

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 865 498**

51 Int. Cl.:

C08G 63/84 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C09J 167/02 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2016 PCT/JP2016/053225**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16125829**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2016 E 16746660 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.03.2021 EP 3255081**

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

30 Prioridad:

06.02.2015 JP 2015022032

06.02.2015 JP 2015022033

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

15.10.2021

73 Titular/es:

TOYOBO CO., LTD. (100.0%)

2-8 Dojima Hama 2-Chome, Kita-ku, Osaka-shi

Osaka 530-8230, JP

72 Inventor/es:

OHASHI, HIDETO y

SHIMIZU, HIDEKI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 865 498 T3

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

DESCRIPCIÓN

Resina de poliéster copolimerizada y procedimiento para producir la misma

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a una resina de poliéster copolimerizada que presenta una excelente resistencia al calor y un tono de color excelente y una carga ambiental reducida. La presente invención se refiere también a un procedimiento para producir la misma.

Antecedentes de la técnica

10 El poliéster representado por tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), naftalato de polietileno (PEN), etc. es excelente en sus características mecánicas y químicas. Además, se han utilizado poliésteres copolimerizados altamente funcionalizados preparados mediante la selección de diversas clases y tipos de ingredientes ácidos/ingredientes alcohólicos según las solicitudes, dependiendo de sus características en amplios campos que incluyen, por ejemplo, una fibra para prendas de vestir y materiales industriales; una película y una hoja para un paquete, una cinta magnética y una óptica; una botella que es un producto moldeado hueco; una carcasa para piezas eléctricas y electrónicas; un aglutinante para una pintura, un adhesivo y una tinta; y otros tales como un producto moldeado de plástico de ingeniería.

15 El poliéster se ha producido habitualmente preparando una mezcla de oligómeros mediante una reacción de esterificación o reacción de transferencia de éster de ácido dicarboxílico y/o un derivado en forma de éster del mismo con diol y/o un derivado en forma de éster del mismo, y sometiendo el oligómero resultante de la mezcla a una policondensación en fase líquida utilizando un catalizador a alta temperatura *al vacío*.

20 Con respecto a un catalizador utilizado para la policondensación de poliéster como tal, se han utilizado ampliamente un compuesto de antimonio o un compuesto de germanio y un compuesto de titanio.

25 Un trióxido de antimonio es un catalizador que es menos costoso y que tiene una excelente actividad catalítica. Sin embargo, cuando se usa como ingrediente principal o, en otras palabras, cuando se usa en una cantidad tal que logra una tasa de polimerización práctica, el antimonio metálico se separa por policondensación. Como resultado, se generan partes oscurecidas o productos contaminados en el poliéster resultante.

30 En cuanto a un catalizador, excepto el compuesto de antimonio que tiene una excelente actividad catalítica y que es capaz de preparar el poliéster que está libre del problema anterior, ya se ha puesto en práctica un compuesto de germanio. Sin embargo, este catalizador tiene el problema de que es muy caro. Además, puede destilarse de un sistema de reacción al exterior durante una polimerización. Por consiguiente, la concentración de catalizador en el sistema de reacción puede cambiar y el control de la polimerización puede resultar difícil. Por tanto, existe un problema al utilizar el compuesto de germanio como ingrediente principal del catalizador.

El poliéster producido usando un compuesto de titanio representado por titanato de tetraalcoxi tiene el problema de que es susceptible de deteriorarse térmicamente en un moldeo por fusión y también de que el poliéster resultante está significativamente coloreado.

35 En vista de las circunstancias anteriores, ha existido una demanda de un catalizador de policondensación que use un ingrediente metálico excepto los tipos de antimonio, germanio y titanio como ingrediente metálico principal del catalizador; que tiene una excelente actividad catalítica; y que puede producir poliéster que tiene un tono de color excelente y una estabilidad térmica excelente y que tiene una transparencia excelente en su producto moldeado.

40 En cuanto a un nuevo catalizador de policondensación que satisface la demanda anterior, se ha descrito un sistema catalítico que consta de un compuesto de aluminio y un compuesto de fósforo y está recibiendo la atención del público.

Además, en cuanto a un procedimiento para producir poliéster mediante el sistema catalítico de policondensación anterior, se han descrito procedimientos preferidos (por ejemplo, véanse los documentos de patente 1 a 5).

45 El poliéster representado por tereftalato de polietileno obtenido en el sistema catalizador de policondensación anterior contiene solo una pequeña cantidad de ingredientes copolimerizados distintos del ácido tereftálico y etilenglicol. Este poliéster tiene un buen tono de color, una buena transparencia y una buena estabilidad térmica y cumple los requisitos anteriores. Sin embargo, en el caso del poliéster copolimerizado, una disminución en la velocidad de la reacción de policondensación es significativa. Por consiguiente, el tono de color del poliéster resultante puede empeorar y el peso molecular puede disminuir debido a una reacción de descomposición térmica cuando se lleva a cabo una reacción de policondensación en una extensión del peso molecular deseado.

50 En cuanto a uno de los procedimientos para mejorar la velocidad de policondensación, el Documento de Patente 2 menciona un procedimiento de producción en el que se agrega ácido tereftálico a un oligómero preparado mediante una esterificación, a continuación la esterificación se lleva a cabo una vez más a una temperatura alta, después de lo cual se obtiene un oligómero que satisface una condición de viscosidad específica, una condición de valor de ácido específico, una condición de valor de grupo hidroxilo específico, una condición de peso molecular específico y una

condición de esterificación específica y el producto resultante se somete a una policondensación. Sin embargo, según el procedimiento de producción del Documento de Patente 2, se agrega ácido tereftálico a un oligómero preparado mediante una reacción de esterificación de ácido dicarboxílico con diol y, después de eso, la esterificación se lleva a cabo a alta temperatura durante mucho tiempo debido a una mala solubilidad del ácido tereftálico. En el poliéster copolimerizado, como resultado de la esterificación a alta temperatura durante mucho tiempo, es difícil controlar una composición de un ingrediente de glicerol y controlar un grupo hidroxilo terminal del oligómero. Además, existe otro problema de que el poliéster resultante es susceptible de colorearse debido a la afectación de una traza de humedad contenida en el ácido dicarboxílico que se añade posteriormente y también por el oxígeno.

En el Documento de Patente 4, se describe que la velocidad de la reacción de policondensación se puede mejorar cuando la proporción de un grupo hidroxilo terminal a los grupos terminales totales de un producto de reacción preparado por una reacción de un ingrediente de ácido dicarboxílico con un ingrediente de diol se hace dentro de un intervalo del 55 al 75 % molar. Sin embargo, en un caso de poliéster copolimerizado que tiene un sistema complejo tal que la relación de un ingrediente de ácido tereftálico a los ingredientes de ácido dicarboxílico totales es del 75 % molar o menos y que un ingrediente de diol está constituido por dos o más clases de dioles, no es posible producir eficazmente el poliéster copolimerizado que tiene un alto peso molecular y una composición estable incluso si la reacción de policondensación se lleva a cabo según el procedimiento mencionado en el Documento de Patente 4.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta al público (JP-A) N.º 2002-322250

Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta al público (JP-A) N.º 2002-322255

Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta al público (JP-A) N.º 2002-327052

Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa abierta al público (JP-A) N.º 2005-112873

Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta al público (JP-A) N.º 2006-291030

Descripción de la invención

Problema que la invención va a resolver

Los inventores han preparado varios poliésteres copolimerizados que consisten en ácido tereftálico y otro o más ácido(s) dicarboxílico como ingrediente de ácido dicarboxílico y dos o más dioles como ingrediente de diol según los procedimientos mencionados en los documentos de patente anteriores y han intentado usarlos como un producto moldeado tal como una película u hoja y como adhesivo para adherir al metal, etc. Como resultado, han encontrado que un empeoramiento del tono de color y un comportamiento de descomposición térmica de la propia resina de poliéster copolimerizada causan un problema en un uso real, tal como la coloración de una solución adhesiva con el paso del tiempo y una disminución de la propiedad adhesiva.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar una resina de poliéster copolimerizada que se produce utilizando un catalizador de policondensación que contiene ingredientes metálicos distintos del antimonio, germanio y titanio como ingrediente principal del catalizador y que puede producir una resina adhesiva que tiene un tono de color excelente y una excelente durabilidad cuando se usa para un adhesivo que se aplicará a varios usos. La presente invención también tiene como objetivo proporcionar un procedimiento para producir la resina de poliéster copolimerizada como tal, en el que la tasa de policondensación es alta y tanto la calidad como la productividad son compatibles entre sí.

Medios para resolver el problema

En una producción de un poliéster usando un compuesto de tipo antimonio convencional, tipo germanio o tipo titanio como catalizador o sin usar catalizador, se ha realizado normalmente una esterificación de un ingrediente de ácido dicarboxílico con un ingrediente de diol de tal manera que el ingrediente de ácido dicarboxílico se hace reaccionar con una cantidad excesiva del ingrediente diol para preparar un oligómero que es un intermedio de reacción. En el oligómero preparado como tal, la proporción de un grupo hidroxilo terminal es alta. Además, en una polimerización del poliéster usando ácido tereftálico y etilenglicol como ingredientes principales, existe una tendencia tal que, cuando una relación (relación molar; G/A) del ingrediente diol (cantidad molar; G) al ingrediente de ácido dicarboxílico (cantidad molar; A) disminuye, la solubilidad del ácido tereftálico en el sistema de reacción de esterificación disminuye y el progreso de la reacción de esterificación se vuelve más lento. Con el fin de llevar a cabo la esterificación suficiente hasta el punto de no causar afección por una reacción de policondensación que se realice posteriormente, ya se sabía como resultado del hallazgo de los inventores de que el G/A debería ser 1,50 o más.

Sin embargo, se ha encontrado que, cuando el G/A como tal se aplica a una resina de poliéster copolimerizada que se somete a una policondensación usando un catalizador de polimerización que contiene al menos un miembro seleccionado de compuestos de aluminio y al menos un miembro seleccionado de compuestos de fósforo, la velocidad

de policondensación es lenta y no es posible preparar la resina de poliéster copolimerizada altamente viscosa deseada. También se ha encontrado que, cuando la resina copolimerizada preparada por el procedimiento anterior se disuelve en un solvente y se usa como adhesivo o similar, surgen problemas tales que los cambios en el tono de color con el transcurso del tiempo son grandes y que, cuando se usa como adhesivo, la propiedad adhesiva con un sustrato disminuye.

Como resultado de las investigaciones de los inventores, se ha encontrado ahora que se puede preparar un adhesivo que tenga una propiedad adhesiva suficiente y una estabilidad excelente en un tono de color usando una resina de poliéster copolimerizada que tenga un ingrediente de ácido dicarboxílico con una proporción de un ingrediente tereftálico del 75 % molar o menos y un ingrediente de diol que tiene dos o más tipos de dioles, en el que una disminución en una viscosidad reducida de la resina de poliéster copolimerizada después de someterla a un tratamiento térmico a 275 °C durante 2 horas en un ambiente de nitrógeno es de 0,20 dl/g o menos y en el que el valor b de color de la resina de poliéster copolimerizada es 5 o menos. También se ha encontrado que, cuando una relación (relación molar, G/A) de una relación (cantidad molar total, G) del ingrediente diol a una relación (cantidad molar total, A) del ingrediente de ácido dicarboxílico en la producción de la resina de poliéster copolimerizada se prepara dentro de un intervalo de 0,8 a 1,4, se puede suprimir una disminución en la velocidad de reacción en una reacción de policondensación que se llevará a cabo más tarde, por lo que se puede preparar la resina de poliéster copolimerizada que tiene una viscosidad suficiente.

Como resultado de intensas investigaciones, los inventores han descubierto que los problemas anteriores pueden resolverse por los siguientes medios y han logrado la presente invención.

Por tanto, la presente invención consta de las siguientes constituciones.

1. Una resina de poliéster copolimerizada, que comprende, como ingredientes constituyentes, un ingrediente de ácido dicarboxílico que contiene un 75 % molar o menos de ácido tereftálico y un ingrediente de diol que contiene dos o más tipos de dioles, caracterizada porque la resina de poliéster copolimerizada satisface lo siguiente (1) y (2):

(1) Una disminución de la viscosidad reducida después de que la resina de poliéster copolimerizada se someta a un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 275 °C durante 2 horas es de 0,20 dl/g o menos; y

(2) Un valor de color b es 5 o menos.

2. La resina de poliéster copolimerizada según el punto anterior 1., en la que la resina de poliéster copolimerizada contiene de 1 a 80 ppm de un átomo de aluminio derivado de un compuesto de aluminio que es un catalizador de polimerización y de 10 a 100 ppm de un átomo de fósforo derivado de un compuesto de fósforo que es un catalizador de polimerización, hasta una masa total de la resina de poliéster copolimerizada.

3. La resina de poliéster copolimerizada de acuerdo con los puntos 1. o 2. anteriores, en la que el ingrediente de ácido dicarboxílico contiene un 75 % molar o menos de ácido tereftálico y contiene un 80 % molar o más de una suma de ácido tereftálico y al menos un miembro seleccionado de un grupo que consiste en ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido sebáico y ácido azelaico, y en la que el ingrediente de diol contiene un 80 % molar o más de una suma de al menos dos miembros seleccionados de un grupo que consiste en etilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,4-ciclohexano dimetanol.

4. Un procedimiento para producir una resina de poliéster copolimerizada, que comprende, como ingredientes constituyentes, un ingrediente de ácido dicarboxílico que contiene un 75 % molar o menos de ácido tereftálico con respecto a los ingredientes de ácido dicarboxílico totales y un ingrediente de diol que contiene dos o más tipos de dioles, en el que el procedimiento usa un catalizador de polimerización que contiene al menos un miembro seleccionado de compuestos de aluminio y al menos un miembro seleccionado de compuestos de fósforo, caracterizado porque el procedimiento satisface los siguientes (3) y (4):

(3) Una relación (G/A) de una cantidad molar (G) de ingredientes de diol totales a una cantidad molar (A) de ingredientes de ácido dicarboxílico totales cuando se inicia una reacción de esterificación es de 0,8 a 1,4; y

(4) Una concentración de un grupo de ácido carboxílico terminal y una concentración de un grupo hidroxilo terminal en un producto de reacción intermedio obtenido después de terminar la reacción de esterificación son de 500 a 1500 eq/ton y de 1500 a 3000 eq/ton, respectivamente.

5. El procedimiento para producir una resina de poliéster copolimerizada según el punto 3 anterior, en el que la relación del grupo hidroxilo terminal a los grupos terminales totales en el producto de reacción intermedio obtenido después de terminar la reacción de esterificación es del 55 al 75 % molar.

6. El procedimiento para producir una resina de poliéster copolimerizada según los puntos 4 o 5 anteriores, en el que el ingrediente de ácido dicarboxílico contiene un 75 % molar o menos de ácido tereftálico y contiene un 80 % molar o más de una suma de ácido tereftálico y al menos un miembro seleccionado de un grupo que consiste en

ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido azelaico, y en el que el ingrediente de diol contiene un 80 % molar o más de una suma de al menos dos miembros seleccionados de un grupo que consiste en etilenglicol, neopentilo glicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,4-ciclohexano dimetanol.

- 5 7. Un adhesivo que contiene la resina de poliéster copolimerizada mencionada en cualquiera de los anteriores
1. a 3. Ventajas de la invención

De acuerdo con la presente invención, ahora es posible preparar una resina de poliéster copolimerizada útil como adhesivo de alta calidad que tiene una excelente resistencia al calor y una excelente resistencia a la intemperie. Además, dado que se puede realizar una reacción de esterificación a baja temperatura en poco tiempo, es posible controlar fácilmente una composición de grupo terminal de un producto después de la reacción de esterificación. Además, la velocidad de policondensación es alta y se puede preparar la resina de poliéster copolimerizada que tiene una excelente resistencia al calor y un tono de color excelente y, además, se mejora significativamente su productividad. Además, dado que un líquido destilado de la reacción de esterificación y la reacción de policondensación se pueden suprimir al mínimo, se puede disminuir la pérdida de producción y se puede producir la resina de poliéster copolimerizada a bajo coste. Además, se puede disminuir una cantidad descargada de glicol excesivo y se puede reducir la carga ambiental.

Mejor modo de realizar la invención

La presente invención se ilustrará ahora en detalle como a continuación.

En la presente invención, «una resina de poliéster copolimerizada» abarca un compuesto catalizador de polimerización que se mencionará más adelante. Aunque puede decirse que es un tipo de «composición» desde el punto de vista de que contiene una sustancia química distinta del «poliéster copolimerizado», en la presente invención se la denomina «resina de poliéster copolimerizada» debido a que una cantidad del compuesto catalizador de polimerización es muy pequeña. Incidentalmente, también puede haber algunos casos en los que se simplifique y se denomine «poliéster copolimerizado».

El poliéster copolimerizado según la presente invención es un poliéster en el que un ingrediente de ácido dicarboxílico y un ingrediente de diol son ingredientes principales y tal cosa se forma a partir del ingrediente dicarboxílico que contiene un 75 % molar o menos de ácido tereftálico a componentes de ácido dicarboxílico total y el ingrediente de diol que contiene dos o más tipos de dioles.

La razón por la cual una proporción de ácido tereftálico es del 75 % molar o menos se mencionará más adelante. El límite inferior de la proporción de ácido tereftálico no está particularmente limitado y puede ser incluso del 0 % molar.

En cuanto al ácido dicarboxílico distinto del ácido tereftálico, se enumeran un ácido dicarboxílico alifático saturado ejemplificado por ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecandicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido hexadecanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclobutanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,5-norbornanodicarboxílico y ácido dimérico; un ácido dicarboxílico alifático insaturado ejemplificado por ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico; y un ácido dicarboxílico aromático ejemplificado por ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido 5-(metal alcalino)-sulfoisoftálico, ácido difénico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-bifenilsulfona dicarboxílico, ácido 4,4'-bifenil éter dicarboxílico, ácido 1,2-bis(fenoxi)etano-p,p'-dicarboxílico, ácido pamoico y ácido antracenedicarboxílico.

En cuanto al ácido dicarboxílico distinto del ácido tereftálico, se prefiere que contenga al menos un miembro seleccionado de un grupo que consiste en ácido ortoftálico y ácido isoftálico en vista de una propiedad física, etc. del poliéster resultante. Además de lo anterior, se prefiere contener al menos un miembro seleccionado de un grupo que consiste en ácido adípico, ácido sebácico y ácido azelaico en vista de las propiedades físicas, etc. del poliéster resultante. Si es necesario, también se puede usar otro ácido dicarboxílico como ingrediente constituyente. En cuanto a un ingrediente de ácido dicarboxílico, se prefiere que contenga un 75 % molar o menos de ácido tereftálico y una suma de «ácido tereftálico» y «al menos un miembro seleccionado de un grupo que consiste en ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido azelaico» ocupa preferiblemente un 80 % molar o más y más preferiblemente ocupa un 90 % molar o más. En una realización más preferida, se prefiere que el ingrediente de ácido dicarboxílico contenga ácido tereftálico en una proporción de un 75 % molar o menos y que una suma de ácido tereftálico y al menos un miembro seleccionado de un grupo que consta de ácido ortoftálico y ácido isoftálico preferiblemente ocupa un 80 % molar o más y más preferiblemente ocupa un 90 % molar o más.

Además del ácido dicarboxílico como tal, el ácido policarboxílico también se puede usar junto con la condición de que su cantidad sea pequeña. En cuanto al ácido policarboxílico como tal, se ejemplifican ácido etanotricarboxílico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido piromelítico, ácido trimelítico, ácido trimésico y ácido 3,4,3',4'-bifeniltetracarboxílico. Se prefiere que una cantidad del ácido policarboxílico como tal sea del 5 % molar o menos al 100 % molar del total de los ingredientes del ácido dicarboxílico.

En cuanto al diol, hay un glicol alifático ejemplificado por etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodietanol, 1,10-decamedilenglicol, 1,12-dodecandiol, polietilenglicol, politrimetilenglicol y politetrametilenglicol; y un glicol aromático ejemplificado por hidroquinona, 4,4'-dihidroxibisfenol, 1,4-bis(β-hidroxietoxi)benzeno, 1,4-bis(β-hidroxietoxifenil) sulfona, bis(β-hidroxifenil) éter, bis(β-hidroxifenil) sulfona, bis(β-hidroxifenil) metano, 1,2-bis(p-hidroxifenil) etano, bisfenol A, bisfenol C, 2,5-naftalenodiol y glicol a los que se añade óxido de etileno a cualquiera de los compuestos de glicol anteriores.

Entre los dioles como tales, los preferidos son etilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol. En cuanto al ingrediente de diol, se prefiere que una suma de al menos dos tipos seleccionados de un grupo que consiste en etilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,4-ciclohexano-dimetanol ocupan el 80 % molar o más. Es más preferido que la suma ocupe el 90 % molar o más.

Además de los glicoles como tales, el alcohol polihídrico también se puede usar en conjunto siempre que su cantidad sea pequeña. En cuanto al alcohol polihídrico como tal, se ejemplifican trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerol y hexanotriol. Se prefiere que una cantidad de alcohol polihídrico como tal sea del 5 % molar o menos al 100 % molar de los ingredientes de diol totales.

También es posible usar ácido hidroxicarboxílico juntos. En cuanto al ácido hidroxicarboxílico como tal, se ejemplifican ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido hidroxiacético, ácido 3-hidroxibutírico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido p-(2-hidroxietoxi) benzoico y ácido 4-hidroxi ciclohexanocarboxílico. Se prefiere que una cantidad del ácido hidroxicarboxílico como tal sea del 5 % molar o menos al 100 % molar del total de los ingredientes del ácido dicarboxílico.

También se permite el uso conjunto de un éster cíclico. En cuanto al éster cíclico como tal, se ejemplifican ε-caprolactona, β-propiolactona, β-metil-β-propiolactona, δ-valerolactona, glicólido y lactida. Se prefiere que una cantidad del éster cíclico como tal sea del 5 % molar o menos al 100 % molar del total de ingredientes de ácido dicarboxílico.

En cuanto al ácido dicarboxílico, el ácido policarboxílico y el ácido hidroxicarboxílico, también se puede usar un derivado en forma de éster como monómero material siempre que sea parcial. En cuanto al derivado en forma de éster, se ejemplifican ésteres de alquilo e hidroxialquilo del compuesto como tal.

En cuanto al ingrediente de diol, también se puede usar un derivado en forma de éster como material monómero siempre que sea parcial. En cuanto al derivado de diol en forma de éster, se ejemplifica un éster de diol con un ácido carboxílico alifático inferior tal como ácido acético.

En vista de la producción de la resina de poliéster copolimerizada, se prefiere que una proporción de ácido tereftálico en el ingrediente de ácido dicarboxílico sea del 75 % molar o menos y que un ingrediente de ácido dicarboxílico que tenga un punto de fusión bajo de 400 °C o menos sea utilizado como otro ácido dicarboxílico. Cuando la proporción de ácido tereftálico es superior al 75 % molar, la disminución de la reactividad de la reacción de esterificación se vuelve significativa y el tiempo de policondensación se prolonga. Como resultado, no se obtiene un poliéster altamente viscoso deseado. Además, la coloración del poliéster resultante se vuelve grande. En cuanto al ácido dicarboxílico que tiene un punto de fusión bajo de 400 °C o menos, se ejemplifican ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido azelaico. También es posible utilizar una pequeña cantidad de ácido policarboxílico, tal como ácido trimelítico, en una extensión tal que no altere los efectos de la presente invención.

En cuanto al ingrediente de diol que comprende dos o más tipos de dioles, se puede usar cualquiera de los dioles ejemplificados anteriormente. En cuanto a los ejemplos preferidos del ingrediente de diol, se enumeran etilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol. También es posible usar una pequeña cantidad de un ingrediente de alcohol polihídrico, tal como trimetilolpropano y pentaeritritol, en una extensión tal que no altere los efectos de la presente invención. Además, en cuanto al ingrediente de diol en la cantidad más alta entre los dos o más dioles, se prefiere que sea un 95 % molar o menos y más preferido que sea un 90 % molar o menos de dioles totales. Cuando se usan dos o más tipos de dioles como tales, es posible promover una mezcla del ingrediente ácido dicarboxílico con el ingrediente de diol y mejorar la velocidad de la reacción de esterificación.

Ahora se ilustrará la producción de la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención. Un procedimiento preferido para producir la resina de poliéster copolimerizada según la presente invención es un procedimiento en el que se prepara un producto de reacción intermedio mediante una reacción de esterificación directa del ingrediente de ácido dicarboxílico con el ingrediente de diol y el producto de reacción intermedio resultante se somete además a una reacción de policondensación para dar la resina de poliéster copolimerizada, y en el que una relación (G/A) de una cantidad molar (G) de ingredientes de diol totales a una cantidad molar (A) de ingredientes de ácido dicarboxílico totales cuando se inicia la reacción de esterificación es de 0,8 a 1,4. Cuando se utiliza este procedimiento de producción, un límite inferior de la relación (G/A, en una relación molar) del ingrediente de diol (G, cantidad molar total)

al ingrediente ácido dicarboxílico (A, cantidad molar total) es 0,8, preferiblemente 0,85 o más, y más preferiblemente 0,9 o más. Cuando el G/A es inferior a 0,8, la policondensación no es posible debido a una mala esterificación. Además, un límite superior de G/A es 1,4, preferiblemente 1,3 o menos, y más preferiblemente 1,2 o menos. Cuando el G/A es más de 1,4, la velocidad de reacción de la reacción de policondensación se vuelve baja. Como resultado, no solo disminuye la productividad, sino que también aumenta la coloración de la resina de poliéster copolimerizada resultante. No se prefiere tal resultado. Este G/A es muy importante para satisfacer una característica de que, después de que la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención se someta a un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 275 °C durante 2 horas, una disminución de la viscosidad reducida es de 0,20 dl/g o menos y un valor de color b es 5 o menos.

Generalmente, un ingrediente de ácido dicarboxílico tiene un punto de fusión más alto y un punto de ebullición más alto que un ingrediente de diol. Por lo tanto, una relación molar cargada (una relación de composición de monómeros) del ingrediente de ácido dicarboxílico se convierte directamente en una relación molar constituyente de la resina de poliéster copolimerizada cuando se coloca en un entorno de presión reducida durante la polimerización. Mientras tanto, con respecto al ingrediente de diol, debe tenerse en cuenta su cantidad evaporada en el entorno de presión reducida. Incidentalmente, cuando el G/A es 1,1 o menos, casi no hay cantidad de evaporación bajo el ambiente de presión reducida por lo que, con respecto al ingrediente dicarboxílico y al ingrediente de diol, es posible concluir que la relación molar cargada se convierte en la relación molar constitutiva. Cuando el G/A es superior a 1,1, es necesario realizar pruebas varias veces según sea necesario teniendo en cuenta la fácil evaporación de cada uno de los componentes del diol en el entorno de presión reducida e inducir la relación molar cargada del ingrediente de diol para dar la relación molar constitutiva deseada. A menos que se mencione en particular de otro modo, el % molar del ingrediente de ácido dicarboxílico y el ingrediente de diol mencionado anteriormente representa el % molar en la resina de poliéster copolimerizada resultante.

Se prefiere que la viscosidad reducida de la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención sea de 0,45 dl/g o más. Se prefiere más que sea 0,50 dl/g o más, y además se prefiere que sea 0,60 dl/g o más. Se prefiere que la viscosidad reducida de la resina de poliéster sea 1,2 dl/g o menos y más preferida que sea 1,0 dl/g o menos.

Ahora se ilustrará el catalizador de polimerización usado en la producción de la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención. El catalizador de polimerización usado en la presente invención es un catalizador de polimerización que se caracteriza por tener la capacidad de promover una esterificación. En cuanto al catalizador de polimerización como tal, se prefiere un catalizador de polimerización que contenga al menos un miembro seleccionado de compuestos de aluminio y al menos un miembro seleccionado de compuestos de fósforo. Una selección de catalizador de polimerización es muy importante para satisfacer una característica de que, después de que la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención se someta a un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 275 °C durante 2 horas, una disminución de la viscosidad reducida es 0,20 dl/g o menos y un valor de color b es 5 o menos.

En cuanto al compuesto de aluminio que constituye el catalizador de polimerización usado para la síntesis de la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención, se puede usar cualquier compuesto de aluminio conocido sin limitación.

En cuanto al compuesto de aluminio, ejemplos específicos del mismo son acetato de aluminio, acetato de aluminio básico, lactato de aluminio, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, cloruro de hidróxido de aluminio, un compuesto orgánico de aluminio tal como acetilacetato de aluminio y oxalato de aluminio y un producto parcialmente hidrolizado de los mismos. Entre ellos, se prefieren además el carboxilato, la sal de ácido inorgánico y el compuesto quelato. Entre ellos, se prefieren más acetato de aluminio, acetato de aluminio básico, lactato de aluminio, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, cloruro de hidróxido de aluminio y acetilacetato de aluminio; y el acetato de aluminio, acetato de aluminio básico, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio y cloruro de hidróxido de aluminio; y el acetato de aluminio y el acetato de aluminio básico son los más preferidos.

Se prefiere que la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención contenga de 1 a 80 ppm de un átomo de aluminio derivado del compuesto de aluminio que es un catalizador de polimerización hasta una masa total de la resina de poliéster copolimerizada.

Una cantidad del compuesto de aluminio usado en el catalizador de polimerización según la presente invención se establece de manera que preferiblemente de 1 a 80 ppm, más preferiblemente de 2 a 60 ppm, y más preferiblemente de 3 a 50 ppm, especialmente preferiblemente de 5 a 40ppm, y más preferiblemente de 10 a 30 ppm del átomo de aluminio quedan (están contenidos) en la masa total de la resina de poliéster copolimerizada resultante.

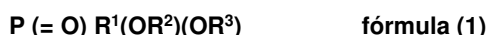
Cuando es menor que lo anterior, existe la posibilidad de dar como resultado una mala actividad catalítica mientras que, cuando es mayor que la anterior, existe la posibilidad de inducir la producción de materias extrañas de tipo aluminio.

Con respecto al compuesto de aluminio, aproximadamente el 100 % de la cantidad usada del mismo permanece incluso en un entorno de presión reducida durante la polimerización del poliéster. En consecuencia, la cantidad utilizada puede considerarse igual a una cantidad residual.

Aunque no existe una limitación particular para el uso del compuesto de fósforo como catalizador de polimerización, un efecto potenciador de la actividad catalítica es alto cuando se usa un compuesto de tipo ácido fosfónico o un compuesto de tipo ácido fosfínico y, cuando el compuesto de tipo ácido fosfónico se usa entre los anteriores, el efecto potenciador de la actividad catalítica es particularmente alto, por lo que se prefiere.

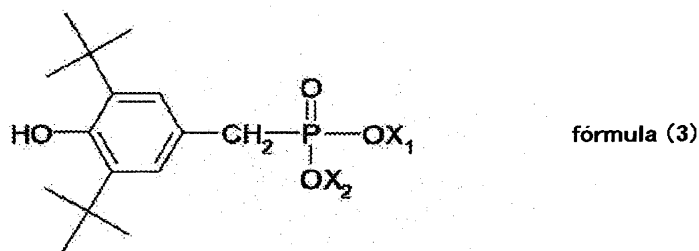
- 5 En el compuesto de fósforo como tal, se prefiere un compuesto de fósforo que tenga un resto fenol en la misma molécula. Aunque no existe una limitación particular en la medida en que el compuesto de fósforo tiene la estructura de fenol, un efecto potenciador de la actividad catalítica es alto cuando uno o más compuestos se seleccionan de un grupo que consiste en un compuesto de tipo ácido fosfónico y un compuesto de tipo ácido fosfínico que tienen el resto de fenilo en la misma molécula, por lo que se prefiere. Cuando se utilizan uno o más compuestos de tipo ácido fosfónico que tienen el resto de fenol en la misma molécula entre los anteriores, el efecto potenciador de la actividad catalítica es particularmente grande, por lo que se prefiere.

En cuanto al compuesto de fósforo que tiene el resto de fenol en la misma molécula, se ejemplifican los compuestos representados por las siguientes fórmulas (1) y (2).



- En las fórmulas (1) y (2), R¹ es un grupo hidrocarbonado que tiene un número de carbonos de 1 a 50 y que tiene el resto de fenol y un grupo hidrocarbonado que tiene un número de carbonos de 1 a 50 y que tiene un grupo de sustitución tal como un grupo hidroxilo, un grupo halógeno, un grupo alcoxi o un grupo amino y el resto de fenol. R⁴ es hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene un número de carbonos de 1 a 50 o un grupo hidrocarbonado que tiene un número de carbonos de 1 a 50 y que tiene un grupo de sustitución tal como un grupo hidroxilo, un grupo halógeno, un grupo alcoxi o un grupo amino. R² y R³ cada uno es independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene un número de carbonos de 1 a 50 o un grupo hidrocarbonado que tiene un número de carbonos de 1 a 50 y que tiene un grupo de sustitución tal como un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi. El grupo hidrocarbonado también puede contener una estructura ramificada, una estructura alicíclica tal como ciclohexilo o una estructura de anillo aromático tal como fenilo o naftilo. Terminales de R² y R⁴ también pueden estar unidos entre sí.

- En cuanto al compuesto de fósforo anterior que tiene el resto de fenol en la misma molécula, se ejemplifican ácido p-hidroxifenilfosfónico, p-hidroxifenilfosfonato de dimetilo, p-hidroxifenilfosfonato de dietilo, p-hidroxifenilfosfonato de difenilo, ácido bis(p-hidroxifenil) fosfínico, metil bis(p-hidroxifenil) fosfinato, fenil bis(p-hidroxifenil) fosfinato, ácido p-hidroxifenilfenilfosfínico, p-hidroxifenilfenilfosfinato de metilo, p-hidroxifenilfenilfosfinato de fenilo, ácido p-hidroxifenilfosfínico, p-hidroxifenilfosfinato de metilo y p-hidroxifenilfosfinato de fenilo. Además de lo anterior, también se puede ejemplificar un compuesto de fósforo representado por la siguiente fórmula (3).



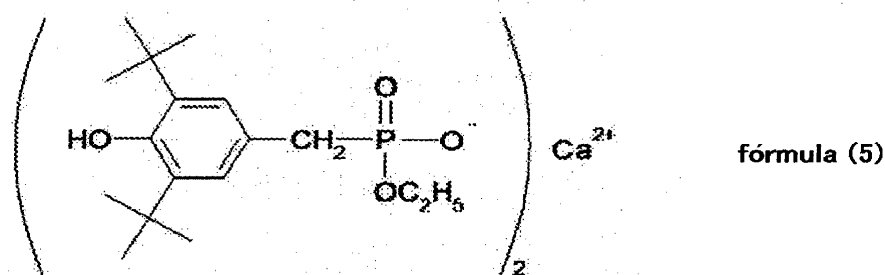
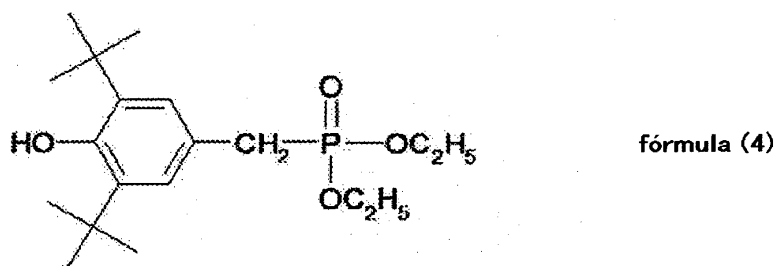
- En la fórmula (3), X₁ y X₂ cada uno es hidrógeno, un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 4 o un metal de una o más valencia(s).

- 35 También es posible que X₁ sea un metal de dos o más valencias y X₂ no exista. Además, es posible disponer un anión correspondiente a una valencia o valencia excesivas del metal al compuesto de fósforo.

Se prefieren Li, Na, K, Ca, Mg y Al en cuanto al metal.

- 40 Cuando se añade el compuesto de fósforo que tiene el resto de fenol en la misma molécula como tal durante la polimerización del poliéster, se mejora la actividad catalítica del compuesto de aluminio y, al mismo tiempo, también se mejora la termoestabilidad de la resina de poliéster copolimerizada resultante.

Entre los anteriores, el compuesto de fósforo que se prefiere para su uso como catalizador de policondensación es al menos un compuesto de fósforo seleccionado entre los compuestos representados por la fórmula (4) y la fórmula (5).



En cuanto al compuesto representado por la fórmula (4) anterior, Irganox 1222 (fabricado por BASF) está disponible comercialmente. En cuanto al compuesto representado por la fórmula (5) anterior, Irganox 1425 (fabricado por BASF) está disponible comercialmente y puede usarse.

Se prefiere que el poliéster copolimerizado de la presente invención contenga de 10 a 100 ppm de un átomo de fósforo derivado del compuesto de fósforo que es un catalizador de polimerización hasta una masa total de la resina de poliéster copolimerizada.

Una cantidad del compuesto de fósforo usado en el catalizador de polimerización según la presente invención se establece de manera que preferiblemente de 10 a 100 ppm, más preferiblemente de 15 a 90 ppm, y más preferiblemente de 20 a 80 ppm, especialmente preferiblemente de 25 a 70 ppm, y más preferiblemente, de 30 a 60 ppm del átomo de fósforo quedan (están contenidos) en la masa total de la resina de poliéster copolimerizada resultante. Cuando el átomo de fósforo permanece en una cantidad fuera de los límites superior e inferior anteriores, existe la posibilidad de que la actividad de polimerización disminuya.

Cuando el compuesto de fósforo se coloca en un entorno de presión reducida durante la polimerización del poliéster, aproximadamente del 10 al 30 % de la cantidad usada se retira al exterior dependiendo de las condiciones. Por lo tanto, es necesario en un uso real que se lleven a cabo experimentos de prueba varias veces para encontrar una tasa residual del compuesto de fósforo en el poliéster y, a continuación, determinar la cantidad utilizada.

También es posible mejorar la resistencia al calor y el tono de color de la resina utilizando el compuesto de fósforo. Aunque la causa de esto no está clara, es probable que la resistencia al calor de la resina de poliéster copolimerizada mejore por un resto de fenol impedido en el compuesto de fósforo. Cuando la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención se usa para un uso adhesivo en una placa de metal o similar, la adición del compuesto de fósforo suprime un deterioro térmico de la resina de poliéster copolimerizada en una capa adhesiva por lo que se puede mejorar una propiedad adhesiva de la resina copolimerizada en la capa adhesiva. Es probable que el efecto anterior sea causado por la supresión de una producción de una resina de poliéster en una región de peso molecular medio debido al deterioro térmico. Es probable que, cuando la resina de poliéster en la región de peso molecular medio entra en áreas desiguales en la superficie de una placa de metal, altere la adhesión de la resina de poliéster copolimerizada para la capa adhesiva y, como resultado, disminuya la propiedad adhesiva de la resina de poliéster copolimerizada para la capa adhesiva.

Cuando una cantidad residual (contenido) del compuesto de fósforo es inferior a 10 ppm, el efecto anterior de mejorar la resistencia al calor disminuye y, como resultado, el efecto de mejora de la resistencia al calor y puede que la coloración por la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención no se logre.

Con el fin de mejorar aún más la actividad catalítica, un catalizador de policondensación que contenga un metal tal como un compuesto de antimonio, un compuesto de titanio, un compuesto de estaño y un compuesto de germanio se pueden usar juntos en tal medida que no altere el efecto de la presente invención. En ese caso, se prefiere que una cantidad del compuesto de antimonio sea de 30 ppm o menos en términos de un átomo de antimonio a una masa de la resina de poliéster copolimerizada resultante. Se prefiere que una cantidad del compuesto de germanio sea de 10 ppm o menos en términos de un átomo de germanio a la masa de la resina de poliéster copolimerizada resultante. Se prefiere que una cantidad del compuesto de titanio sea de 3 ppm o menos en términos de un átomo de titanio con respecto a la masa de la resina de poliéster copolimerizada resultante. Se prefiere que una cantidad del compuesto de estaño sea de ppm o menos en términos de un átomo de estaño con respecto a la masa de la resina de poliéster

copolimerizada resultante. En vista del objeto de la presente invención, se prefiere que el catalizador de policondensación que contiene un metal tal como un compuesto de antimonio, un compuesto de titanio, un compuesto de estaño y un compuesto de germanio como tal no se use en la medida de lo posible.

5 En la presente invención, una pequeña cantidad de al menos un miembro seleccionado de un grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo y un compuesto de los mismos también puede coexistir como ingrediente que contiene un metal secundario además del compuesto de aluminio. La coexistencia del ingrediente que contiene el metal secundario en el sistema catalizador como tal da como resultado una mejora de la actividad catalítica además de un efecto de supresión de la producción de dietilenglicol. Por consiguiente, se obtiene un ingrediente catalizador que tiene una velocidad de reacción mucho más mejorada y que es eficaz para aumentar la productividad. Cuando se usan juntos metales alcalinos, metales alcalinotérreos o un compuesto de los mismos, su cantidad de adición (% molar) es preferiblemente de 1×10^{-5} a 0,01 % molar a números molares del ingrediente de ácido dicarboxílico que constituye la resina de poliéster copolimerizada. Cuando se coloca un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un compuesto del mismo incluso en un entorno de presión reducida durante la polimerización del poliéster, queda casi el 100 % de la cantidad utilizada, por lo que la cantidad utilizada puede considerarse igual a una cantidad residual.

15 El catalizador de polimerización de acuerdo con la presente invención exhibe una actividad catalítica no solo en la reacción de policondensación sino también en la reacción de esterificación y la reacción de intercambio de éster. Aunque la reacción de intercambio de éster de alquilo de ácido dicarboxílico tal como el tereftalato de dimetilo con glicol tal como el etilenglicol se lleva a cabo habitualmente en presencia de un catalizador de intercambio de éster tal como el zinc, también es posible utilizar el catalizador de la presente invención en su lugar. del catalizador como antes. Además, el catalizador de acuerdo con la presente invención exhibe la actividad catalítica no solo en una polimerización en estado fundido sino también en una polimerización en fase sólida y una polimerización en solución.

20 El catalizador de polimerización usado en la presente invención se puede añadir a un sistema de reacción en cualquier etapa de la reacción de polimerización. Por ejemplo, se puede añadir al sistema de reacción en cualquier etapa antes y durante la reacción de esterificación o reacción de intercambio de éster, inmediatamente antes de la reacción de policondensación o en cualquier etapa durante la reacción de policondensación. Particularmente, se prefiere que el compuesto de aluminio y el compuesto de fósforo de la presente invención se agreguen inmediatamente antes del inicio de la reacción de policondensación.

25 Es importante en la producción de la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención que, entre las propiedades físicas de un producto de reacción intermedio (oligómero) después de terminar la reacción de esterificación, una concentración de un grupo ácido carboxílico terminal (AVo) sea 500 eq/ton o más y 1500 eq/ton o menos. Cuando AVo está dentro del intervalo anterior, la actividad del catalizador que consiste en el compuesto de aluminio y el compuesto de fósforo se expresa más eficazmente debido a una relación con la composición de la resina de poliéster copolimerizada en la presente invención. Cuando AVo es inferior a 500 eq/ton, la actividad de polimerización disminuye mientras que, incluso cuando AVo es superior a 1500 eq/ton, la reacción de polimerización no prosigue y se puede producir una sustancia extraña del catalizador que comprende el compuesto de aluminio por lo que no se prefiere. Se prefiere que AVo sea 700 eq/ton o más y 1300 eq/ton o menos. Este AVo es muy importante para satisfacer una característica de que, después de que la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención se someta a un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 275 °C durante 2 horas, una disminución de la viscosidad reducida es de 0,20 dl/g o menos y un valor de color b es 5 o menos.

30 Además, es importante en la producción de la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención que, entre las propiedades físicas del producto de reacción intermedio (oligómero) después de terminar la reacción de esterificación, una concentración de un grupo hidroxilo terminal (OHVo) sea 1500 eq/ton o más y 3000 eq/ton o menos. Cuando OHVo está dentro del intervalo anterior, la actividad del catalizador que consiste en el compuesto de aluminio y el compuesto de fósforo se expresa más eficazmente debido a la relación con la composición de la resina de poliéster copolimerizada en la presente invención. Cuando OHVo es menor de 1500 eq/ton, la reacción de polimerización no prosigue mientras, incluso cuando OHVo es más de 3000 eq/ton, la reacción de polimerización se vuelve lenta por lo que no se prefiere. Es más preferido que OHVo sea 1600 eq/ton o más y 2800 eq/ton o menos. Este OHVo es muy importante para satisfacer una característica de que, después de que la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención se someta a un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 275 °C durante 2 horas, una disminución de la viscosidad reducida es de 0,20 dl/g o menos y un valor de color b es 5 o menos.

35 Además, en la producción de la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención, se prefiere que una relación (% OHV) del grupo hidroxilo terminal a una suma de la concentración del grupo funcional terminal del producto de reacción intermedio (oligómero) después de finalizar la reacción de esterificación es del 55 % o más y del 75 % o menos. Cuando el % de OHV está dentro de tal intervalo, la actividad de polimerización del catalizador que comprende el compuesto de aluminio y el compuesto de fósforo se expresa de la forma más eficaz.

40 La resina de poliéster copolimerizada de la presente invención se puede preparar mediante el procedimiento anterior y, después de que la resina de poliéster copolimerizada se someta a un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 275 °C durante 2 horas, la disminución de la viscosidad reducida es de 0,20 dl/g o menos y un valor de color b es 5 o menos. La disminución de la viscosidad reducida y el valor de color b pueden medirse mediante un procedimiento mencionado en los Ejemplos que se darán más adelante. Se prefiere que la disminución de la viscosidad

reducida sea 0,18 dl/g o menos, y se prefiere que el valor b de color sea 4,5 o menos.

Cuando la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención se usa como adhesivo, tiene un tono de color excelente y una durabilidad excelente.

Ejemplos

- 5 La presente invención se ilustrará ahora específicamente mediante los siguientes ejemplos, aunque la presente invención no se limita a los mismos.

<Procedimientos de evaluación>

(1) Medición de una concentración de grupo de ácido carboxílico terminal (AVo) de un producto de reacción intermedio (oligómero)

- 10 Se pesó con precisión un oligómero (0,2 g), se disolvió en 20 ml de cloroformo y se valoró con una solución etanólica de KOH 0,1 N utilizando fenolftaleína como indicador para determinar un equivalente (unidad: eq/ton) por 10⁶ g de resina.

(2) Medición de una concentración de grupo hidroxilo terminal (OHVo) de un producto de reacción intermedio (oligómero)

- 15 Se pesó con precisión un oligómero (0,5 g), se le añadieron 10 ml de agente acetilante (solución de anhídrido acético 0,5 mol/L en piridina) y se sumergió la mezcla resultante en un baño de agua de no menos de 95 °C durante 90 minutos. Inmediatamente después de sacar la mezcla anterior del baño de agua, se le añadieron 10 ml de agua pura y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La valoración se realizó con una solución de NaOH 0,2 N en metanol usando fenolftaleína como indicador. También se sometió a la misma operación una prueba en blanco sin muestra. El OHVo se calculó utilizando el valor AVo anterior según un procedimiento convencional.

(3) Cálculo de % de OHV (una relación de grupo hidroxilo terminal)

El % de OHV se calculó usando la siguiente fórmula a partir de OHVo y AVo determinado por los procedimientos anteriores.

$$\text{OHV}\% = \left\{ \frac{\text{OHVo}}{\text{OHVo} + \text{AVo}} \right\} \times 100$$

25 (4) Viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada

La resina de poliéster copolimerizada (0,10 g) se disolvió en 25 cm³ de un disolvente mixto de fenol: tetracloroetano (60:40 en términos de relación en masa). La viscosidad reducida se midió a 30 °C usando un viscosímetro de Ubbelohde.

- 30 (5) El análisis de la composición de la resina de poliéster copolimerizada ¹ de H-NMR se realizó en un disolvente de cloroformo-d usando Gemini 200 (espectrómetro de resonancia magnética nuclear (NMR) fabricado por Varian) y la composición de la resina de poliéster copolimerizada se determinó a partir de una relación integral de la misma.

(6) Contenido (cantidad residual) de varios átomos en la resina de poliéster copolimerizada

El contenido se cuantificó mediante los procedimientos que se muestran a continuación.

(a) Átomo de antimonio

- 35 Se sometió una muestra (1 g) a descomposición en húmedo usando una solución mixta de ácido sulfúrico/solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Después de eso, se le añadió nitrito de sodio para cambiar el átomo de Sb en Sb⁵⁺. A continuación, se añadió Brilliant Green, con lo que se produjo un complejo azul con Sb. Este complejo se extrajo con tolueno. A continuación, se midió la absorbancia de la misma a una longitud de onda de 625 nm usando un espectrofotómetro (UV-150-02 fabricado por Shimadzu) y se sometió una cantidad de átomo de Sb en la muestra a una determinación colorimétrica a partir de una curva de calibración previamente preparada.

(b) Átomo de fósforo

- 45 Un compuesto de fósforo se transformó en ácido ortofosfórico mediante un procedimiento en el que 1 g de una muestra se sometió a una descomposición por incineración en seco en una coexistencia de carbonato de sodio o mediante un procedimiento en el que 1 g de una muestra se sometió a una descomposición húmeda utilizando una solución mixta de ácido sulfúrico/ácido nítrico/perclorato o una solución mixta de ácido sulfúrico/solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Después de eso, se hizo reaccionar molibdato con el mismo en una solución de ácido sulfúrico de 1 mol/L y el ácido fosfomolibdico resultante se redujo con sulfato de hidrazina para producir Heteropoly Blue. Se midió la absorbancia a una longitud de onda de 830 nm usando un espectrofotómetro (UV-150-02 fabricado por Shimadzu). Se cuantificó una cantidad de átomo de fósforo en la muestra a partir de una curva de calibración preparada previamente.

50

(c) Átomo de aluminio

5 Se disolvió una muestra (0,1 g) en una solución de ácido clorhídrico 6 M, se dejó reposar durante un día y, a continuación, se diluyó con agua pura para preparar una solución de ácido clorhídrico 1,2 M para la medición. Se determinó una cantidad de átomo de aluminio en la muestra a partir de la muestra de solución preparada anteriormente por medio de una espectrometría de emisión de plasma de alta frecuencia.

(7) Medición de un color de la resina de poliéster copolimerizada (valor de color b)

Se midió una diferencia de color (L, a, b) de un chip de la resina de poliéster copolimerizada usando un medidor de diferencia de color (ZE-2000 fabricado por Nippon Denshoku Kogyo).

(8) Resistencia al calor de la resina de poliéster copolimerizada

10 La resina de poliéster copolimerizada se sometió a un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 275 °C durante 2 horas a presión normal. Se midieron las viscosidades reducidas (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada antes y después del tratamiento térmico y se determinó una disminución en la viscosidad reducida después del tratamiento térmico ($\Delta\eta_{sp}/C$).

(9) Evaluación de las propiedades físicas de una solución adhesiva utilizando la resina de poliéster copolimerizada.

15 Las resinas de poliéster copolimerizadas preparadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se disolvieron en un disolvente mixto de tolueno/metilacetona (40/60 en términos de relación en masa) para obtener una concentración sólida del 10 % en masa para preparar soluciones adhesivas. Cada una de las soluciones adhesivas se evaluó mediante los procedimientos que se muestran a continuación.

(a) Estabilidad del tono de color con el paso del tiempo.

20 Se midió una diferencia de color (L0, a0, b0) de la solución adhesiva en una celda líquida de 10 mm hecha de vidrio de cuarzo usando un medidor de diferencia de color (ZE-2000 fabricado por Nippon Denshoku Kogyo). Después de eso, la solución adhesiva se selló en un recipiente herméticamente cerrado hecho de vidrio, se mantuvo 100 horas en un termostato de 60 °C y se midió la diferencia de color (L1, a1, b1) de la solución de manera similar. Se determinó una cantidad modificada Δb ($\Delta b = b1 - b0$) del tono de color antes y después del tratamiento térmico y se juzgó como sigue.

○: $\Delta b \leq 2$

△: $2 < \Delta b \leq 5$

×: $\Delta b > 5$

(b) Cambios en una propiedad adhesiva con el paso del tiempo.

30 La solución adhesiva se aplicó sobre una película de PET estirada biaxialmente de 25 μm para obtener un espesor después del secado de 3 g/m^2 y, a continuación, se secó a 120 °C durante 3 minutos para preparar una película revestida. Se adhirió una capa adhesiva en esta película revestida con una placa de acero sin estaño usando un laminador de rollo fabricado por Tester Sangyo. A propósito, se llevó a cabo un procedimiento de laminación a una temperatura de 180 °C, una presión de 0,3 MPa y una velocidad de 1 m/min. Con respecto a la fuerza adhesiva de esta placa de acero laminada con película, se realizó una prueba de tracción usando RTM 100 fabricada por Toyo Baldwin bajo una atmósfera de 25 °C, y se midió una fuerza adhesiva contra el pelado en 90° con una tasa de tracción de 50 mm/min. Además, se midió de manera similar la fuerza adhesiva después de mantener la placa de acero laminada con película durante 72 horas en un termostato a 80 °C. Se determinó y evaluó una tasa de retención (R) ($R = \{[\text{la fuerza adhesiva después del tratamiento térmico}] / [\text{la fuerza adhesiva antes del tratamiento térmico}]\} \times 100 (\%)$) de las resistencias del laminado antes y después del tratamiento térmico como sigue.

○: $R \geq 80 \%$

△: $60\% \leq R < 80 \%$

×: $R < 60 \%$

<Preparación de la solución de catalizador de policondensación>**(Solución de compuesto de fósforo en etilenglicol)**

50 Después de agregar 2,0 litros de etilenglicol a temperatura y presión ordinarias a un matraz equipado con una camisa de introducción de nitrógeno y una camisa de enfriamiento, se agregaron 200 g de Irganox 1222 (fabricado por BASF) representado por la fórmula (4) como un compuesto de fósforo junto con agitación en una atmósfera de nitrógeno. Después de añadirle 2,0 litros adicionales de etilenglicol, se elevó la temperatura bajo una temperatura estabilizada

de 196 °C y se llevó a cabo la agitación durante 60 minutos partiendo de una etapa en la que la temperatura interna alcanzó 185 °C o más. Después de eso, se detuvo el calentamiento y se enfrió la temperatura a 120 °C o menos en 30 minutos mientras la atmósfera de nitrógeno aún se retenía, después de lo cual se preparó una solución del compuesto de fósforo en etilenglicol.

5 (Solución de compuesto de aluminio en etilenglicol)

- Después de añadir 5,0 litros de agua pura a una temperatura ordinaria y una presión normal a un matraz equipado con una camisa de enfriamiento, se le añadieron 200 g de acetato de aluminio básico (diacetato de hidroxialuminio) como una suspensión en agua pura junto con agitación. Además, se añadió agua vertida a la misma para hacer una cantidad total de 10,0 litros seguido de agitación a la temperatura ordinaria y la presión ordinaria durante 12 horas.
- 10 Después de eso, se elevó la temperatura bajo una temperatura estabilizada de 100 °C y se llevó a cabo la agitación a reflujo durante 3 horas desde una etapa en la que la temperatura interna alcanzó 95 °C o más. Se detuvo la agitación y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Cuando se encontraron partículas que quedaron sin disolver en ese momento, se filtró una solución a través de un filtro de vidrio (3G) para dar una solución acuosa del compuesto de aluminio.
- 15 Después de eso, se cargaron 2,0 litros de la solución acuosa anterior del compuesto de aluminio y 2,0 litros de etilenglicol a una temperatura normal y una presión normal en un matraz equipado con un aparato de destilación seguido de agitación durante 30 minutos para dar una solución mixta homogénea de agua/etilenglicol. Después de eso, se elevó la temperatura bajo una temperatura estabilizada de 110 °C y se evaporó el agua de la solución. Cuando la cantidad de agua evaporada alcanzó 2,0 litros, se detuvo el calentamiento y se dejó enfriar a temperatura ambiente,
- 20 después de lo cual se obtuvo una solución del compuesto de aluminio en etilenglicol.

<Ejemplo 1>

- En un reactor equipado con agitador, termómetro y enfriador para destilación se cargaron 50 partes en masa de ácido tereftálico, 50 partes en masa de ácido isoftálico, 20,5 partes en masa de etilenglicol y 34,5 partes en masa de neopentilglicol seguido del aumento de forma gradual de la temperatura hasta 250 °C bajo una presión de 0,35 MPa
- 25 y se llevó a cabo una reacción de esterificación durante 4 horas mientras se eliminaba el agua de evaporación al exterior de un sistema. Se tomó una muestra de un oligómero obtenido mediante la reacción de esterificación y se midieron AVO (valor de acidez) y OHVo (índice de OH) del oligómero, después de lo cual se calculó el % de OHV (una relación de un grupo hidroxilo terminal). A continuación, se le añadió una mezcla de una solución del compuesto de fósforo en etilenglicol y una solución del compuesto de aluminio en etilenglicol preparado en el procedimiento
- 30 mencionado anteriormente para preparar el catalizador de policondensación para formar un átomo de fósforo y un átomo de aluminio 0,04 % molar y 0,03 % molar, respectivamente, a un ingrediente ácido en el poliéster. Después de eso, se llevó a cabo una polimerización inicial a presión reducida durante 1 hora hasta que la presión alcanzó 1,3 kPa y, al mismo tiempo, se elevó la temperatura hasta 275 °C seguido de una última polimerización por debajo de 0,13 kPa o menos para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo requerido para la última polimerización fue
- 35 de 100 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,90 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 1.

- Después de eso, se cargaron 10 partes en masa de la resina de poliéster copolimerizada preparada como tal, 36 partes en masa de tolueno y 54 partes en masa de metilacetona en un reactor equipado con paletas agitadoras, un termómetro y un condensador de reflujo y se calentaron hasta 50 °C para disolver completamente durante 3 horas. Se
- 40 preparó como tal una solución de la resina de poliéster copolimerizada. Los resultados de las evaluaciones de las características de la solución de resina obtenida como tal se muestran en la Tabla 1.

<Ejemplo 2>

- En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 50 partes en masa de ácido tereftálico, 50 partes en masa de ácido isoftálico, 17,7 partes en masa de etilenglicol y 29,8 partes en masa de neopentilglicol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una
- 45 reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo requerido para la última polimerización fue de 115 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,93 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 1. Las evaluaciones
- 50 de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 3>

- En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 50 partes en masa de ácido tereftálico, 50 partes en masa de ácido isoftálico, 26,1 partes en masa de etilenglicol y 37,6 partes en masa de neopentilglicol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una
- 55 reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo necesario para la última polimerización fue de 130 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,90 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 1. Las evaluaciones

de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 4>

5 En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 20 partes en masa de ácido tereftálico, 80 partes en masa de ácido isoftálico, 20,5 partes en masa de etilenglicol y 34,5 partes en masa de neopentilglicol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo requerido para la última polimerización fue de 105 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,89 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 1. Las evaluaciones de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 5>

15 En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 50 partes en masa de ácido tereftálico, 50 partes en masa de ácido isoftálico, 8,2 partes en masa de etilenglicol y 55,1 partes en masa de neopentilglicol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo necesario para la última polimerización fue de 110 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,79 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 1. Las evaluaciones de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

20 <Ejemplo 6>

En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 70 partes en masa de ácido tereftálico, 30 partes en masa de ácido isoftálico, 12,3 partes en masa de etilenglicol y 54,7 partes en masa de 1,6-hexanodiol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo necesario para la última polimerización fue de 135 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,68 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 1. Las evaluaciones de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 7>

30 En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 50 partes en masa de ácido tereftálico, 50 partes en masa de ácido isoftálico, 20,5 partes en masa de etilenglicol y 29,8 partes en masa de 1,4-butanodiol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo necesario para la última polimerización fue de 110 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,95 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 1. Las evaluaciones de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 8>

40 En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 20 partes en masa de ácido ortoftálico, 70 partes en masa de ácido isoftálico, 8,8 partes en masa de ácido adípico, 54,7 partes en masa de 1,6-hexanodiol y 20,7 partes en masa de neopentilglicol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo necesario para la última polimerización fue de 120 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,75 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 1. Las evaluaciones de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 1>

50 En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 50 partes en masa de ácido tereftálico, 50 partes en masa de ácido isoftálico, 31,7 partes en masa de etilenglicol y 40,7 partes en masa de neopentilglicol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo necesario para la última polimerización fue de 180 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,88 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 2. Las evaluaciones de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 2>

En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 80 partes en masa de ácido tereftálico, 20 partes en masa de ácido isoftálico, 20,5 partes en masa de etilenglicol y 34,5 partes en masa de neopentilglicol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para dar una resina de poliéster copolimerizada. En la última reacción de polimerización, incluso después de 300 minutos, no se observó ningún aumento en la viscosidad de la masa fundida debido a una reacción de policondensación por la que se detuvo la reacción. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,59 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 2. Las evaluaciones de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 3>

En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 50 partes en masa de ácido tereftálico, 50 partes en masa de ácido isoftálico, 20,5 partes en masa de etilenglicol y 34,5 partes en masa de neopentilglicol. La temperatura se elevó gradualmente a 250 °C bajo una presión de 0,35 MPa y se llevó a cabo una reacción de esterificación durante 4 horas mientras se eliminaba el agua que se evaporaba al exterior de un sistema. Se tomó una muestra de un oligómero obtenido mediante la reacción de esterificación y se midieron AVO (valor de acidez) y OHVo (valor de OH) del oligómero, después de lo cual se calculó el % de OHV (una relación de un grupo hidroxilo terminal). Después de eso, se añadió a la misma la solución de catalizador de policondensación anterior de tal manera que un átomo de antimonio en una solución de trióxido de antimonio en etilenglicol se convirtió en 0,04 % molar en un ingrediente ácido en el poliéster. A continuación, se llevó a cabo una reacción de polimerización inicial a presión reducida durante 1 hora hasta que la presión alcanzó 1,3 kPa junto con el aumento de la temperatura a 275 °C. A continuación, se llevó a cabo una última polimerización a 0,13 kPa o menos para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo necesario para la última polimerización fue de 300 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,58 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 2. Las evaluaciones de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 4>

En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 50 partes en masa de ácido tereftálico, 30 partes en masa de ácido isoftálico, 23,2 partes en masa de etilenglicol y 33,8 partes en masa de neopentilglicol. La temperatura se elevó gradualmente a 250 °C bajo una presión de 0,35 MPa y se llevó a cabo una reacción de esterificación durante 4 horas mientras se eliminaba el agua que se evaporaba al exterior de un sistema. Después de eso, el oligómero resultante se enfrió a 180 °C o menos, se cargaron 20 partes en masa de ácido isoftálico y se elevó gradualmente la temperatura hasta 190 °C durante 30 minutos para realizar una reacción de esterificación secundaria. Se muestreó un oligómero obtenido en la reacción de esterificación secundaria y se midieron AVO (valor de acidez) y OHVo (valor de OH) del oligómero, después de lo cual se calculó el % de OHV. Después de eso, se añadió una solución mixta que comprendía una solución del compuesto de fósforo en etilenglicol y una solución del compuesto de aluminio en etilenglicol preparada según el procedimiento mencionado anteriormente para preparar una solución de catalizador de policondensación de tal manera que un átomo de fósforo y un átomo de aluminio a un ingrediente ácido en el poliéster se hicieron 0,04 % molar y 0,03 % molar, respectivamente. A continuación, se llevó a cabo una reacción de polimerización inicial a presión reducida durante 1 hora hasta que la presión alcanzó 1,3 kPa junto con el aumento de la temperatura a 275 °C. A continuación, se llevó a cabo una última polimerización a 0,13 kPa o menos para dar una resina de poliéster copolimerizada. El tiempo necesario para la última polimerización fue de 130 minutos. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante fue de 0,90 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada resultante se muestran en la Tabla 2. Las evaluaciones de las características de la solución de resina se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 5>

En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 50 partes en masa de ácido tereftálico, 50 partes en masa de ácido isoftálico, 14 partes en masa de etilenglicol y 23,5 partes en masa de neopentilglicol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1. En la última reacción de polimerización, incluso después de 300 minutos, no se observó aumento en la viscosidad de la masa fundida debido a una reacción de policondensación por la que se detuvo la reacción. Dado que la viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster copolimerizada resultante era tan baja como 0,40 dl/g, no se evaluaron las propiedades físicas de la resina de poliéster copolimerizada. Solo se midió el valor de color b. El resultado se muestra en la Tabla 2.

<Ejemplo comparativo 6>

En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador para destilación se cargaron 100 partes en

- 5 masa de ácido tereftálico y 41,1 partes en masa de etilenglicol. A continuación, se llevaron a cabo una reacción de esterificación, una adición de catalizador, una reacción de polimerización inicial y una reacción de polimerización posterior según los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 para dar una resina de poliéster. En la última reacción de polimerización, incluso después de 300 minutos, no se observó ningún aumento en la viscosidad de la masa fundida debido a una reacción de policondensación por la que se detuvo la reacción. La viscosidad reducida (η_{sp}/C) de la resina de poliéster resultante fue de 0,59 dl/g. Las propiedades físicas de la resina de poliéster resultante se muestran en la Tabla 2. Dado que la resina de poliéster resultante era insoluble en un disolvente mixto de tolueno/metiletilcetona, no se evaluaron las propiedades físicas de la resina.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Composición (como una resina de poliéster copolimerizada)	Ingrediente de ácido dicarboxílico (% en moles)	TPA = 50 IPA = 50	TPA = 50 IPA = 50	TPA = 50 IPA = 50	TPA = 20 IPA = 80
	Ingrediente de ácido teraftálico (% en moles)	50	50	50	20
	Ingrediente de diol (% en moles)	EG = 50 NPG = 50	EG = 50 NPG = 50	EG = 50 NPG = 50	EG = 50 NPG = 50
	Ingrediente de glicol más alto (% en moles)	50	50	50	50
	G/A	1,1	0,95	1,3	1,1
Catalizador de polimerización	Al/P	Al/P	Al/P	Al/P	Al/P
Propiedades del oligómero	Cantidad residual de cada átomo (ppm)	40/52	40/55	40/51	40/55
	Avo (eq/t)	1.000	1.100	900	900
	OHVo (eq/t)	2.200	1.700	2.700	2.100
	% de OHV	69	61	75	70
	Último tiempo de reacción de polimerización en policondensación (minutos)	100	115	130	105
	Viscosidad reducida (dl/g)	0,90	0,93	0,90	0,89
	Color b	3,0	2,8	4,0	3,6
	Resistencia al calor ($\Delta\eta_{sp}/C$)	0,15	0,15	0,15	0,15
	Estabilidad del tono de color con el paso del tiempo	0	0	0	0
	Cambios en la propiedad adhesiva con el paso del tiempo	0	0	0	0

TPA: ácido teraftálico
 IPA: ácido isoftálico
 OPA: ácido ortoftálico
 AA: ácido adípico
 EG: etilenglicol
 BD: 1,4-butanodiol
 HD: 1,6-hexanodiol
 NPG: neopentilglicol
 Al: compuesto de aluminio
 P: compuesto de fósforo
 Sb: compuesto de antimonio

		Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Composición (como una resina de poliéster copolimerizada)	Ingrediente de ácido dicarboxílico (% en moles)	TPA = 50 IPA = 50	TPA = 70 IPA = 30	TPA = 50 IPA = 50	IPA = 70 OPA = 20 AA = 10
	Ingrediente de ácido tereftálico (% en moles)	50	70	50	0
	Ingrediente de diol (% en moles)	EG = 20 NPG = 80	EG = 30 HD = 70	EG = 50 BD = 50	HD = 70 NPG = 30
	Ingrediente de glicol más alto (% en moles)	80	70	50	70
G/A	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Catalizador de polimerización	A/I/P	A/I/P	A/I/P	A/I/P	A/I/P
Cantidad residual de cada átomo (ppm)	39/48	38/50	41/55	38/48	
Avo (eq/t)	1.100	1.100	1.100	1.100	1.100
OHVo (eq/t)	2.600	2.500	2.500	2.500	2.500
% de OHV	70	69	69	69	69
Último tiempo de reacción de polimerización en policondensación (minutos)	110	135	110	120	
Viscosidad reducida (dl/g)	0,79	0,68	0,95	0,75	
Color b	3,8	4,4	3,4	4,5	
Resistencia al calor ($\Delta nsp/C$)	0,17	0,18	0,15	0,18	
Estabilidad del tono de color con el paso del tiempo	0	0	0	0	0
Cambios en la propiedad adhesiva con el paso del tiempo	0	0	0	0	0

TPA: ácido tereftálico
 IPA: ácido isoftálico
 OPA: ácido ortoftálico
 AA: ácido adípico
 EG: etilenglicol
 BD: 1,4-butanodiol
 HD: 1,6-hexanodiol
 NPG: neopentilglicol
 Al: compuesto de aluminio
 P: compuesto de fósforo
 Sb: compuesto de antimonio

[Tabla 2]

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Composición (como resina de poliéster copolimerizada)	ingrediente de ácido dicarboxílico (% en moles)	TPA = 80 IPA = 20	TPA = 50 IPA = 50	TPA = 50 IPA = 30 + 20	TPA = 50 IPA = 50	TPA = 100-
	ingrediente de ácido teraftálico (% en moles)	80	50	50	50	100
	ingrediente de diol (% en moles)	EG = 50 NPG = 50	EG = 50 NPG = 50	EG = 50 NPG = 50	EG = 50 NPG = 50	EG = 100-
	ingrediente de glicol más alto (% en moles)	50	50	50	50	100
G/A	1,5	1,1	1,1	1,45	0,75	1,1
Catalizador de polimerización	tipo de catalizador	Al/P	Sb	Al/P	Al/P	Al/P
	cantidad residual de cada átomo (ppm)	40/45	41/48	253	41/53	40/55
Propiedades del oligómero	AVo (eq/t)	400	1.100	1.000	900	1.600
	OHVo (eq/t)	3.900	3.300	2.300	2.700	1.400
	% de OHV	91	75	70	75	47
último tiempo de reacción de polimerización en policondensación (minutos)	180	300	300	130	300	300
Viscosidad reducida (dl/g)	0,88	0,59	0,58	0,90	0,40	0,59
Color b	5,4	6,6	6,4	6,0	8,4	5,6
Resistencia al calor ($\Delta n_{sp}/C$)	0,22	0,22	0,33	0,24	-	0,20
Estabilidad del tono de color con el paso del tiempo.	Δ	x	x	x	-	-
Cambios en la propiedad adhesiva con el paso del tiempo.	Δ	Δ	x	Δ	-	-

TPA: ácido teraftálico
 IPA: ácido isoftálico
 OPA: ácido ortoftálico
 AA: ácido adípico
 EG: etilenglicol
 BD: 1,4-butanodiol
 HD: 1,6-hexanodiol
 NPG: neopentilglicol
 Al: compuesto de aluminio
 P: compuesto de fósforo
 Sb: compuesto de antimonio

5 Las resinas de poliéster copolimerizadas de los Ejemplos 1 a 8 son excelentes en cuanto a estabilidad para un tono de color con el tiempo transcurrido tras el procesamiento en un barniz. También son excelentes en la estabilidad de una propiedad adhesiva con un sustrato durante un período prolongado cuando se usan como adhesivo. Además, los procedimientos para producir las resinas de poliéster copolimerizadas de los Ejemplos 1 a 8 exhibieron una alta tasa de policondensación y una alta productividad. Por el contrario, los ejemplos comparativos 1 a 4 que están fuera de la presente invención fueron inferiores en la estabilidad de un tono de color con el transcurso del tiempo y en la estabilidad de una propiedad adhesiva. Además, los ejemplos comparativos 1 a 3, 5 y 6 fueron lentos en la velocidad de policondensación y fueron inferiores en la productividad. En el ejemplo comparativo 5, la velocidad de policondensación fue tan lenta que no fue posible obtener una resina de poliéster copolimerizada que tuviera una viscosidad reducida suficiente. En el Ejemplo Comparativo 4, la polimerización se realizó según los procedimientos del Documento de Patente 2 y el Documento de Patente 5 pero no fue posible obtener una resina de poliéster copolimerizada que tuviera un tono de color satisfactorio y una resistencia al calor satisfactoria.

Aplicabilidad industrial

15 La resina de poliéster copolimerizada según la presente invención presenta una excelente resistencia al calor y poca coloración en comparación con la técnica anterior. Por consiguiente, ahora es posible dar una composición adhesiva que sea excelente en propiedades adhesivas y estabilidad de tono de color cuando se usa como adhesivo. Además, el procedimiento para producir la resina de poliéster copolimerizada según la presente invención puede llevar a cabo la reacción de esterificación a baja temperatura y en poco tiempo en comparación con la técnica anterior. Por consiguiente, la composición del grupo terminal del producto después de la reacción de esterificación se puede controlar fácilmente. Además, la tasa de policondensación es alta, se puede preparar una resina de poliéster copolimerizada de alta calidad en su conjunto y, además, se mejora significativamente su productividad.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliéster copolimerizada, que comprende, como ingredientes constituyentes, un ingrediente de ácido dicarboxílico que contiene un 75 % molar o menos de ácido tereftálico y un ingrediente de diol que contiene dos o más tipos de dioles, **caracterizada porque** la resina de poliéster copolimerizada satisface los siguientes (1) y (2):
- 5 (1) Una disminución de la viscosidad reducida después de que la resina de poliéster copolimerizada se someta a un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 275 °C durante 2 horas es de 0,20 dl/g o menos; y
- (2) Un valor de color b es 5 o menos, en el que la disminución de una viscosidad reducida y el valor de color b se determinan usando los procedimientos descritos en la presente memoria descriptiva.
2. La resina de poliéster copolimerizada según la reivindicación 1, en la que la resina de poliéster copolimerizada contiene de 1 a 80 ppm de un átomo de aluminio derivado de un compuesto de aluminio que es un catalizador de polimerización y de 10 a 100 ppm de un átomo de fósforo derivado de un compuesto de fósforo que es un catalizador de polimerización, hasta una masa total de la resina de poliéster copolimerizada.
3. La resina de poliéster copolimerizada según la reivindicación 1 o 2, en la que el ingrediente de ácido dicarboxílico contiene un 75 % molar o menos de ácido tereftálico y contiene un 80 % molar o más de una suma de ácido tereftálico y al menos un miembro seleccionado de un grupo que consiste en ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido sebáico y ácido azelaico, y en la que el ingrediente de diol contiene un 80 % molar o más de una suma de al menos dos miembros seleccionados de un grupo que consiste en etilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,4-ciclohexano dimetanol.
4. Un procedimiento para producir la resina de poliéster copolimerizada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende, como ingredientes constituyentes, un ingrediente de ácido dicarboxílico que contiene un 75 % molar o menos de ácido tereftálico con respecto a los ingredientes de ácido dicarboxílico total y un ingrediente de diol que contiene dos o más tipos de dioles, en los que el procedimiento usa un catalizador de polimerización que contiene al menos un miembro seleccionado de compuestos de aluminio y al menos un miembro seleccionado de compuestos de fósforo, **caracterizado porque** el procedimiento satisface los siguientes (3) y (4):
- 25 (3) Una relación (G/A) de una cantidad molar (G) de ingredientes de diol totales a una cantidad molar (A) de ingredientes de ácido dicarboxílico totales cuando se inicia una reacción de esterificación es de 0,8 a 1,4; y
- (4) Una concentración de un grupo ácido carboxílico terminal y una concentración de un grupo hidroxilo terminal en un producto de reacción intermedio obtenido después de terminar la reacción de esterificación son de 500 a 1.500 eq/ton y de 1.500 a 3.000 eq/ton, respectivamente.
- 30 5. El procedimiento para producir la resina de poliéster copolimerizada según la reivindicación 4, en el que la relación del grupo hidroxilo terminal a los grupos terminales totales en el producto de reacción intermedio obtenido después de terminar la reacción de esterificación es del 55 al 75 % molar.
6. El procedimiento para producir la resina de poliéster copolimerizada según la reivindicación 4 o 5, en el que el ingrediente de ácido dicarboxílico contiene un 75 % molar o menos de ácido tereftálico y contiene un 80 % molar o más de una suma de ácido tereftálico y al menos un miembro seleccionado de un grupo que consiste en ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido sebáico y ácido azelaico, y en el que el ingrediente de diol contiene un 80 % molar o más de una suma de al menos dos miembros seleccionados de un grupo que consiste en etilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,4-ciclohexano dimetanol.
- 35 7. Un adhesivo que contiene la resina de poliéster copolimerizada mencionada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 40