

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 950**

51 Int. Cl.:

C08G 63/181 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/199 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2014 PCT/KR2014/003820**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14178631**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2014 E 14791699 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2023 EP 2993196**

54 Título: **Resina de poliéster copolimerizada y producto moldeado que utiliza la misma**

30 Prioridad:

02.05.2013 KR 20130049543

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

11.12.2023

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
310, Pangyo-ro Bundang-gu Seongnam-si
Gyeonggi-do 13494, KR**

72 Inventor/es:

**LIM, SEOL-HEE y
KIM, SUNG-GI**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 955 950 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 producto moldeado que utiliza la misma

5 **[Campo técnico]**

La presente invención se refiere a una resina de copolímero a base de poliéster y a un producto moldeado que comprende la misma, y más particularmente, a una resina de copolímero a base de poliéster capaz de presentar una excelente tasa de contracción y ser termocontraíble a una temperatura baja, y a un producto moldeado que

10 comprende la misma.

[Antecedentes]

15 Un producto de plástico termocontraíble utiliza una propiedad de contraerse por calentamiento, y se usa ampliamente como película para un embalaje retráctil, una etiqueta retráctil, o similar. Entre ellos, las películas plásticas a base de cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno, y poliéster, se han usado como etiquetas o sellos de tapa de diversos recipientes, o se han usado como material de embalaje directo, o similares.

20 Sin embargo, una película realizada en cloruro de polivinilo es objeto de regulación, ya que al momento de quemar la película se pueden generar materiales generadores de cloruro de hidrógeno y dioxina. Además, cuando este producto se usa como una etiqueta retráctil de un recipiente de tereftalato de polietileno (PET) o similar, al reutilizar el recipiente, se debe realizar un procedimiento problemático de separación de la etiqueta y el recipiente.

25 Además, en la película a base de poliestireno, la estabilidad en el trabajo que depende de un procedimiento de contracción puede ser excelente, y el aspecto del producto puede ser bueno, pero la resistencia química puede no ser excelente, por lo que existe el problema de que en el momento de la impresión se debe usar una tinta que presente una composición específica. Además, la película a base de poliestireno presenta la desventaja de que, dado que la estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente es insuficiente, la película puede contraerse espontáneamente, de modo que puede cambiar una dimensión de la misma.

30 Para resolver el problema mencionado anteriormente, se ha estudiado y desarrollado una película realizada en una resina de poliéster como una película capaz de reemplazar las películas realizadas en las dos materias primas mencionadas anteriormente. Mientras tanto, a medida que aumenta la cantidad de utilización del recipiente de PET, se ha incrementado gradualmente la cantidad de utilización de una película de poliéster capaz de reusarse

35 fácilmente sin separar individualmente una etiqueta en el momento de la reutilización, pero una película de poliéster termocontraíble según la técnica relacionada presentaba un problema a partir de las características de contracción. Es decir, existía el problema de que frecuentemente se generaban arrugas en el momento de la contracción, o una contracción no uniforme durante el moldeo, debido a un cambio rápido en el comportamiento de la contracción. Además, dado que la propiedad de contracción de la película de poliéster a una baja temperatura disminuye en

40 comparación con la película a base de cloruro de polivinilo o la película a base de poliestireno, para complementar esta desventaja, la película de poliéster debe contraerse a alta temperatura. En este caso, hubo problemas por cuanto el recipiente de PET se puede deformar, o se puede generar un fenómeno de turbidez blanca.

45 El documento US2012329980 describe un polímero que comprende residuos de por lo menos un ácido dicarboxílico y de aproximadamente 0.5% en moles a aproximadamente 100% en moles de residuos de diCHDM, en el que el polímero final comprende proporciones molares sustancialmente iguales de equivalentes de ácido (100% en moles) y equivalentes de diol (100% en moles) para un total de 200% en moles para todos los agentes reaccionantes.

50 Por lo tanto, se ha requerido la investigación de una resina de copolímero a base de poliéster capaz de presentar una tasa de contracción excelente y de mejorar la propiedad de contracción a una baja temperatura.

[Divulgación]55 **[Problema técnico]**

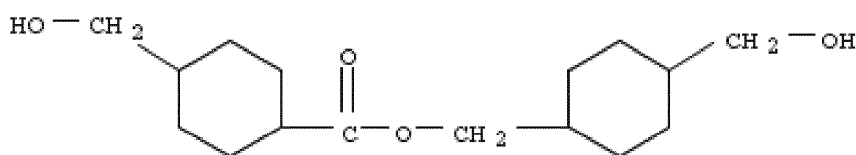
La presente invención se ha realizado en un esfuerzo por proporcionar una resina de copolímero a base de poliéster capaz de presentar una excelente tasa de contracción y ser termocontraíble a una baja temperatura.

60 **[Solución técnica]**

La presente invención proporciona una resina de copolímero a base de poliéster que incluye: un residuo derivado de ácido dicarboxílico, que incluye un residuo derivado de ácido dicarboxílico aromático; y un residuo derivado de diol, que incluye un residuo derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la siguiente fórmula química 1, un residuo derivado de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol representado por la siguiente fórmula química 2,

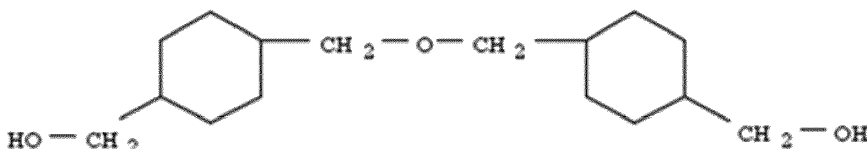
65

[fórmula química 1]



5

[fórmula química 2]



10 un residuo derivado de 1,4-ciclohexanodimetanol, un residuo derivado de dietilenglicol, y un residuo derivado de
 etilenglicol, en la que el residuo derivado de diol incluye 0.1 a 5% en moles de un residuo derivado de 4'-
 (hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, 0.1 a 12% en moles de un residuo derivado
 de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 0.1 a 15% en moles de un residuo derivado de 1,4-
 ciclohexanodimetanol, 2 a 15% en moles de un residuo derivado de dietilenglicol, y 53 a 97.7% en moles de un
 residuo derivado de etilenglicol, basado en 100% en moles del residuo derivado de ácido dicarboxílico.

Además, el ácido dicarboxílico aromático puede ser uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en
 ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico, y ácido naftalenodicarboxílico.

20 La presente invención proporciona además un procedimiento para preparar una resina de copolímero a base de
 poliéster que incluye: hacer reaccionar un ácido dicarboxílico, que incluye un ácido dicarboxílico aromático, con un
 diol, que incluye 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la
 fórmula química 1, 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol representado por la fórmula química 2, 1,4-
 ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, y etilenglicol, para llevar a cabo una reacción de esterificación y una reacción
 de policondensación, en la que el diol incluye 0.1 a 5% en moles de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-
 (hidroximetil)ciclohexilmetilo, 0.1 a 12% en moles de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 0.1 a 15% en
 moles de 1,4-ciclohexanodimetanol, 2 a 15% en moles de dietilenglicol, y 53 a 97.7% en moles de etilenglicol,
 basado en 100% en moles del ácido dicarboxílico.

30 La reacción de esterificación se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción de 230 a 265°C y una presión
 de 1.0 a 3.0 kg/cm² durante 100 a 300 minutos después de inyectar el diol en una relación molar de 1.2 a 3.0 con
 respecto al ácido dicarboxílico.

Además, en la reacción de policondensación, se pueden usar aditivos que incluyen un catalizador de
 policondensación, un estabilizador, y un agente colorante.

Mientras tanto, la reacción de policondensación se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción de 260 a
 290°C y una presión reducida de 400 a 0.1 mmHg.

40 Otra forma de realización ejemplificativa de la presente invención proporciona un producto moldeado que incluye
 la resina de copolímero a base de poliéster como se ha descrito anteriormente, y el producto moldeado puede ser
 una película termocontraíble.

[Efectos ventajosos]

45 La resina de copolímero a base de poliéster según la presente invención y el producto moldeado que la comprende,
 tal como la película termocontraíble o similar, puede presentar una tasa de contracción excelente en comparación
 con la resina de copolímero a base de poliéster según la técnica relacionada, y ser termocontraíble a baja
 temperatura, de forma similar al PVC, lo que permite así evitar la deformación o el fenómeno de turbidez blanca
 del recipiente de PET que se produjo en el procedimiento de termocontracción de la película. Además, dado que
 la velocidad de contracción se puede ajustar fácilmente, se puede disminuir el defecto de moldeo.

[Mejor modo]

55 La presente invención puede modificarse de diversas formas y presentar diversos tipos, y se describirán en detalle
 formas de realización específicas de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no se limita a las
 formas de realización ejemplificativas descritas en la presente memoria, sino que todas las modificaciones y

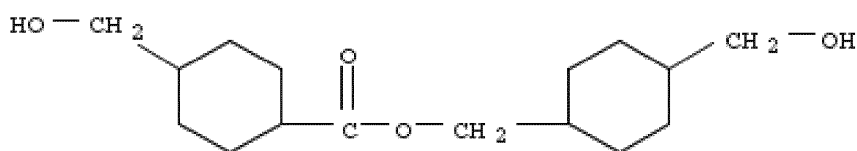
sustituciones comprendidas dentro del alcance de la presente invención asimismo se incluyen en la presente invención. Además, cuando se determine que la descripción detallada de la técnica conocida relacionada con la presente invención puede ocultar la esencia de la presente invención, se omitirá la descripción detallada de la misma.

5 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una resina de copolímero a base de poliéster que incluye: un residuo derivado de ácido dicarboxílico, que incluye un residuo derivado de ácido dicarboxílico aromático; y

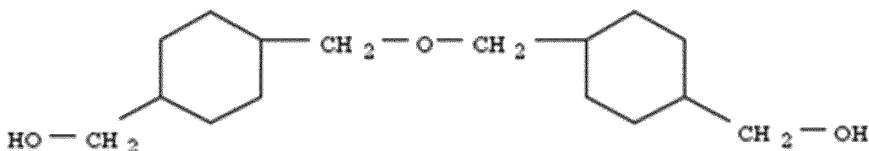
10 un residuo derivado de diol, que incluye un residuo derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la siguiente fórmula química 1, y un residuo derivado de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol representado por la siguiente fórmula química 2, un residuo derivado de 1,4-ciclohexanodimetanol, un residuo derivado de dietilenglicol, y un residuo derivado de etilenglicol,

15 en la que el residuo derivado de diol incluye 0.1 a 5% en moles de un residuo derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, 0.1 a 12% en moles de un residuo derivado de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 0.1 a 15% en moles de un residuo derivado del 1,4-ciclohexanodimetanol, 2 a 15% en moles de un residuo derivado de dietilenglicol, y 53 a 97.7% en moles de un residuo derivado de etilenglicol, basado en 100% en moles del residuo derivado de ácido dicarboxílico.

20 [fórmula química 1]



25 [fórmula química 2]



30 Además, según otro aspecto de la presente invención, un procedimiento para preparar una resina de copolímero a base de poliéster incluye: hacer reaccionar un ácido dicarboxílico, que incluye un ácido dicarboxílico aromático, con un diol, que incluye 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la fórmula química 1, 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexano etanol representado por la fórmula química 2, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, y etilenglicol, para llevar a cabo una reacción de esterificación y una reacción de policondensación,

35 en la que el diol incluye 0.1 a 5% en moles de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, 0.1 a 12% en moles de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 0.1 a 15% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol, 2 a 15% en moles de dietilenglicol, y 53 a 97.7% en moles de etilenglicol, basado en 100% en moles del ácido dicarboxílico.

40 Además, según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un producto moldeado que incluye la resina de copolímero a base de poliéster como se ha descrito anteriormente.

45 En la presente memoria en adelante, se describirá con mayor detalle la resina de copolímero a base de poliéster según una forma de realización ejemplificativa de la presente invención.

50 Como se utiliza en la presente memoria, el término "residuo" significa una porción o unidad predeterminada incluida en el resultado de una reacción química cuando un compuesto específico participa en la reacción química, y derivada del compuesto específico. Por ejemplo, el "residuo derivado de ácido dicarboxílico" y el "residuo derivado de diol" significan porciones derivadas de un componente de ácido dicarboxílico y un componente de diol en poliéster formado por una reacción de esterificación o una reacción de policondensación, respectivamente.

La resina de copolímero a base de poliéster según una forma de realización ejemplificativa de la presente invención es como se define en la reivindicación 1, e incluye el residuo derivado de ácido dicarboxílico, que incluye el residuo derivado del ácido dicarboxílico aromático; y el residuo derivado de diol, que incluye el residuo derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la siguiente fórmula química 1 y el residuo derivado de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol representado por la siguiente fórmula química 2.

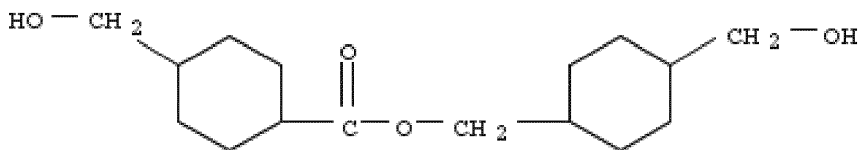
En una película de poliéster según la técnica relacionada, existía el problema de que, debido a un cambio rápido en el comportamiento de contracción, se generaban con frecuencia arrugas en el momento de la contracción o una contracción no uniforme durante el moldeo. Además, dado que la propiedad de contracción de la película de poliéster a baja temperatura disminuye en comparación con la película a base de cloruro de polivinilo o la película a base de poliestireno, para complementar esta desventaja, la película de poliéster debe contraerse a alta temperatura. En este caso, había problemas por cuanto el recipiente de PET se puede deformar, o se puede generar un fenómeno de turbidez blanca.

Por lo tanto, los presentes inventores confirmaron a través de experimentos que en el caso de proporcionar una resina de copolímero a base de poliéster preparada utilizando un diol que incluye 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo y 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, y un producto moldeado tal como una película termocontraíble que incluye la resina de copolímero a base de poliéster, la tasa de contracción era excelente, la película puede ser termocontraíble a bajas temperaturas, de manera similar a un PVC, se puede prevenir la deformación y el fenómeno de turbidez blanca de un recipiente de PET que se produjeron en un procedimiento de termocontracción de la película, y dado que la velocidad de contracción se puede ajustar fácilmente, se puede reducir el defecto de moldeo, completando así la presente invención.

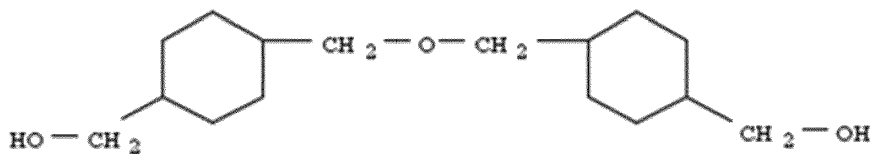
Como compuesto de diol utilizado para mejorar la moldeabilidad u otras propiedades físicas de un polímero preparado a partir de ácido tereftálico, dietilenglicol, y etilenglicol, existen 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, y 1,4-ciclohexanodimetanol. Particularmente, como compuesto de diol utilizado para mejorar las propiedades físicas del polímero, son preferidos 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo y 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol. La razón es que en el caso de usar 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo y 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, dado que la longitud de la cadena molecular a un nivel predeterminado o más asociado con la tensión residual aumenta en comparación con el caso de utilizar los compuestos mencionados anteriormente, la tensión residual dependiendo del dibujo puede aumentar, de modo que en el momento del suministro de calor, la fuerza de contracción puede aumentar según la relajación de la tensión residual.

El 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo está representado por la siguiente fórmula química 1, y el 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol está representado por la siguiente fórmula química 2.

[fórmula química 1]



[fórmula química 2]



Una cantidad de utilización de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo y 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol utilizada en la presente invención está próxima al % en moles deseado en un polímero final. Con el fin de evitar un defecto de moldeabilidad que depende de la cristalización, resulta preferido que la cantidad de utilización sea 2 a 17% en moles de todo el componente diólico. La razón es que en el caso en el que la cantidad de utilización sea menos de 2% en moles, es difícil confirmar un efecto de mejora de la tasa de contracción, y en el caso en el que la cantidad de utilización sea más de 17% en moles, puede generarse el

fenómeno de turbidez blanca debido a estirado excesivo, de forma que se deteriora la utilidad de la resina de copolímero a base de poliéster como materia prima para la película termocontraíble.

5 Además, el residuo derivado de diol incluye residuos derivados de 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, y etilenglicol.

Además, el ácido dicarboxílico aromático puede ser uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico, y naftalenodicarboxílico.

10 El procedimiento para preparar una resina de copolímero a base de poliéster según otro aspecto de la presente invención se define en la reivindicación 3, e incluye hacer reaccionar el ácido dicarboxílico, que incluye el ácido dicarboxílico aromático, con el diol, que incluye 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la fórmula química 1 y 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol representado por la fórmula química 2, para llevar a cabo la reacción de esterificación y la reacción de policondensación.

15 Además, el diol incluye adicionalmente 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, y etilenglicol. Es decir, el diol puede incluir 0.1 a 5% en moles de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, 0.1 a 12% en moles de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 0.1 a 15% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol, 2 a 20 15% en moles de dietilenglicol, y 53 a 97.7% en moles de etilenglicol, basado en 100% en moles del ácido dicarboxílico.

25 La resina de copolímero a base de poliéster según la presente invención se prepara mediante la reacción de esterificación y la reacción de policondensación. La reacción de esterificación correspondiente a una primera etapa se puede llevar a cabo por lotes o de forma continua, y cada materia prima se puede inyectar por separado, pero preferentemente, el ácido dicarboxílico se puede inyectar en el diol en forma de suspensión.

30 Además, la reacción de esterificación se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 230 a 265°C, más preferentemente 245 a 255°C, y una presión de 1.0 a 3.0 kg/cm² después de inyectar el diol en una relación molar de 1.2 a 3.0 con respecto al ácido dicarboxílico. Además, el tiempo de reacción de la reacción de esterificación puede ser generalmente de aproximadamente 100 a 300 minutos, pero dado que el tiempo de reacción puede cambiarse adecuadamente según la temperatura de reacción, la presión, y la relación molar del glicol al ácido dicarboxílico usado, el tiempo de reacción no se limita a ello.

35 Mientras tanto, la reacción de esterificación no requiere un catalizador, pero para disminuir el tiempo de reacción, se puede inyectar selectivamente un catalizador.

40 Una vez completada la reacción de esterificación mencionada anteriormente, se lleva a cabo la reacción de policondensación, y se puede usar selectivamente un catalizador de policondensación, un estabilizador, un agente colorante, y similares, como componentes generalmente usados en el momento de la reacción de policondensación de una resina de poliéster.

45 Como catalizador de policondensación utilizable en la presente invención, existen compuestos de titanio, germanio, y antimonio, y similares, pero la presente invención no se limita particularmente a ellos.

50 El catalizador a base de titanio, que es un catalizador utilizado como catalizador de policondensación de una resina de poliéster en la que el derivado a base de ciclohexanodimetanol se copolimeriza en una relación de 15% o más sobre la base de un peso de ácido tereftálico, presenta la ventaja de que incluso en el caso de utilizar una pequeña cantidad del catalizador a base de titanio en comparación con el catalizador a base de antimonio, se puede llevar a cabo la reacción de policondensación, y el catalizador a base de titanio es más económico que el catalizador a base de germanio.

55 Más específicamente, como catalizador utilizable a base de titanio, existen titanato de tetraetilo, titanato de acetiltripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de polibutilo, titanato de 2-etilhexilo, titanato de octilenglicol, titanato de lactato, titanato de trietanolamina, titanato de acetilacetato, titanato de éster etilacetatoacético, titanato de isoestearilo, dióxido de titanio, coprecipitados de dióxido de titanio y dióxido de silicio, coprecipitados de dióxido de titanio y dióxido de circonio, y similares.

60 En este caso, dado que la cantidad de utilización del catalizador de policondensación afecta el color del polímero final, la cantidad de utilización puede cambiarse según el color deseado, el estabilizador utilizado, y el agente colorante utilizado, pero la cantidad de utilización puede ser preferentemente 1 a 100 ppm, más preferentemente 1 a 50 ppm, basado en el contenido de un elemento de titanio con respecto al peso del polímero final, y puede ser 10 ppm o menos basado en el contenido de un elemento de silicio. La razón es que en el caso en el que el contenido del elemento de titanio sea de menos de 1 ppm, es imposible alcanzar el grado de polimerización deseado, y en el caso en el que el contenido sea de más de 100 ppm, el polímero final deviene amarillo, de forma 65 que es imposible obtener el color deseado.

Además, como otros aditivos, se pueden utilizar el estabilizador, el agente colorante, y similares. Como estabilizador utilizable en la presente invención, se encuentran ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfonoacetato de trietilo, y similares, y una cantidad de adición de los mismos puede ser preferentemente 10 a 100 ppm sobre la base del contenido de un elemento de fósforo con respecto al peso del polímero final. La razón es que en el caso en el que la cantidad de adición del estabilizador sea de menos de 10 ppm, es difícil obtener el color deseado, y en el caso en el que la cantidad de adición sea de más de 100 ppm, es imposible alcanzar un alto grado de polimerización deseado.

Además, como agente colorante utilizable en la presente invención para mejorar el color, existen acetato de cobalto, propionato de cobalto, y similares, y una cantidad de adición del mismo puede ser preferentemente 100 ppm o menos sobre la base del peso del polímero final. Adicionalmente, además del agente colorante, se puede utilizar como agente colorante un compuesto orgánico existente conocido en la técnica.

Mientras tanto, la reacción de policondensación llevada a cabo después de añadir estos componentes se puede llevar a cabo preferentemente a 260 hasta 290°C y una presión reducida de 400 a 0.1 mmHg, pero no se limita a ello.

La etapa de policondensación se lleva a cabo hasta que la viscosidad del agente reaccionante alcanza la viscosidad inherente deseada. En este caso, la temperatura de reacción puede ser generalmente 260 a 290°C, preferentemente 260 a 280°C, y más preferentemente 265 a 275°C.

El producto moldeado según otro aspecto de la presente invención puede incluir la resina de copolímero a base de poliéster como se ha descrito anteriormente, y ser una película termocontraíble.

Esta película termocontraíble presenta una temperatura de inicio de la contracción de 60°C o menos, 40 a 60°C, o 50 a 60°C, la tasa de termocontracción máxima a 60°C puede ser 4% o más, 4 a 10%, o 5 a 9%, y la tasa de contracción máxima a 90°C puede ser 80% o más, 80 a 99%, u 81 a 95%.

En adelante en la presente memoria, se describirán en detalle ejemplos preferidos de la presente invención. Sin embargo, este ejemplo es únicamente para ilustrar la presente invención, y no debe interpretarse como limitativo del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

Una resina de poliéster en la que se copolimerizaron 1 mol de ácido 4-(hidroximetil)ciclohexanocarboxílico, 5 moles de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 1 mol de 1,4-ciclohexanodimetanol, 10 moles de dietilenglicol, y 83 moles de etilenglicol, basado en 14 moles de ácido tereftálico, se calentó lentamente hasta 255°C mientras se mezclaba en un reactor discontinuo (3 kg), llevando a cabo así una reacción.

En este caso, se llevó a cabo una reacción de esterificación descargando el agua generada fuera del reactor, y cuando terminó la generación y la descarga de agua, el contenido del reactor se transfirió a un reactor de policondensación provisto de un agitador, un condensador de enfriamiento, y un sistema de vacío.

Después de añadir 0.5 g de titanato de tetrabutilo, 0.4 g de fosfato de trietilo, y 0.5 g de acetato de cobalto al agente reaccionante de esterificación, se llevó a cabo principalmente una reacción durante 40 minutos a bajo vacío (presión atmosférica a 50 mmHg) mientras se elevaba la temperatura interna desde 240°C hasta 275°C. Después, se eliminó el etilenglicol, y la presión se redujo lentamente hasta 0.01 mmHg, de modo que la reacción se llevó a cabo a alto vacío hasta que se obtuvo la viscosidad deseada. A continuación, el resultante se expulsó y se cortó en forma de viruta. Se preparó una película termocontraíble utilizando la resina de copolímero a base de poliéster preparada.

Ejemplo 2

Se preparó una película termocontraíble de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se inyectaron 2.5 moles de ácido 4-(hidroximetil)ciclohexanocarboxílico, 11.5 moles de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 1.5 moles de 1,4-ciclohexanodimetanol, 10 moles de dietilenglicol, y 74.5 moles de etilenglicol, basado en 14 moles de ácido tereftálico.

Ejemplo 3

Se preparó una película termocontraíble de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se inyectaron 2.5 moles de ácido 4-(hidroximetil)ciclohexanocarboxílico, 8 moles de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 5 moles de 1,4-ciclohexanodimetanol, 10 moles de dietilenglicol, y 74.5 moles de etilenglicol, basado en 14 moles de ácido tereftálico.

Ejemplo 4

5 Se preparó una película termocontraíble de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se inyectaron 3 moles de ácido 4-(hidroximetil)ciclohexanocarboxílico, 4.5 moles de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 7.5 moles de 1,4-ciclohexanodimetanol, 10 moles de dietilenglicol, y 75 moles de etilenglicol, basado en 14 moles de ácido tereftálico.

Ejemplo 5

10 Se preparó una película termocontraíble de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se inyectaron 5 moles de ácido 4-(hidroximetil)ciclohexanocarboxílico, 1 mol de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 10 moles de 1,4-ciclohexanodimetanol, 10 moles de dietilenglicol, y 74 moles de etilenglicol, basado en 14 moles de ácido tereftálico.

15 Ejemplo 1 comparativo

Se preparó una película termocontraíble de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que no se utilizaron 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo y 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol.

20 Ejemplo 2 comparativo

Se preparó una película de poliéster termocontraíble utilizando una resina de PVC.

25 Ejemplo experimental

Las temperaturas de transición vítrea, las temperaturas de inicio de la contracción, las tasas de termocontracción, y la viscosidad inherente de las películas termocontraíbles preparadas utilizando la resina de copolímero a base de poliéster preparada en los ejemplos y ejemplos comparativos se midieron mediante los siguientes procedimientos, y los resultados medidos se muestran en la tabla 1 siguiente.

- 30 (1) Temperatura de transición vítrea (T_g): la temperatura de transición vítrea se midió utilizando una calorimetría diferencial de barrido (TA instrument Co.).
- 35 (2) Viscosidad inherente (IV): la viscosidad inherente se midió utilizando un viscosímetro Ubbelohde en un baño de temperatura constante de 35°C después de disolver en ortoclorofenol a una concentración de 0.12% a 150°C la resina de copolímero a base de poliéster preparada.
- 40 (3) Tasa de termocontracción: una muestra de la película preparada se cortó en un cuadrado (10 cm x 10 cm) y se estiró a una relación de estirado (DR) de 1:5 o 1:6 (MD:TD) y una velocidad de estirado de 50 a 60 mm/min, y después la película se colocó en un horno a la temperatura que se muestra en la tabla 1 durante 40 segundos para que se termocontrajera. A continuación, se midió la longitud de la muestra en dirección horizontal y vertical, y se calculó la tasa de termocontracción mediante la siguiente ecuación.
- 45 - Tasa de termocontracción (%) = $100 \times (\text{longitud antes de la contracción} - \text{longitud después de la contracción}) / (\text{longitud antes de la contracción})$

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo
Ácido 4-(hidroximetil)ciclohexanocarboxílico (% en moles)	1	2.5	2.5	3	5		
4,4-(Oxibis(metilén)bis)ciclohexano-metanol (% en moles)	5	11.5	8	4.5	1		
1,4-Ciclohexanodimetanol (% en moles)	1	1.5	5	7.5	10	20	
Diethylenglicol (% en moles)	10	10	10	10	10	12	
Etilenglicol (% en moles)	83	74.5	74.5	75	74	70	
Temperatura de transición vítrea (°C)	66	67	67	68	68	69	65
IV	0.69	0.7	0.72	0.72	0.71	0.7	
Temperatura de inicio de contracción (°C)	50	55	55	58	57	60	50
Tasa de termocontracción (%) a 60°C	7	7	7	7	8	8	6
Tasa de termocontracción (%) a 90°C	81	87	85.7	91.5	95	78	65

5 Como se muestra en la tabla 1, dado que la película termocontraíble realizada a partir de la resina de copolímero a base de poliéster según la presente invención presenta una baja velocidad de contracción debido a una baja temperatura de inicio de la contracción, el procedimiento puede controlarse sin problemas, de manera que se puede disminuir la tasa de defectos, y la moldeabilidad puede ser excelente. Por lo tanto, se puede obtener un producto de película termocontraíble que presenta una excelente moldeabilidad moldeando la resina de copolímero a base de poliéster como se ha descrito anteriormente a través de un procedimiento de extrusión y estirado.

10 Aunque la presente invención se ha descrito en detalle basándose en características particulares de la misma, resulta evidente para los expertos en la materia que estas tecnologías específicas son simplemente formas de realización preferidas, y de este modo, el alcance de la presente invención no se limita a las formas de realización. Por lo tanto, el alcance de la presente invención está definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

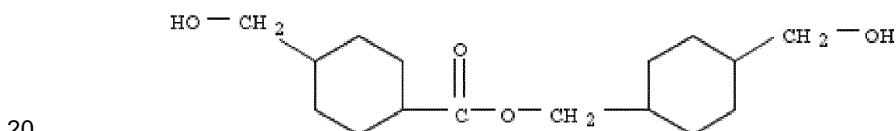
1. Resina de copolímero a base de poliéster que comprende:

5 un residuo derivado de ácido dicarboxílico que incluye un residuo derivado de un ácido dicarboxílico aromático; y

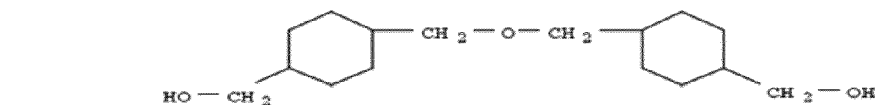
10 un residuo derivado de diol que incluye un residuo derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la fórmula química 1 siguiente, un residuo derivado de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol representado por la fórmula química 2 siguiente, un residuo derivado de 1,4-ciclohexanodimetanol, un residuo derivado de dietilenglicol, y un residuo derivado de etilenglicol,

15 en la que el residuo derivado de diol incluye 0.1 a 5% en moles de un residuo derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, 0.1 a 12% en moles de un residuo derivado de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 0.1 a 15% en moles de un residuo derivado de 1,4-ciclohexanodimetanol, 2 a 15% en moles de un residuo derivado de dietilenglicol, y 53 a 97.7% en moles de un residuo derivado de etilenglicol, basado en 100% en moles del residuo derivado de ácido dicarboxílico:

[fórmula química 1]



[fórmula química 2]

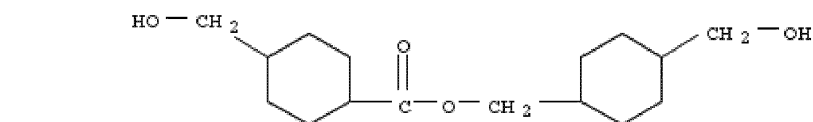


30 2. Resina de copolímero a base de poliéster según la reivindicación 1, en la que el ácido dicarboxílico aromático es uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico, y ácido naftalenodicarboxílico.

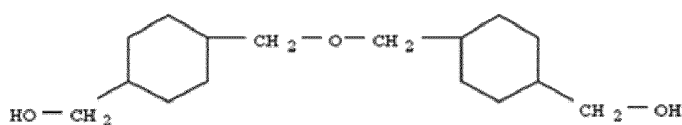
35 3. Procedimiento para preparar una resina de copolímero a base de poliéster, comprendiendo el procedimiento: hacer reaccionar un ácido dicarboxílico que incluye un ácido dicarboxílico aromático con un diol que incluye 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la fórmula química 1 siguiente, 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol representado por la fórmula química 2 siguiente, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, y etilenglicol, para llevar a cabo una reacción de esterificación y una reacción de policondensación,

40 en el que el diol incluye 0.1 a 5% en moles de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, 0.1 a 12% en moles de 4,4-(oxibis(metilén)bis)ciclohexanometanol, 0.1 a 15% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol, 2 a 15% en moles de dietilenglicol, y 53 a 97.7% en moles de etilenglicol basado en 100% en moles del ácido dicarboxílico:

[fórmula química 1]



[fórmula química 2]



ES 2 955 950 T3

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la reacción de esterificación se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 230 a 265°C y una presión de 1.0 a 3.0 kg/cm² durante 100 a 300 minutos después de inyectar el diol a una relación molar de 1.2 a 3.0 con respecto al ácido dicarboxílico.
- 5 5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que en la reacción de policondensación, se utilizan aditivos que incluyen un catalizador de policondensación, un estabilizador, y un agente colorante.
6. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la reacción de policondensación se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 260 a 290°C y una presión reducida de 400 a 0.1 mmHg.
- 10 7. Producto moldeado que comprende la resina de copolímero a base de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2.
8. Producto moldeado según la reivindicación 7, en el que el producto moldeado es una película termocontraíble.
- 15 9. Producto moldeado según la reivindicación 8, en el que una temperatura de inicio de la contracción de la película termocontraíble es 60°C o menos, y la tasa de termocontracción máxima de la misma a 60°C es 4% o más, y en el que la tasa de termocontracción máxima se mide como se divulga en la memoria.
- 20 10. Producto moldeado según la reivindicación 8, en el que la tasa de termocontracción máxima de la película termocontraíble a 90°C es 80% o más, y en el que la tasa de termocontracción máxima se mide como se divulga en la memoria.