobre la base del peso de la resina.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador a base de cinc se utiliza en una cantidad de 1 a 100 ppm, en términos del contenido de átomo metálico central, sobre la base del peso de la resina.

35 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de policondensación del producto de reacción de esterificación se lleva a cabo a una temperatura de 150 a 300°C y a una presión reducida de 600 a 0.01 mmHg durante 1 a 24 horas.

40 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de policondensación es por lo menos un compuesto catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos de titanio, compuestos de germanio, compuestos de antimonio, compuestos de aluminio y compuestos de estaño.