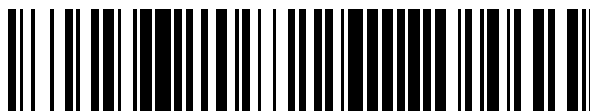


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 017**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/181** (2006.01)

**C08G 63/18** (2006.01)

**C08G 63/42** (2006.01)

**C08J 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2009 E 09829289 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2360202**

54 Título: **Resina de poliéster copolímero y producto moldeado que la usa**

30 Prioridad:

**28.11.2008 KR 20080119620**

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

**04.05.2015**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)  
600 Jeongja-dong Jangan-gu Suwon-si  
Gyeonggi-do 440-300, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, MYOUNG RUOUL;  
KIM, JONG RYANG y  
KIM, NAM JUNG**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 535 017 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 copolímero y producto moldeado que la usa

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una resina de poliéster copolímero que contiene 1,4-ciclohexano-dimetanol y un producto moldeado que la usa y, más particularmente, a una composición de resina basada en poliéster termo-retráctil, que es considerablemente adecuado para ser usado en etiquetas y a una película que lo usa.

**Antecedentes de la técnica**

10 Los productos plásticos termo-retráctiles tienen la propiedad de contraerse cuando son calentados y son ampliamente utilizados para películas, envases retráctiles, etiquetas retráctiles, etc. En particular, han sido usadas películas basadas en plásticos de poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno y poliéster para etiquetar o tapar herméticamente una diversidad de recipientes o para envasarlos directamente.

15 Sin embargo, las películas hechas de PVC están sometidas a restricciones medioambientales porque su incineración puede generar cloruro de hidrógeno gaseoso y un material que provoca dioxinas. Si este producto es usado como una etiqueta retráctil de un recipiente de PET, el reciclado del recipiente se puede llevar a cabo solamente después de una costosa separación de la etiqueta y el recipiente uno del otro.

20 También, las películas basadas en poliestireno pueden ser sometidas a un tratamiento muy estable cuando experimentan el procedimiento de contracción y tienen una buena apariencia externa, pero tienen una escasa resistencia química, requiriendo de forma no deseable que se use una tinta que tenga una composición específica para imprimir. Además, esta película es problemática porque se contrae espontáneamente debido a la escasa estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente, deformando de manera no deseable sus dimensiones.

25 Las películas hechas de resina de poliéster sin estos problemas están siendo objeto de una atención considerable como una etiqueta retráctil cuando se usan como sustituyentes de las películas hechas de los dos materiales anteriores. Además, a medida que aumenta el uso de recipientes de PET, están siendo crecientemente usadas las películas de poliéster que pueden ser fácilmente regeneradas sin necesidad de suprimir separadamente la etiqueta tras el reciclado de los recipientes. Sin embargo, las propiedades retráctiles de las películas de poliéster termo-retráctiles convencionales deben ser mejoradas. Debido a cambios drásticos en el comportamiento retráctil, estas películas se pueden arrugar o contraer de forma no uniforme, provocando de forma no deseable frecuentes problemas durante un procedimiento de moldeo al desviarse su forma de un diseño previsto. También, en comparación con películas basadas en PVC o películas basadas en poliestireno, las películas de poliéster son pobres en términos de propiedades retráctiles a bajas temperaturas y, por tanto, deben ser contraídas solamente a una temperatura elevada. En este caso, los recipientes de PET son deforma de manera no deseable o se ponen de color blanco turbio.

**Descripción**

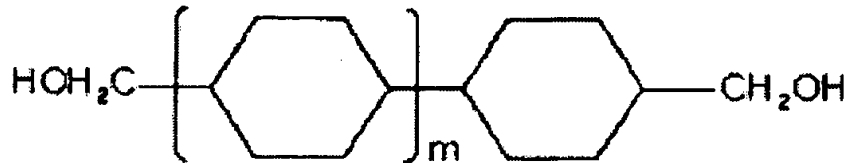
Problema técnico

35 Consecuentemente, la presente invención ha sido diseñada para resolver los problemas que se encuentran en la técnica relacionada y está destinada a proporcionar una resina de poliéster copolímero, que pueda complementar el escaso carácter retráctil a bajas temperaturas y haga posible la reducción del tiempo del ciclo y la mejora de la capacidad de tratamiento del producto durante el tratamiento de moldeo usando una etiqueta termo-retráctil y una película termo-retráctil que la incluya.

40 Solución técnica

Un aspecto de la presente invención proporciona una resina de poliéster copolímero que contiene 10~80% en moles de 1,4-ciclohexano-dimetanol, 0,1~30% en moles de compuesto basado en ciclohexano-dimetanol representado por la fórmula 1 siguiente y etilenglicol como el resto, de forma que la suma de la composición de dioles completa es de 100% en moles basada en un ácido dicarboxílico aromático.

[Fórmula 1]



5 en la que m es un número entero de 1-10.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un producto moldeado, producido mediante extrusión o moldeo por inyección de la resina de poliéster copolímero.

Efectos ventajosos

10 Según la presente invención, una resina de poliéster copolimerizado incluye un compuesto basado en ciclohexano-dimetanol específico, de forma que la temperatura de inicio de la contracción de la resina de poliéster copolimerizado se rebaja, haciendo posible así la contracción térmica a una baja temperatura análoga a la del PVC, evitando así la deformación o la turbidez blanca de un recipiente de PET que resulta convenientemente tras la contracción térmica de una película. Además, la velocidad de contracción puede ser fácilmente controlada, reduciendo así los defectos del moldeo.

15 **Mejor modo de realización**

A continuación se proporcionará una descripción detallada de la presente invención.

En la presente invención, tras la preparación de una resina de poliéster copolimerizado que contiene 1,4-ciclohexano-dimetanol, se usa un diol que comprende un derivado basado en ciclohexano-dimetanol representado mediante la fórmula 1, de forma que la resina de poliéster resultante tiene una suficiente capacidad de tratamiento para producir una película que puede ser sometida a una contracción térmica a baja temperatura. También, la presente invención proporciona un producto moldeado usando esta resina de poliéster.

20 Según la presente invención, la resina de poliéster copolímero se prepara mediante esterificación en la primera etapa y policondensación en la segunda etapa.

En la primera etapa, la esterificación se puede llevar a cabo en un procedimiento discontinuo o continuo, y los materiales respectivos pueden ser añadidos separadamente, o se puede añadir ácido tereftálico en forma de suspensión a glicol.

Más específicamente, se hacen reaccionar entre ellos un ácido dicarboxílico aromático y un glicol que incluye etilenglicol y 1,4-ciclohexano-dimetanol. Es particularmente útil como el ácido dicarboxílico el ácido tereftálico.

30 Como tal, el glicol es añadido a una relación en moles de 1,2~3,0 basada en el ácido dicarboxílico, de forma que la esterificación se lleva a cabo bajo condiciones de 230~260 °C y 1,0~3,0 kg/cm<sup>2</sup>, y la temperatura de la reacción de esterificación puede ser de 240-260 °C y, particularmente, 245-255 °C, pero la presente invención no está limitada a ello.

También, la esterificación requiere normalmente 100~300 minutos, que pueden variar apropiadamente dependiendo de la temperatura de la reacción, la presión de la reacción y la relación en moles de ácido dicarboxílico a glicol, pero la presente invención no está limitada por esto.

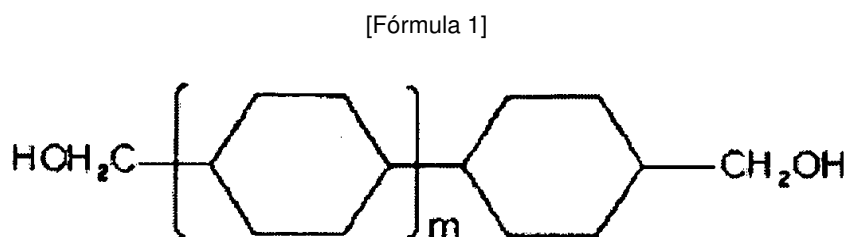
En la presente invención, el compuesto de glicol se usa para mejorar la capacidad de tratamiento y otras

propiedades de un homopolímero compuesto exclusivamente por ácido tereftálico y etilenglicol y puede incluir 1,4-ciclohexano-dimetanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexano-dimetanol y 1,3-ciclohexano-dimetanol. Particularmente útil como el compuesto de glicol, que mejora las propiedades del homopolímero, es 1,4-ciclohexano-dimetanol.

- 5 En la presente invención, el 1,4-ciclohexano-dimetanol puede incluir el isómero cis, isómero trans o una mezcla de dos isómeros y puede ser usado en una cantidad próxima al % en moles deseado en un polímero final y, particularmente, en la cantidad de 10~80% en moles basada en la cantidad total de la composición de dioles completa con el fin de evitar el deterioro de la capacidad del tratamiento debida a la cristalización. Como una de las composiciones de dioles, puede ser añadido etilenglicol de forma que la suma de la composición de dioles completa es de 100% en moles basada en el ácido dicarboxílico, teniendo en consideración la cantidad de 1,4-ciclohexano-dimetanol.

La esterificación no necesita catalizador, pero puede ser opcionalmente añadido un catalizador con el fin de acortar el tiempo de reacción.

- 15 En la presente invención, el diol que comprende el derivado basado en ciclohexano-dimetanol está representado por la fórmula 1 siguiente



en la que m es un número entero de 1-10.

- 20 El diol representado por la fórmula 1 puede ser usado en la cantidad de 0,1~30% en moles basada en la cantidad total de ácido dicarboxílico. Si la cantidad de diol es menor que 0,1% en moles, es difícil mejorar las propiedades mediante la adición del diol de fórmula 1. Por el contrario, si la cantidad del mismo sobrepasa 30% en moles, la película resultante puede tener una resistencia al calor considerablemente disminuida, disminuyendo de forma no deseable su capacidad de uso como una película termo-retráctil.

- 25 En el caso de que el diol representado por la fórmula 1 se use como sustitutivo de una parte del ácido dicarboxílico del polímero de la resina de poliéster copolímero que comprende ácido tereftálico, la película termo-retráctil puede tener una temperatura de inicio de la contracción disminuida y, por tanto, puede reducir el tiempo del ciclo cuando se hace pasar a través de un procedimiento de tratamiento con vapor, dando lugar a una capacidad de producción mejorada. También, como la velocidad de contracción es baja tras la contracción a baja temperatura, es posible un control eficaz del procedimiento, disminuyendo ventajosamente la proporción de productos defectuosos. El compuesto de diol representado por la fórmula 1 puede incluir diciticlohexano-dimetanol, triciclohexano-dimetanol, tetraciclohexano-dimetanol, pentaciclohexano-dimetanol y sus mezclas.

Después de completarse la esterificación en la primera etapa, se lleva a cabo una segunda etapa de policondensación. De forma normalmente útil en la policondensación de la resina de poliéster, se puede usar selectivamente un catalizador de policondensación, un estabilizador y un agente colorante.

- 35 Es utilizable en la presente invención para el catalizador de policondensación compuestos de titanio, germanio y antimonio, pero la invención no está limitada a los mismos.

- 40 El catalizador basado en titanio es generalmente usado como un catalizador de policondensación de una resina de poliéster copolímero preparada usando 15% p o más de 1,4-ciclohexano-dimetanol basado en el peso de ácido tereftálico. Incluso cuando el catalizador basado en titanio se usa en una cantidad más pequeña que la cantidad de catalizador basado en antimonio, la reacción puede tener lugar. También, el precio del catalizador basado en titanio es inferior al del catalizador basado en germanio.

5 Ejemplos del catalizador basado en titanio utilizable en la presente invención pueden incluir titanato de tetraetilo, titanato de acetil-tripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, poli(titanato de butilo), titanato de 2-etilhexilo, titanato de octilenglicol, lactato-titanato, titanato de trietanolamina, titanato de acetilacetona, titanato de éster etilacetoacético, titanato de isoestearilo, dióxido de titanio, co-precipitados de dióxido de titanio y dióxido de silicio y co-precipitados de dióxido de titanio y dióxido de circonio.

10 La cantidad de catalizador de policondensación, que afecta al color de un polímero final, puede variar dependiendo del color deseado y del tipo de estabilizador y agente colorante. El catalizador de policondensación puede ser usado en la cantidad de 1-100 ppm del elemento de titanio basado en el peso del polímero final y, particularmente, en la cantidad 1~50 ppm del elemento de titanio y es usado en la cantidad de 10 ppm o menos del elemento de silicio. De esta forma, si la cantidad de elemento de titanio es de menos de 1 ppm, no puede ser obtenido un grado deseado de polimerización. Por el contrario, si la cantidad del mismo sobrepasa 100 ppm, el color del polímero final se vuelve de forma no deseable amarillo.

También, puede ser usado un estabilizador y un agente colorante como aditivos adicionales.

15 El estabilizador utilizable en la presente invención puede incluir ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo y fosfonoacetato de trietilo y puede ser en la cantidad de 10~100 ppm de un elemento de fósforo basado en el peso del polímero final. Si la cantidad del estabilizador es de menos de 10 ppm, es difícil asegurar un color brillante deseado. Por el contrario, si la cantidad del mismo sobrepasa 100 ppm, el grado de polimerización no puede alcanzar el nivel elevado deseado.

20 El agente colorante utilizable para mejorar el color en la presente invención puede incluir un agente colorante típico como acetato de cobalto y propionato de cobalto y puede ser usado en la cantidad de 0~100 ppm basada en el peso del polímero final.

Además de los ejemplos anteriores del agente colorante, puede ser usado cualquier compuesto orgánico en la medida en que sea convencionalmente conocido.

25 Después de la adición de estos componentes, la policondensación en la segunda etapa se puede llevar a cabo a 260-290 °C bajo una presión reducida de 400-0,1 mm de Hg, pero la presente invención no está limitada a esto.

La policondensación se lleva a cabo durante el periodo de tiempo necesario para alcanzar la viscosidad intrínseca deseada y la temperatura de reacción de la misma se ajusta a 260-290 °C, particularmente 260~280 °C y más particularmente 265-275 °C.

30 También, la policondensación se lleva a cabo bajo una presión reducida de 400-0,1 mm de Hg para eliminar el glicol producido como subproducto, obteniéndose así la resina de poliéster copolímero que contiene 1,4-ciclohexano-dimetanol.

35 Como se mencionó anteriormente, como la resina de poliéster copolímero según la presente invención tiene una baja temperatura de inicio de la contracción y, por tanto, una baja velocidad de contracción, es posible un control eficaz del procedimiento, exhibe así una capacidad de tratamiento suficientemente elevada que es reducida para las velocidades defectuosas. Por tanto, la resina de poliéster copolímero es moldeada mediante extrusión y estiramiento, de forma que se puede obtener un producto de película termo-retráctil que tiene una elevada capacidad de tratamiento.

40 Se puede obtener una mejor comprensión de la presente invención considerando los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos que se exponen para ilustrar, pero no para ser concebidos como una limitación de la presente invención.

Las propiedades en los ejemplos y ejemplos comparativos se midieron según los siguientes métodos.

- Temperatura de transición vítrea (Tg): La Tg fue medida usando un calorímetro de exploración diferencial disponible en la empresa TA Instruments.
- Velocidad de termo-contracción: Se cortó una mezcla en forma de cuadrado que tenía un tamaño de 10 cm x 10 cm, se sumergió en agua caliente a la temperatura mostrada en la tabla 1 siguiente sin carga alguna durante 10

segundos y se hundió así en caliente y seguidamente se sumergió en agua a 25 °C durante 10 segundos, después de lo cual se midió la longitud de la muestra en las direcciones longitudinal y transversal y seguidamente se substituyó en la siguiente ecuación.

5 Velocidad de contracción en caliente (%) =  $100 \times (\text{longitud antes de la contracción} - \text{longitud después de la contracción}) / (\text{longitud de la contracción})$

• Resistividad en estado fundido ( $\Omega\text{cm}$ ): Se insertó un par de placas de electrodos en un trozo de película fundida a 270 °C y se le aplicó un voltaje de 120 V. Se midió la corriente para ese tiempo, después de lo cual los valores medidos se substituyeron en la siguiente ecuación, determinándose así la resistividad en estado fundido Si ( $\Omega\text{cm}$ ).

$$Si = (A/I) \times (V/i_0)$$

10 En la que A es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ), I es la distancia (cm) entre los electrodos, V es el voltaje (V) y  $i_0$  es la corriente (A).

En el caso de que se preparara un poliéster copolímero usando este dispositivo, se podrían obtener los siguientes resultados.

Modo de realizar la invención

### 15 Ejemplo

#### Ejemplo 1

20 Con el fin de preparar una resina de poliéster copolímero, se colocaron 138 g de 1,4-ciclohexano-dimetanol, 502 g de etilenglicol y 188 g de dicitohexano-dimetanol, basados en 6 moles de ácido tereftálico, en un reactor de 3 l equipado con un agitador y un condensador de descarga y se mezclaron para llevar a cabo la reacción mientras que la temperatura en el mismo se aumentó gradualmente hasta 255 °C.

Como tal, el agua generada se extrajo al exterior, de forma que se llevó a cabo la esterificación. Después de completarse la generación y extracción del agua, el producto de esterificación resultante se transfirió a un reactor de policondensación equipado con agitador, un condensador de enfriamiento y un sistema de vacío.

25 El producto de esterificación se añadió con 0,5 g de titanato de tetrabutilo, 0,4 g de fosfato de trietilo y 0,5 g de acetato de cobalto. Mientras la temperatura interna del reactor se elevó de 240 °C a 275 °C, se separó etilenglicol en una atmósfera de bajo vacío de 50 mm de Hg que se consiguió disminuyendo desde la presión atmosférica durante 40 minutos. Posteriormente, la presión se redujo gradualmente hasta 0,1 mm de Hg para crear una atmósfera de vacío elevado bajo la cual se llevó a cabo la reacción hasta que se obtuvo la viscosidad intrínseca deseada. El producto de reacción se retiró del reactor y se cortó en forma de trocitos.

30 Seguidamente, usando la resina de poliéster copolímero que contenía 1,4-ciclohexano-dimetanol, se produjo una película termo-retráctil y se midieron la temperatura de transición vítrea, la temperatura de inicio de la contracción, la velocidad de termo-contracción y su resistividad en estado fundido según los métodos anteriormente citados. Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

#### Ejemplo 2

35 Se preparó una resina de poliéster copolímero de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 268 g de dicitohexano-dimetanol. Posteriormente, se produjo a partir de la misma una película termo-retráctil y se midieron la temperatura de transición vítrea, la temperatura de inicio de la contracción, la velocidad de termo-contracción y la resistividad en estado fundido de la película termo-retráctil. Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

#### 40 Ejemplo 3

Se preparó una resina de poliéster copolímero de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 210 g de triciclohexano-dimetanol. Posteriormente, se produjo a partir de la misma una película termo-

## ES 2 535 017 T3

retráctil y se midieron la temperatura de transición vítrea, la temperatura de inicio de la contracción, la velocidad de termo-contracción y la resistividad en estado fundido de la película termo-retráctil. Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

### Ejemplo Comparativo 1

- 5 Se preparó una resina de poliéster copolímero de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que no se añadió dicitohexano-dimetanol. Seguidamente se produjo a partir de la misma una película termo-retráctil y se midieron la temperatura de transición vítrea, la temperatura de inicio de la contracción, la velocidad de termo-contracción y la resistividad en estado fundido de la película termo-retráctil. Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

### 10 Ejemplo Comparativo 2

Se produjo una película termo-retráctil a partir de una resina de PVC y se midieron la temperatura de transición vítrea, la temperatura de inicio de la contracción, la temperatura de termo-contracción y la resistividad en estado fundido de la película termo-retráctil. Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

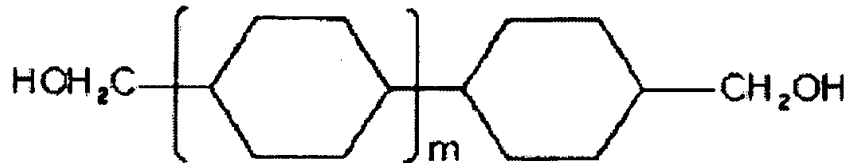
15

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. C. 1	Ej. C. 2
Temperatura de transición vítrea. (T <sub>g</sub> , °C)	70	59	64	79	65
Temperatura de inicio de la contracción (°C)	59	45	52	71	50
Velocidad máxima de termo-contracción (a 60 °C)	4%	6%	5%	0%	5%
Velocidad maxima de termo-contracción (a 85 °C)	80%	79%	79%	78%	65%
Resistividad en estado fundido (x10 <sup>8</sup> Ωcm)	0,15	0,14	0,12	0,13	0,16

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una resina de poliéster copolímero, que contiene 10~80% en moles de 1,4-ciclohexano-dimetanol, 0,1~30% en moles de compuesto basado en ciclohexano-dimetanol representado por la fórmula 1 siguiente y etilenglicol como el resto, de forma que la suma de la composición de dioles completa es de 100% en moles basada en un ácido dicarboxílico aromático.

[Fórmula 1]



en la que m es un número entero de 1-10.

- 10 2. La resina de poliéster copolímero de la reivindicación 1, en la que el compuesto de diol representado por la fórmula 1 es uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en diciticlohexano-dimetanol, triciclohexano-dimetanol, tetraciclohexano-dimetanol, pentaciclohexano-dimetanol y sus mezclas.
3. La resina de poliéster copolímero de la reivindicación 1, en la que el ácido dicarboxílico aromático es ácido tereftálico.
- 15 4. Un producto moldeado, producido mediante extrusión o moldeo por inyección de la resina de poliéster copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. El producto moldeado de la reivindicación 4, en que el producto moldeado es una película termo-retráctil.
6. El producto moldeado de la reivindicación 4, en que el producto moldeado tiene una temperatura de inicio de la contracción de 60 °C o menos y una velocidad máxima de termo-contracción a 60 °C de 2% o más.
- 20 7. El producto moldeado de la reivindicación 4, en que el producto moldeado tiene una velocidad máxima de termo-contracción a 85 °C de 50% o más.