



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 538 340

51 Int. Cl.:

C08G 63/16 (2006.01) C08G 63/18 (2006.01) C08G 63/42 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 20.11.2009 E 09829290 (7)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 04.03.2015 EP 2354174

(54) Título: Resina de poliéster copolímero y producto moldeado usando la misma

(30) Prioridad:

28.11.2008 KR 20080119622

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 19.06.2015

73) Titular/es:

SK CHEMICALS, CO., LTD. (100.0%) 600 Jeongja 1-dong Jangan-gu Suwon-si, Gyeonggi-do 440-300, KR

(72) Inventor/es:

LEE, MYOUNG RUOUL Y KIM, JONG RYANG

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

### **DESCRIPCIÓN**

Resina de poliéster copolímero y producto moldeado usando la misma

### 5 Campo técnico

10

30

35

40

45

50

55

60

La presente invención se refiere a una resina de poliéster copolímero y un producto moldeado usando la misma y, más particularmente, a una resina de poliéster copolímero que hace posible la reducción del tiempo de ciclo y la mejora de la capacidad de tratamiento del producto durante el tratamiento en el molde con una etiqueta termoretráctil y, por tanto, es considerablemente adecuada para ser usada en etiquetas y a un producto moldeado usando la misma.

## Antecedentes de la técnica

- Los productos plásticos termo-retráctiles tienen la propiedad de contraerse cuando son calentados y son ampliamente utilizados para películas como embases retráctiles, etiquetas retráctiles, etc. En particular, han sido usadas películas de plásticos basadas en poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno y poliéster para etiquetar o tapar herméticamente una diversidad de recipientes o para envasarlos directamente.
- 20 Sin embargo, las películas hechas de PVC están sometidas a restricciones medioambientales porque su incineración puede generar gas de cloruro de hidrógeno y un material que causa 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 la separación engorrosa de la etiqueta y el recipiente uno del otro.
- También, las películas basadas en poliestireno pueden ser tratadas de forma muy estable cuando experimentan el procedimiento de contracción y tienen una buena apariencia externa, pero tienen una escasa resistencia química, que requiere 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 forma no deseable sus dimensiones.

Las películas hechas de resina de poliéster sin estos problemas están recibiendo una considerable atención como una etiqueta retráctil al ser sustituidas las películas hechas de los dos materiales anteriores. Además de ello, a medida que aumenta el uso de recipientes de PET, las películas de poliéster que pueden ser fácilmente regeneradas sin necesidad de retirar separadamente la etiqueta tras el reciclado de los recipientes están siendo crecientemente usadas.

Sin embargo, las propiedades retráctiles de las películas de poliéster termo-retráctiles convencionales deben ser mejoradas. Debido a los cambios drásticos en el comportamiento de contracción, estas películas se pueden arrugar o contraerse de forma no uniforme, provocando de forma no deseable problemas frecuentes durante un procedimiento de moldeo de su forma que se desvía del diseño previsto. También, en comparación con las películas basadas en PVC o películas basadas en poliestireno, las películas de poliéster tienen una tasa máxima de contracción relativamente más elevada pero son escasas en términos de capacidad de contracción a baja temperatura y, por tanto, se deben contraer solamente a temperatura elevada. Además, como el poliéster tiene una elevada tensión de contracción, los recipientes de PET se deforman de manera no deseable o se vuelven turbios blancos.

## Descripción

## Problema técnico

Consecuentemente, la presente invención ha sido concebida para resolver los problemas encontrados en la técnica relacionada y está destinada a proporcionar una resina de poliéster copolímero, que pueda complementar la escasa capacidad de contracción a baja temperatura y puede reducir las tensiones de contracción mientras se mantiene una elevada tasa de contracción y una película termo-retráctil que incluya la misma.

## 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, 0,1~50% en moles de compuesto diol representado por la fórmula 1 siguiente y etilenglicol u otros dioles, de forma que la suma de la composición completa de dioles es de 100% en moles basada en un ácido dicarboxílico.

[Fórmula 1]

$$O$$
 $\parallel$ 
 $HO-(CH_2)a-C-(CH_2)b-OH$ 

en la que a y b son un número entero de 1~5.

5 Otro aspecto de la presente invención proporciona un producto moldeado, obtenido extruyendo o moldeando por inyección la resina de poliéster copolímero.

### Efectos ventajosos

Según la presente invención, una resina de poliéster copolímero incluye un diol que comprende un derivado basado en alcano que tiene un grupo cetona específico, de forma que la temperatura de inicio de la contracción de la resina de poliéster copolímero se rebaja, haciendo posible así una termo-contracción a baja temperatura similar a la de PVC y reduciendo la tensión de contracción mientras que se mantiene una elevada tasa de contracción que es una característica de una resina de poliéster, evitando así la deformación o la turbidez blanca de un recipiente de PET que resulta convencionalmente tras la termo-contracción de una película. Además, la tasa de contracción puede ser fácilmente controlada, reduciendo así los defectos de moldeo.

### Mejor modo

Según una realización de la presente invención, una resina de poliéster copolímero comprende 10~80% en moles de 1,4-ciclohexano-dimetanol, 0,1~50% en moles de un compuesto de diol representado por la fórmula 1 siguiente y etilenglicol u otros dioles, de forma que la suma de la composición completa de dioles es de 100% en moles basada en un ácido dicarboxílico.

25 [Fórmula 1]

30

35

40

50

en la que a y b son un número entero de 1~5.

Con posterioridad se proporcionará una descripción detallada de la presente invención.

Tras la preparación de una resina de poliéster copolimerizado que comprende 1,4-ciclohexano-dimetanol según la presente invención, se usa un diol que es un derivado basado en alcano que tiene un grupo cetona para sustituir una parte de la composición de dioles de forma que la resina de poliéster copolímero resultante tiene una suficiente capacidad de tratamiento para producir una película que puede ser sometida a termo-contracción a baja temperatura y puede tener también una tensión de contracción reducida al mismo tiempo que mantiene una elevada tasa de contracción de una película de poliéster. También, la presente invención proporciona un producto moldeado usando esta resina de poliéster.

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 realizar en un procedimiento discontinuo o continuo, y los respectivos materiales pueden ser añadidos separadamente, pero la adición de ácido dicarboxílico en una forma de suspensión a la composición de dioles es muy favorable.

En la presente invención, se usa 1,4-ciclohexano-dimetanol para mejorar la capacidad de tratamiento u otras propiedades de un homopolímero compuesto exclusivamente por ácido tereftálico y etilenglicol. En la presente invención, el 1,4-ciclohexano-dimetanol puede incluir isómero cis, isómero trans o una mezcla de dos isómeros y puede ser usado en una cantidad de 10~80 en moles basada en la cantidad total de la composición de dioles completa con el fin de evitar que se deteriore la capacidad de tratamiento debido a la cristalización.

Usado en la presente invención, el diol que comprende un derivado basado en alcano que tiene un grupo cetona es un compuesto de diol representado por la fórmula 1, y este compuesto puede ser seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3-dihidroxi-2-propanona, 1,4-dihidroxi-2-butanona, 1,5-dihidroxi-2-pentanona y sus mezclas, y es usado para mejorar la capacidad de contracción a baja temperatura, mantener una tasa de termo-contracción y

reducir la tensión de contracción.

15

35

45

60

65

El compuesto de diol representado por la fórmula 1 puede ser usado en una cantidad de 0,1~50% en moles basada en la cantidad total de la composición de dioles completa. Si la cantidad de compuesto 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 su cantidad sobrepasa 50% en moles, la película resultante puede tener una resistencia al calor considerablemente disminuida y una tensión de contracción reducida, disminuyendo de forma no deseable su capacidad de uso como una película termo-retráctil.

Cuando el compuesto de diol representado por la fórmula 1 es usado en la presente invención, la película termoretráctil puede tener una temperatura de inicio de la contracción rebajada y, por tanto, puede reducir el tiempo de
ciclo cuando se hace pasar a través de un procedimiento de tratamiento con vapor, dando lugar a una productividad
mejorada. También, como la tasa de contracción es baja tras la contracción a baja temperatura, es posible un control
eficaz del procedimiento, disminuyendo ventajosamente la tasa de defectos.

Como uno de la composición de dioles, puede ser añadido etilenglicol de forma que la suma de la composición de dioles completa sea 100% en moles teniendo en consideración las cantidades de 1,4-ciclohexano-dimetanol y diol representado por la fórmula 1.

La composición de dioles según la presente invención puede incluir adicionalmente uno o más dioles como se indica con posterioridad, dependiendo de las necesidades. Ejemplos de dioles utilizables incluyen propano-1,2-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-n-propil-2-n-butil-1,3-propanodiol, 2,2-di-n-propil-1,3-propanodiol, 2-etil-n-propil-1,3-propanodiol, 2-etil-isopropil-1,3-propanodiol, 2-metil-n-butil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,3-dimetil-1,4-butanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-metil-2-hexil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-metil-2-hexil-1,3-propanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, diol dímero o éter-glicol, incluido polietileno-glicol que es un glicol de dietileno o trietilenglicol, polipropilenglicol, polioxitetrametileno-glicol y un óxido de alquileno de un compuesto de bisfenol o su derivado, o sus mezclas. Este componente puede ser usado de forma que la suma de la composición de dioles completa sea 100% en moles considerando las cantidades de 1,4-ciclohexano-dimetanol, diol de fórmula 1 y etilenglicol.

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

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

40 De forma utilizable en la presente invención, el catalizador de policondensación es de compuestos de titanio, germanio y antimonio, pero la presente invención no está limitada a los mismos.

El catalizador basado en titanio es usado generalmente 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 es usado en una cantidad más pequeña que la cantidad de un catalizador basado en antimonio, la reacción puede tener lugar. También, el precio del catalizador basado en titanio es más bajo que el de un catalizador basado en germanio.

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, titanato de tetrabutilo, poli(titanato de butilo), titanato de 2-etilhexilo, titanato de octilenglicol, lactato-titanato, titanato de trietanolamina, titanato de acetilacetonato, titanato de éster etilacetoacético, titanato de isoestearilo, dióxido de titanio, co-precipitados de dióxido de titanio y dióxido de circonio.

La cantidad del catalizador de policondensación, que afecta al color de un polímero final, puede variar dependiendo de un color deseado y el tipo de estabilizador y agente colorante. El catalizador de policondensación puede ser usado en la cantidad de 1-100 ppm del elemento basado en titanio sobre 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.

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

El estabilizador utilizable en la presente invención puede incluir ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo y fosfonoacetato de trietilo y puede ser usado en la cantidad de 10~100 ppm del elemento basado en fósforo sobre el peso del polímero final.

## ES 2 538 340 T3

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.

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

Después de la adición de estos compuestos, 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 su temperatura de reacción de la misma se ajusta a 260-290 °C, particularmente 260-280 °C y, más particularmente, 265-275 °C.

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

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 tasa de contracción, es posible un control eficaz del procedimiento, que exhibe así una capacidad de tratamiento suficientemente elevada para que se reduzcan las tasas de defectos. Por tanto, la resina de poliéster copolímero es moldeada mediante extrusión/ inyección y extensión, de forma que se puede obtener un producto moldeado como una película termo-retráctil que tenga una elevada capacidad de tratamiento.

El producto moldeado según la presente invención tiene una temperatura de inicio de la contracción de 70 °C o menos, en particular 70 °C o menos incluso 40 °C o menos y una tasa de termo-contracción máxima a 70 °C de 2% o más, en particular 2% o más, pero menos de 50% y una tasa máxima de termo-contracción a 85 °C de 50% o más. Como anteriormente, la temperatura de inicio de la contracción es disminuida y, por tanto, es posible una termo-contracción a baja temperatura análoga a la del caso de PVC y, también, la tasa de contracción es fácil de controlar, reduciendo así los defectos de moldeo. Además, la tensión de contracción en la temperatura de contracción es rebajada hasta un nivel similar al caso del PVC, evitando así la deformación o la turbidez blanca de recipientes de PET que resulta convencionalmente tras la termo-contracción de una película de poliéster general.

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

### Modo para la invención

30

50

60

- 40 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.
- Tasa de termo-contracción: Se cortó una muestra en una forma cuadrada 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 durante 10 segundos y se contrajo así por calor y seguidamente se sumergió en agua a 25 ºC durante 10 segundos, después de lo cual se midieron la longitud de la muestra en las direcciones longitudinal y transversal y seguidamente se sustituyeron en la siguiente ecuación.

Tasa de termo-contracción (%) = 100 x (longitud antes de la contracción - longitud después de la contracción)/ (longitud antes de la contracción)

 Resistividad en estado fundido (Ωcm): Se insertó un par de placas de electrodos en un trozo de una película fundida a 275 °C y se le aplicó un voltaje de 120 V. Se midió la corriente en ese tiempo, después de lo cual los valores medidos se sustituyeron en la siguiente ecuación, determinándose así la resistividad en estado fundido Si (Ωcm).

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

en la que A es el área del electrodo (cm²), I es la distancia (cm) entre los electrodos, V es el voltaje (V) e io es la corriente (A).

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

• Tensión de contracción (kgf): una película estirada cuatro veces en dirección transversal (TD) se cortó en una forma rectangular que tenía un tamaño de 25 cm x 0,15 cm y los extremos de la película en la TD se fijaron a una pinza, y seguidamente se sumergió en agua caliente a 85 °C. La fuerza de contracción de la TD en agua caliente se midió mecánicamente.

#### **Ejemplo**

#### Ejemplo 1

- Con el fin de preparar una resina de poliéster copolímero, se colocaron 183 g de 1,4-ciclohexano-dimetanol, 511 g de etilenglicol y 200 g de 1,3-dihidroxi-2-propanon en 6 moles de ácido tereftálico, se colocaron 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.
- 15 Como tal, se extrajo el agua generada al exterior, de forma que se llevara a cabo la esterificación. Después de completarse la generación y de la extracción del agua, el producto de esterificación resultante se transfirió a un reactor de policondensación equipado con un agitador, un condensador por refrigeración y un sistema de vacío.
- 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 aumentaba desde 240 °C hasta 275 °C, se retiró etilenglicol en una atmósfera de bajo vacío de 50 mm de Hg que se consiguió disminuyendo desde presión atmosférica durante 40 minutos. Posteriormente, la presión se redujo gradualmente hasta 0,1 mm de Hg para crear una atmósfera de alto vacío, bajo la cual se llevó a cabo la reacción hasta que se obtuvo la viscosidad intrínseca deseada. El producto de reacción se separó del reactor y se cortó en forma de trozos.
  - Usando la resina de poliéster copolímero que contenía 1,4-ciclohexano-dimetanol, se produjo una película termoretráctil y se midieron la temperatura de transición vítrea, temperatura de inicio de la contracción, tasa de termocontracción, resistividad en estado fundido y tensión de contracción de la misma según los métodos anteriormente citados. Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

### Ejemplo 2

25

30

35

40

45

60

Se preparó una resina de poliéster copolímero de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 200 g de 1,4-dihidroxi-2-butanona (en la fórmula 1 a = 2). Posteriormente, se produjo una película termoretráctil a partir de la misma y seguidamente se midieron la temperatura de transición vítrea, temperatura de inicio de la contracción, tasa de termo-contracción, resistividad en estado fundido y tensión de contracción de la película termo-retráctil. Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

## 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 200 g de 1,5-dihidroxi-2-pentanona (en la fórmula 1 a = 3). Posteriormente, se produjo una película termoretráctil a partir de la misma y se midieron la temperatura de transición vítrea, temperatura de inicio de la contracción, tasa de termo-contracción, resistividad en estado fundido y tensión de contracción de la película termoretráctil. Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

## Ejemplo comparativo 1

Se preparó una resina de poliéster copolímero de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que no se añadió 1,3-dihidroxi-2-propanona. Seguidamente se produjo una película termo-retráctil a partir de la misma y se midieron la temperatura de transición vítrea, temperatura de inicio de la contracción, tasa de termo-contracción, resistividad en estado fundido y tensión de contracción de la película termo-retráctil. Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

## 55 Ejemplo comparativo 2

Se preparó una resina de poliéster copolímero de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 60 g de monómero dietilenglicol en lugar de 1,3-dihidroxi-2-propanona. Seguidamente, se produjo una película termo-retráctil a partir de la misma y se midieron la temperatura de transición vítrea, temperatura de inicio de la contracción, tasa de termo-contracción, resistividad en estado fundido y tensión de contracción de la película termo-retráctil. Los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

#### Ejemplo comparativo 3

65 Se preparó una resina de poliéster copolímero de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 920 g de 1,3-dihidroxi-2-propanona. Seguidamente, se produjo una película termo-retráctil a partir de la

## ES 2 538 340 T3

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

### 5 Ejemplo comparativo 4

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

Tabla 1

10

Tabla T							
	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.C.1	Ej.C.2	Ej.C.3	Ej.C.4
Temperatura de transición vítrea (Tg, ℃)	72	70	71	80	71	40	65
Temperatura de inicio de la contracción. (°C)	62	62	61	71	62	32	50
Tasa máxima de termo-contracción (a 60 ℃)	4%	4%	5%	0%	2%	8%	5%
Tasa máxima de termo-contracción (a 85 ℃)	81%	81%	80%	79	78%	80%	65%
Resistividad en estado fundido (x10 $^8$ $\Omega$ cm)	0,13	0,14	0,12	0,12	0,13	0,11	0,16
Tensión de contracción (kgt, a 85 °C)	0,6	03	0,4	13	1,2	0,2	0,5

Aunque las relaciones de la presente invención relativas a la resina de poliéster copolímero y el producto moldeado que usa la misma han sido descritos para fines ilustrativos, los expertos en la técnica apreciarán que son posibles una diversidad de modificaciones, adiciones y sustituciones diferentes, sin apartarse del alcance y las características generales de la invención, como se describe en las reivindicaciones que se acompañan. Consecuentemente, estas modificaciones, adiciones y sustituciones se debe considerar que caen dentro del alcance de la presente invención.

## REIVINDICACIONES

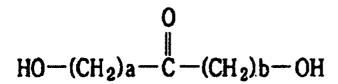
1. Una resina de poliéster copolímero, que contiene 10~80% en moles de 1,4-ciclohexano-dimetanol, 0,1-50% en moles de un compuesto diol representado por la fórmula 1 siguiente, y etilenglicol u otros dioles de forma que la suma de la composición completa de dioles es de 100% en moles en base a un ácido dicarboxílico:

[Fórmula 1]

10

15

30



en la que a y b son un número entero de 1-5.

- 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 el compuesto de diol en el que a = 1 y b = 1, el compuesto de diol en el que a = 2 y b = 1 y el compuesto de diol en el que a = 3 y b = 1, y sus mezclas.
- 3. La resina de poliéster copolímero de la reivindicación 1, en la que el ácido dicarboxílico aromático es ácido tereftálico.
- 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 tasa máxima de termo-contracción a 60 °C de 2% o más.
  - 7. El producto moldeado de la reivindicación 4, en que el producto moldeado tiene una tasa máxima de termocontracción a  $85\,^{\circ}\text{C}$  de 50% o más.
  - 8. El producto moldeado de la reivindicación 4, en que el producto moldeado tiene una tensión de contracción a 85 

    <sup>o</sup>C de 1,0 kgf o menos.