(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 633 342**

(51) Int. Cl.:

C08J 3/20	(2006.01)
C08K 3/10	(2006.01)
C08K 3/16	(2006.01)
C08L 71/02	(2006.01)
C08L 101/00	(2006.01)
C09K 11/02	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2010 PCT/JP2010/063974**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2011 WO11021658**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2010 E 10809999 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2468801**

(54) Título: **Proceso para la producción de una composición de resina termoplástica, de un objeto moldeado y de un objeto luminiscente**

(30) Prioridad:

20.08.2009 JP 2009190963
06.01.2010 JP 2010001246

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.09.2017

(73) Titular/es:

MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8253, JP

(72) Inventor/es:

NIINO, HIROSHI y
NODONO, MITSUFUMI

(74) Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 633 342 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

Proceso para la producción de una composición de resina termoplástica, de un objeto moldeado y de un objeto luminiscente

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para la producción de una composición de resina termoplástica, de un cuerpo moldeado obtenido mediante el moldeo de una composición de resina termoplástica que se obtiene mediante el método de producción, y de un cuerpo emisor de luz mediante el uso del cuerpo moldeado.

Antecedentes de la técnica

Se sabe que algunos óxidos metálicos y algunos complejos metálicos emiten una luz visible al recibir radiación ultravioleta. Mediante el uso de esta propiedad, los óxidos metálicos y los complejos metálicos se usan para un material óptico tal como un cuerpo fluorescente.

La propiedad de emisión de luz del óxido metálico y del complejo metálico se cree que es debida al estado cristalino y a un defecto de tipo donante de electrones en la superficie (un hueco de metal intersticial y oxígeno). Se sabe que los óxidos metálicos en un estado muy cristalino y los óxidos metálicos en cuya superficie se genera un defecto de tipo donante de electrones, emiten una luz visible al recibir radiación ultravioleta. También se sabe que los complejos metálicos emiten luz cuando vuelven al estado fundamental desde el estado excitado en el que es excitado al recibir radiación ultravioleta.

Una composición de resina termoplástica que contiene un óxido metálico se produce generalmente mediante el amasado de partículas finas del óxido metálico y de una resina termoplástica, y está fuertemente influenciada por el diámetro de la partícula y por el estado de agregación de las finas partículas del óxido metálico. Si el diámetro de la partícula es grande, la intensidad de emisión de luz se reduce o no se proporciona emisión de luz. Si la agregación de las partículas finas progresa, la intensidad de emisión de luz se reduce o no se proporciona emisión de luz.

Con objeto de resolver este problema, el documento Patente 1 propone un método de producción de una composición de resina termoplástica en el que se calienta una resina termoplástica y un complejo metálico. El cuerpo moldeado obtenido mediante este método tiene absortividad ultravioleta. Este cuerpo moldeado puede emitir una luz visible al recibir la radiación ultravioleta, pero la intensidad de emisión no es alta.
El documento Patente 2 se refiere a moldeados de poliéster higroscópicos que comprenden un polímero termoplástico (A) y un complejo coordinado (B) que consiste en un haluro metálico y un óxido de polialquileno, en los que el haluro metálico puede ser cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc u otros materiales.
El documento Patente 3 se refiere a una formulación de un material emisor de luz adecuada para técnicas de procesado en solución que comprende un material orgánico emisor de luz alojado en un material de matriz poroso protector, un aglutinante y un disolvente, en el que se divulgan el bis(8-hidroxiquinolinato) de cinc y el bis(2-metil-8-hidroxiquinolinato) de cinc como materiales orgánicos emisores de luz.

Documento de la técnica anterior

Documento Patente

Documento Patente 1: JP 10-72552 A
Documento Patente 2: JP HO4 91136 A
Documento Patente 3: EP 1 883 124 A1

Sumario de la invención

Problema que va se ha resuelto por la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método de producción de una composición de resina termoplástica y de un cuerpo moldeado de la misma, que tiene una buena propiedad de emisión de luz para la luz visible mediante una irradiación ultravioleta.

Medios para resolver el problema

La presente invención es un método de producción de una composición de resina termoplástica que comprende: la combinación de entre 0,001 y 50 partes en masa de al menos uno de un compuesto metálico (B) seleccionado entre un complejo metálico (B1) y un haluro metálico (B2), y entre 0,001 y 30 partes en masa de un compuesto de polialquilenglicol (C), con respecto a 100 partes en masa de al menos una resina termoplástica (A) seleccionada entre un grupo de resinas acrílicas, resinas de estireno, resinas olefínicas y resinas de policarbonato; y calentándolos a una temperatura de entre 100 y 320 ºC, en la que dicho metal del compuesto metálico (B) es cinc.

También, la presente invención es un cuerpo moldeado obtenido mediante el moldeo de una composición de resina termoplástica que es obtenida mediante el método de producción.

Además, la presente invención es un cuerpo emisor de luz mediante el uso del cuerpo moldeado.

Efecto de la invención

Según la presente invención, se proporciona un cuerpo moldeado que tiene una buena propiedad de emisión de luz para la luz visible bajo irradiación ultravioleta. Es decir, se proporciona un cuerpo moldeado en el que la longitud de onda de la luz se alarga mediante la irradiación de luz y en el que la intensidad de emisión de luz es alta.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es el espectro de emisión de luz de cuerpos moldeados a una longitud de onda de excitación de 365 nm.

Modo de llevar a cabo la invención

La al menos una resina termoplástica (A) se selecciona entre un grupo de resinas acrílicas, resinas de estireno, resinas olefínicas y resinas de policarbonato.

Estas resinas termoplásticas (A) se funden a un intervalo de temperatura de entre 100 y 320 ºC y tienen una buena compatibilidad con un compuesto de polialquilenglicol (C). Las resinas acrílicas son particularmente preferibles debido a que el cuerpo moldeado obtenido tiene una buena propiedad de emisión de luz.

Algunos ejemplos de la resina acrílica que incluyen, por ejemplo, metacrilatos de polimetilo (PMMA); las resinas acrílicas obtenidas mediante la copolimerización de metacrilato de metilo con otro monómero tal como estireno, α-metil estireno, acrilonitrilo y diversos acrilatos o metacrilatos; polímeros que contienen diversos acrilatos o metacrilatos como componente principal; y las resinas acrílicas obtenidas mediante la copolimerización con injerto de un polímero que contiene un caucho, tal como cauchos acrílicos, cauchos de silicona y cauchos de butadieno, con otro monómero tal como metacrilato de metilo, y diversos acrilatos o metacrilato.

Algunos ejemplos de la resina de estireno incluyen, por ejemplo, poliestirenos (PS), poliestirenos de alto impacto (HIPS), copolímeros de metacrilato de metilo-estireno (MS), copolímeros de metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS), copolímeros de estireno-anhídrido maleico (SMA), copolímeros de estireno-ácido metacrílico (SMAA), copolímeros de estireno-α-metil estireno, copolímeros de estireno-maleimida, copolímeros de acrilonitrilo-estireno, copolímeros de α-metil estireno-acrilonitrilo, y aleaciones de esta resina de estireno con una resina de polifenilén éter.

Algunos ejemplos del copolímero de acrilonitrilo-estireno incluyen, por ejemplo, copolímeros de acrilonitrilo-estireno (SAN), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-butadieno (ABS), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-caucho acrílico (AAS), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-polietileno clorado (ACS), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-etileno-caucho de propileno (AES) y copolímeros de acrilonitrilo-estireno-etileno-acetato de vinilo. También están incluidos los copolímeros de acrilonitrilo-α-metil estireno en los que una fracción de estireno está sustituida con α-metil estireno.

Algunos ejemplos de la resina olefínica incluyen, por ejemplo, resinas de polietileno tales como polietilenos de densidad ultra baja, polietilenos de baja densidad, polietilenos lineales de baja densidad, polietilenos de densidad media y polietilenos de alta densidad; copolímeros de etileno-acetato de vinilo que tienen un contenido en unidades de acetato de vinilo de entre el 0,1 y el 25 % en masa; copolímeros de etileno-ácido acrílico que tienen un contenido en unidades de ácido acrílico de entre el 0,1 y el 25 % en masa; polipropilenos; copolímeros en bloque de etileno-propileno que tienen un contenido en unidades de etileno de entre el 2 y el 40 % en masa; copolímeros aleatorios de etileno-propileno que tienen un contenido en unidades de etileno de entre el 0,5 y el 10 % en masa; polibutenos; cauchos de etileno-propileno; cauchos de etileno-propileno-dieno; y ciclorresinas olefínicas (COP). Entre estas resinas olefínicas, las ciclorresinas olefínicas (COP), los polietilenos de baja densidad, los polietilenos de alta densidad y los polipropilenos son preferibles porque el cuerpo moldeado obtenido tiene una buena propiedad mecánica.

El peso molecular medio en masa de una resina termoplástica (A) es preferentemente de entre 1.000 y 1.000.000, más preferentemente de entre 5.000 y 800.000, y adicionalmente más preferentemente de entre 10.000 y 500.000. Cuando el peso molecular medio en masa de una resina termoplástica (A) es de 1.000 o más, el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una buena propiedad mecánica. También, cuando el peso molecular medio en masa de una resina termoplástica (A) es de 1.000.000 o menos, la composición de resina termoplástica tiene una buena moldeabilidad, mediante lo cual el óxido metálico queda bien dispersado en el cuerpo moldeado, y el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una elevada intensidad emisión de luz.

Un compuesto metálico (B) de la presente invención es al menos un compuesto seleccionado entre un complejo metálico (B1) y un haluro metálico (B2).

El tipo de metal de un compuesto metálico (B) es cinc.

Algunos ejemplos del tipo del ligando que está unido al metal de un complejo metálico (B1) incluyen, por ejemplo, ácidos carboxílicos, β-dicetonas, ceto ésteres, ácidos hidroxicarboxílicos o las sales de los mismos, diversas bases de Schiff, ceto alcoholes, aminas polivalentes, alcanolaminas, compuestos de hidrógeno activo de tipo enol, ácidos dicarboxílicos, glicoles y ferrocenos.

Algunos ejemplos del compuesto que está unido como ligando a un metal de un complejo metálico (B1) incluyen, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, acetilacetona, tetrafluoroacetilacetona, etilenodiamina, trietilenodiamina, etilenotetramina, bispiperidina, ciclohexanodiamina, tetraazaciclotetradecano, ácido etilendiaminatetraacético, etilenbis(guanida), etilenbis(salicilamina), tetraetilenglicol, dietanolamina, trietanolamina, ácido tartárico, glicina, triglidina, naftiridina, fenantrolina, pentanodiamina, salicilaldehído, catecol, porfirina, tiourea, 8-hidroxiquinolina, 8-hidroxiquinaldina, β-aminoetilmercaptano, bisacetilacetona etilenodiimina, Erichrome Black T, oxina, ácido quinaldínico, salicilaldoxima, ácido plcolínico, dimetilglioximato, dimetilglioxima, α-benzoin oxima, N,N'-bis(1-metil-3-oxobutiliden)etilenodiamina, 3-{(2-aminoetil)amino}-1-propanol, 3-(aminoetilimino)-2-butano oxima, alanina, N,N'-bis(2-aminobenciliden)etilenodiamina, ácido α-amino-α-metilmalónico, 2-{(3-aminopropil)amino} etanol, ácido aspártico, 1-fenil-1,3,5-hexanotriona, 5,5'-(1,2-etanodiidinitro)bis(1-fenil-1,3-hexanodiona), 1,3-bis{bis[2-(1-etilbencimidazolil)metil]amino}-2-propanol, 1,2-bis(piridin-α-aldimino)etano, 1,3-bis{bis(2-piridiletil)aminometil} benceno, 1,3-bis{bis(2-piridiletil)aminometil} fenol, 2,6-bis{bis(2-piridilmetil)aminometil}-4-metilfenol, 2,2'-bipiridina, 2,2'-bipirazina, ion del borato de hidrotris(1-pirazolilo), 3,4:9,10-dibenzo-1,5,8,12-tetraazaciclotetradecan-1,11-dieno, 2,6-diacetilpiridina dioxima, sulfuro de dibencilo, N-{2-(dietilamino)etil}-3-amino-1-propanol, o-fenilenbis(dimetilfosfina), 2-{2-(dimetilamino)etiltio} etanol, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, N,N'-dimetil-1,2-ciclohexanodiamina, 1,2-bis(dimetilfosfino)etano, 1,3-bis(diacetilmonoximaimino)propano, 3,3'-trimetilendinitrobis(2-butano oxima)-1,5-diamino-3-pentanol dipivaloilmetano, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, ion del ácido dietilditiocarbámico, N,N'-bis{2-(N,N'-dietilaminoetil)aminoetil} oxamida, 7-hidroxi-4-metil-5-azahept-4-en-2-ona, 2-aminoetanol, N,N'-etilenbis(3-carboxisalicilidenamina), 1,3-bis(3-formil-5-metilsalicilidenamino)propano, 3-glicilamino-1-propanol, glicilglicina, ácido N'-(2-hidroxietil)etilendiaminotriacético, hexafluoroacetilacetona, histidina, 5,26:13,18-diimino-7,11:20,24-dinitrodibenzo[c,n]-1,6,12,17-tetraazaciclodocosina, 2,6-bis{N-(2-hidroxifenil]iminometil}-4-metilfenol, ácido 5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-N,N"-diacético, 1,2-dimetilimidazol, 3,3'-etilenbis(iminometilidina)-di-2,4-pentanodiona, N,N'-bis(5-amino-3-hidroxipentil)malonamida, metionina, 2-hidroxi-6-metilpiridina, ácido metiliminodiacético, 1,1-dicianoetilen-2,2-ditiol, 1,8-naftirldina, 3-(2-hidroxietilimino)-2-butanona oxima, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirina, 2,3,7,8,12,13,17,18-octametilporfirina, ácido oxálico, oxamida, 2-piridilaldoxima, 3-{2-(2-piridil)etilamino}-1-propanol, 3-(2-piridiletilimlno)-2-butanona oxima, 2-picolilamina, 3-(2-piridilmetilimino)-2-butanona oxima, ion dihidrógeno del ácido fosforoso, 3-n-propilimino-2-butanona oxima, prolina, piridina, N,N'-dipiridoxilidenetilendiamina, N-piridoxilidenglicina, piridin-2-tiol, 1,5-bis(salicilidenamino)-3-pentanol, salicilaldehído, N-salicillden metilamina, ácido salicílico, N-(saliciliden)-N'-(1-metil-3-oxobutiliden)etilendiamina, salicilidenamina, N,N'-disaliciliden-2,2'-bifenililendiamina, N,N'-disaliciliden-2-metil-2-(2-benciltioetil)etilendiamina, N,N'-disaliciliden-4-aza-1,7-heptanodiamina, N,N'-disalicilidenetilendiamina, N-salicilidenglicina, salicilaldoxima, N,N'-disaliciliden-o-fenilenodiamina, N,N'-disalicilidentrimetilendiamina, 3-salicilidenamino-1-propanol, tetrabenzo[b,f,j,n]-1,5,9,13-tetraazaciclohexadecina, 1,4,7-triazaciclononano, 5,14-dihidrodibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecina, tris(2-bencimidazolilmetil)amina, 6,7,8,9,16,17,18,19-octahidrodiciclohepta[b,j]-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeceno, 4,6,6-trimetil-3,7-diazanon-3-eno-1,9-diol, tris(3,5-dimetil-1-pirazolilmetil)amina, 2,2':6',2"-terpiridina, 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, tetrahidrofurano, tris(2-piridilmetil)amina, N,N,N',N'-tetrametilurea, N,N'-bis(3-aminopropil)oxamida, N,N,N',N'-tetraquis(2-piridilmetil)etilendiamina, todo cis-5,10,15,20-tetraquis{2-(2,2'-dimetilpropionamida)fenil} porfirina, 5,10,15,20-tetrafenilporfirina, 1,4,7-tris(2-piridilmetil)-1,4,7-triazaciclononano, borato de hidrotris(1-pirazolilo), 3,3',4-trimetildipirrometeno, ácido trimetilendiaminotetraacético, 3,3',5,5'-tetrametil dipirrometeno y 5,10,15,20-tetraquis(p-triporfirina). Este compuesto como ligando puede usarse solo o junto con dos o más tipos.

Entre estos compuestos son preferibles como ligando ácido acético, acetilacetona, hexafluoroacetilacetona, etilendiamina, bispiperidina, bipirazina, ciclohexanodiamina, tetraazaciclotetradecano, ácido etilendiaminotetraacético, etilenbis(guanida), etilenbis(salicilamina), tetraetilenglicol, aminoetanol, glicina, triglicina, pentanodiamina, piridina y tiourea, debido a que el cuerpo moldeado obtenido tiene una buena propiedad de emisión de luz. También, la acetilacetona y el ácido acético son más preferibles porque tienen una propiedad de sublimación y aceleran la descomposición de un complejo metálico (B1) en un óxido metálico. La acetilacetona es adicionalmente más preferible.

Algunos ejemplos del elemento halógeno que está unido a un metal de un haluro metálico (B2) incluyen, por ejemplo, flúor, cloro, bromo y yodo. Este elemento de halógeno puede usarse solo o junto con dos o más tipos. Entre estos elementos de halógeno son preferibles el cloro y el bromo debido a que el cuerpo moldeado obtenido tiene una buena propiedad de emisión de luz. Es más preferible el cloro.

Este compuesto metálico (B) puede usarse solo o junto con dos o más tipos.

Entre estos compuestos metálicos (B), preferentemente tienen una elevada solubilidad en una resina termoplástica (A) y también tienen preferentemente una propiedad de sublimación debido a que están bien dispersados en la resina termoplástica (A). Específicamente son preferibles acetilacetonato de cinc, acetato de cinc y cloruro de cinc, es más preferible el acetilacetonato de cinc.

La cantidad de combinación de un compuesto metálico (B) es de entre 0,001 y 50 partes en masa, preferentemente de entre 0,01 y 20 partes en masa, y más preferentemente de entre 0,1 y 10 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de una resina termoplástica (A). Cuando la cantidad de combinación de un compuesto metálico (B) es de 0,001 partes en masa o más, el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una elevada intensidad de emisión de luz. También, cuando la cantidad de combinación de un compuesto metálico (B) es de 50 partes en masa o menos, el procesado de un gas producido por la descomposición de un compuesto metálico (B) en el momento del calentamiento resulta ser fácil.

Algunos ejemplos de un compuesto de polialquilenglicol (C) de la presente invención incluyen, por ejemplo, polialquilenglicoles tales como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetraetilenglicoles; polialquilenglicol monoalquil éteres tales como polietilenglicol monometil éteres; y polialquilenglicol dialquil éteres tales como polietilenglicol dimetil éteres. Este compuesto de polialquilenglicol (C) puede usarse solo o junto con dos o más tipos.

Entre estos compuestos de polialquilenglicoles (C), son preferibles los polialquilenglicoles y los polialquilenglicol monoalquil éteres debido a que un compuesto metálico (B) es bien dispersado. Como grupo alquileno, son más preferibles un grupo etileno, un grupo propileno y un grupo tetraetileno.

El grupo alquileno de un compuesto de polialquilenglicol (C) de la presente invención puede tener un número de carbonos de entre 1 y 20, y puede ser lineal o ramificado.

El peso molecular medio en masa de un compuesto de polialquilenglicol (C) es preferentemente de entre 100 y 200.000, y más preferentemente de entre 1.000 y 50.000. Cuando el peso molecular medio en masa de un compuesto de polialquilenglicol (C) es de 100 o más, el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una buena propiedad mecánica. También, cuando el peso molecular medio en masa de un compuesto de polialquilenglicol (C) es de 200.000 o menos, resulta tener una buena compatibilidad con una resina termoplástica (A), mediante lo cual el óxido metálico queda bien dispersado en el cuerpo moldeado y el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una elevada intensidad de emisión de luz.

La cantidad de combinación de un compuesto de polialquilenglicol (C) es de entre 0,001 y 30 partes en masa, preferentemente de entre 0,1 y 25 partes en masa, y más preferentemente de entre 1,0 y 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de una resina termoplástica (A). Cuando la cantidad de combinación de un compuesto de polialquilenglicol (C) es de 0,001 partes en masa o más, el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una elevada intensidad de emisión de luz. También, cuando la cantidad de combinación de un compuesto de polialquilenglicol (C) es de 30 partes en masa o menos, resulta tener una buena compatibilidad con una resina termoplástica (A), y el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una buena propiedad mecánica y una buena propiedad térmica.

La proporción de combinación de un compuesto metálico (B) y de un compuesto de polialquilenglicol (C) puede seleccionarse apropiadamente en vista de la propiedad de emisión de luz de un cuerpo moldeado obtenido. A un 100 % en masa del total de un compuesto metálico (B) y de un compuesto de polialquilenglicol (C), es preferible que el compuesto metálico (B) sea entre un 0,1 y un 50 % en masa, y que el compuesto de polialquilenglicol (C) sea entre un 50 y un 99,9 % en masa. Es más preferible que el compuesto metálico (B) sea entre un 0,5 y un 40 % en masa y que el compuesto de polialquilenglicol (C) sea entre un 60 y un 99,5 % en masa. Es adicionalmente más preferible que el compuesto metálico (B) sea entre un 1 y un 30 % en masa y el compuesto de polialquilenglicol (C) sea entre un 70 y un 99 % en masa.

Cuando la proporción de combinación de un compuesto metálico (B) es de un 0,1 % en masa o más, el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una elevada intensidad de emisión de luz. También, cuando la proporción de combinación de un compuesto metálico (B) es de un 50 % en masa o menos, el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una buena propiedad mecánica y una buena propiedad térmica.
También, cuando la proporción de combinación de un compuesto de polialquilenglicol (C) es de un 50 % en masa o más, el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una buena propiedad mecánica y una buena propiedad térmica. También, cuando la proporción de combinación de un compuesto de polialquilenglicol (C) es de un 99,9 % en masa o menos, el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una elevada intensidad de emisión de luz.

Si fuera necesario puede combinarse un aditivo tal como un plastificante, un lubricante, un estabilizante, un inhibidor oxidante, un absorbente de ultravioleta o un agente de liberación del molde, además de una resina termoplástica (A), de un compuesto metálico (B) y de un compuesto de polialquilenglicol (C) con la composición de la presente

invención,

Un método de producción de una composición de resina termoplástica de la presente invención no está particularmente limitado, siempre que incluya la combinación de al menos una resina termoplástica (A) seleccionada entre un grupo de resinas acrílicas, resinas de estireno, resinas olefínicas y resinas de policarbonato, un compuesto metálico (B) y un compuesto de polialquilenglicol (C), y calentándolos a una temperatura de entre 100 y 320 ºC, en el que dicho metal del compuesto metálico (B) es cinc. Algunos ejemplos de los mismos incluyen, por ejemplo, un método en el que se calientan conjuntamente una resina termoplástica (A), un compuesto metálico (B) y un compuesto de polialquilenglicol (C) y se mezclan; un método en el que se calientan una resina termoplástica (A) y un compuesto de polialquilenglicol (C) y se mezclan, y a continuación se calienta un compuesto metálico (B) y se mezcla; y un método en el que se calientan una pequeña cantidad de una resina termoplástica (A), y un compuesto metálico (B) y un compuesto de polialquilenglicol (C) y se mezclan para producir un lote maestro que contiene el compuesto metálico (B) a una elevada concentración, y a continuación se calienta el resto de la resina termoplástica (A) y se mezcla.

Entre estos métodos de producción, es preferible un método en el que se calienta una resina termoplástica (A) y un compuesto de polialquilenglicol (C) y se mezclan, y a continuación se calienta un compuesto metálico (B) y se mezcla, debido a que el cuerpo moldeado obtenido resulta tener una elevada intensidad de emisión de luz.

La composición de resina termoplástica obtenida puede ser pelletizada y usada como material de moldeo.

En un método de calentamiento y mezcla, puede usarse un aparato de amasado bien conocido. Algunos ejemplos del mismo incluyen, por ejemplo, extrusores de tornillo único, extrusores multitornillo que tienen dos o más tornillos, mezcladoras bumbary, amasadoras y rodillos. Un gas o similar generado por la descomposición de un compuesto metálico (B) puede ser eliminado mediante una volatilización a vacío mediante el uso de un puerto de purga provisto en el aparato. También, el calentamiento se lleva a cabo en una atmósfera inerte o en una atmósfera reductora lejos de una atmósfera oxidante, para controlar la cantidad de un defecto tal como un defecto de la red o un hueco de oxígeno de un óxido metálico.

Una temperatura de calentamiento de la presente invención puede seleccionarse apropiadamente entre un intervalo de entre 100 y 320 ºC en vista del tipo de resina termoplástica (A) y de compuesto metálico (B). Por ejemplo, cuando se usa una resina acrílica o una resina de estireno como resina termoplástica (A), desde el punto de vista de la viscosidad en fundido de una resina termoplástica (A) y de la descomposición de un compuesto metálico (B), la temperatura es preferentemente de entre 180 y 300 ºC, y más preferentemente de entre 200 y 280 ºC.

Un tiempo de calentamiento de la presente invención puede seleccionarse apropiadamente en vista del tipo de resina termoplástica (A) y de compuesto metálico (B), y en vista de una temperatura de calentamiento. Por ejemplo, cuando se usa una resina acrílica o una resina de estireno como resina termoplástica (A) y cuando se lleva a cabo el calentamiento a una temperatura de entre 200 y 280 ºC, desde el punto de vista de la viscosidad en fundido de una resina termoplástica (A) y de la descomposición de un compuesto metálico (B), el tiempo es preferentemente de 10 segundos o más. Desde el punto de vista de la aceleración de la descomposición de un compuesto metálico (B), el tiempo es más preferentemente de 30 segundos. Como límite superior del tiempo de calentamiento, desde el punto de vista de la descomposición de una resina termoplástica (A) debido al amasado en fundido, el tiempo es preferentemente de 60 minutos o menor, y más preferentemente de 30 minutos o menor.

Si fuera necesario, una composición de resina termoplástica obtenida mediante un método de producción de la presente invención puede incluir un aditivo tal como un plastificante, un lubricante, un estabilizante, un inhibidor oxidante, un absorbente ultravioleta o un agente de liberación del molde.

Un cuerpo moldeado y un cuerpo emisor de luz de la presente invención pueden obtenerse mediante el moldeo de una composición de resina termoplástica de la presente invención.

Con respecto al método de moldeo, puede usarse un método de moldeo bien conocido.
Algunos ejemplos del mismo incluyen, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inflado, formación a vacío, moldeo por compresión y moldeo por espumación. También, después de haber moldeado en forma de una película, de una película con patrón biaxial, de una lámina, de una lámina expandida, de una microesfera en espuma, o similares, puede ser moldeada en forma de un cuerpo moldeado deseado.

Las condiciones de moldeo tales como la temperatura, la velocidad de revolución, la L/D del tornillo, la configuración de tornillo y el volumen de descarga, pueden ser seleccionadas apropiadamente. El estado de dispersión de un óxido metálico en un cuerpo moldeado puede ser controlado.

Un cuerpo moldeado y un cuerpo emisor de luz de la presente invención permiten una conversión de una longitud de onda ultravioleta en visible y un control de la conductividad eléctrica mediante el control del hueco de banda. Por lo tanto, se espera que tengan aplicaciones en el ámbito de materiales ópticos o en el ámbito de materiales

electrónicos como láminas de revestimiento o sellantes de una celda solar, un miembro para electroluminiscencia orgánica, un miembro para cristal líquido, un miembro para iluminación, o similares, y en un material del ámbito agrícola como una lámina de conversión de la longitud de onda.

Ejemplo

Como sigue, la presente invención esta descrita por dos Ejemplos, pero la presente invención no está limitada a estos Ejemplos. Nótese que, en los Ejemplos, "parte(s)" representa "parte(s) en masa". La evaluación de cada propiedad mostrada en los Ejemplos se llevó a cabo mediante un método mostrado continuación.

(1) Medición del rendimiento cuántico

La superficie (10 mm x 20 mm) del cuerpo moldeado obtenido (10 mm x 20 mm x 2 mm) se estableció en una esfera de integración de un aparato de medición del rendimiento cuántico absoluto (nombre del modelo: "PE -1100", fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd.). Se seleccionó una luz de excitación a un intervalo de 10 nm desde un intervalo de longitud de onda de excitación de entre 300 y 420 nm, y se midió el espectro de emisión de luz del mismo. A partir de los datos obtenidos se evaluaron el rendimiento cuántico interno y el rendimiento cuántico externo.
El rendimiento cuántico interno se calculó dividiendo el número de fotones de emisión de la luz del cuerpo moldeado por el número de fotones absorbidos en el cuerpo moldeado entre la luz de excitación irradiada a los mismos. El rendimiento cuántico externo se calcula dividiendo el número de fotones de emisión de luz del cuerpo moldeado por el número de fotones de la luz de excitación irradiada.

(2) Medición de la longitud de onda del pico de emisión de luz

La superficie (10 mm x 20 mm) del cuerpo moldeado obtenido (10 mm x 20 mm x 2 mm) se irradió con un ultravioleta que tiene un pico de longitud de onda de 365 nm mediante el uso de un láser ultravioleta (nombre del modelo: "handy UV lamp SLUV-4", fabricado por AS ONE Corporation, intensidad de radiación a una distancia de 50 nm desde una fuente luminosa: 743 $\mu W/cm^2$ (365 nm)) como fuente de luz, y la longitud de onda del pico de emisión de luz de la luz liberada desde la superficie lateral (10 mm x 2 mm) del cuerpo moldeado se midió con un aparato de medición óptico de película fina (nombre del modelo: "FilmTek 1000", fabricado por Scientific Computing Int.) como detector. Con respecto a las posiciones del cuerpo moldeado, de la fuente luminosa y del detector, el detector se puso a un ángulo de 90 º con respecto al eje óptico de la fuente luminosa, la distancia desde la fuente luminosa al cuerpo moldeado era de 30 cm, y la distancia desde el cuerpo moldeado al detector era de 5 cm. Nótese que, en la FIG. 1, el eje horizontal muestra la longitud de onda, y el eje vertical muestra la intensidad relativa de la emisión de luz.

<Ejemplo 1>

Se inyectaron 100 partes de polimetacrilato de metilo (nombre comercial: "VHK", fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) como resina termoplástica (A) y 2,5 partes de polietilenglicol monometil éter (fabricado por Fluka, peso molecular medio en masa: 5.000) como compuesto de polialquilenglicol (C) en una pequeña máquina de moldeo por inyección (nombre del modelo: "CS-183MMX", fabricada por Custom Scientific Instruments Inc.), y se amasó a una temperatura de 220 ºC durante 1 minuto para obtener una pella.

La pella obtenida se inyectó de nuevo en la pequeña máquina de moldeo por inyección y se amasó a una temperatura de 220 ºC durante 1 minuto. Después de eso se inyectaron 0,5 partes de acetilacetonato de cinc (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), y se amasó a una temperatura de 220 ºC durante 1 minuto. Después de eso se obtuvo un cuerpo moldeado de 10 mm x 20 mm x 2 mm.

<Ejemplos 2 a 17 y Ejemplos Comparativos 1 a 6>

Estos se llevaron a cabo de la misma forma que el Ejemplo 1 excepto porque el tipo de resina termoplástica (A), el tipo y la cantidad de combinación del compuesto metálico (B) y el tipo y la cantidad de combinación del compuesto de polialquilenglicol (C) se modificaron según se muestra en las Tablas 1 a 3, para obtener cuerpos moldeados.

Las propiedades de emisión de luz de los cuerpos moldeados obtenidos en los Ejemplos 1 a 17 y en los Ejemplos Comparativos 1 a 6 se muestran en las Tablas 1 a 3. También se muestran los espectros de emisión de luz de los cuerpos moldeados obtenidos en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo Comparativo 3 en la FIG. 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

			Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Resina termoplástica (A)		Tipo	PMMA	PMMA	PMMA	PS	PS	PS	COP	PC	PC
		Parte(s)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Compuesto metálico (B)		Tipo	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$	$Zn\ (Acac)_2$	$Zn\ (Acac)_2$	$Zn(OAc)_2$	$ZnCl_2$	$Zn(Acac)_2$	Zn (OAc) 2	$ZnCl_2$
		Parte(s)	0,5	0,5	0,25	0,5	0,25	0,25	0,5	0,25	0,25
Compuesto de polialquilenglicol (C)		Tipo	PEGMME	PEGMME	PEG	PEGMME	PEGMME	PEGMME	PEGMME	PEGMME	PEGMME
		Peso molecular	5.000	5.000	10.000	5.000	5.000	6.000	5.000	5.000	5.000
		Parte(s)	2,5	10,0	10,0	10,0	2,5	2,5	10,0	2,5	2,5
Temperatura de moldeo [ºC]			220	220	220	220	220	220	250	250	250
Rendimiento cuántico interno [%]	Longitud de onda de excitación [nm]	300	1,5	0,2	0,9	3,4	3,4	3,6	0,9	3,9	0,8
		310	0	0,1	0,6	0,8	2,4	2,0	0,3	2,5	1,9
		320	0,6	0,4	0,7	1,5	2,7	2,4	0,8	2,8	2,0
		330	1,0	0,7	0,7	1,7	2,5	2,1	0,6	2,8	2,4
		340	0,6	1,1	1,3	1,8	3,5	2,8	0,7	3,0	2,8
		350	0,4	1,6	1,9	2,1	3,9	3,1	0,5	4,2	3,0
		360	1,0	2,9	4,1	2,7	4,6	3,8	0,1	5,1	4,1
		370	3,5	5,4	6,8	3,8	5,4	4,8	1,3	7,2	5,1
		380	8,8	9,9	9,6	4,9	6,0	5,5	0,8	10,5	6,1
		390	13,6	13,5	12,8	6,9	7,8	7,8	1,8	9,3	5,4
		400	14,4	15,3	13,9	7,1	9,1	8,1	1,9	9,9	5,2
		410	16,3	17,7	16,6	7,1	10,6	8,5	1,9	6,6	3,9
		420	17,6	17,8	14,2	6,2	5,2	4,9	1,1	5,5	1,8

Rendimiento cuántico externo [%]	Longitud de onda de excitación [nm]	300	1,4	0,2	0,9	3,1	3,1	3,3	0,9	3,5	0,7
		310	0	0,1	0,6	0,7	2,2	1,8	0,3	2,2	1,7
		320	0,6	0,4	0,7	1,4	2,4	2,1	0,7	2,5	1,7
		330	1,0	0,6	0,6	1,6	2,2	1,8	0,6	2,4	1,9
		340	0,5	1,0	1,1	1,6	3,0	2,5	0,7	2,4	2,0
		350	0,4	1,5	1,5	1,9	3,3	2,7	0,5	3,2	2,1
		360	0,9	2,7	3,0	2,4	3,7	3,2	0,1	3,6	2,5
		370	3,2	5,1	4,4	3,3	4,0	3,9	1,2	4,7	2,9
		380	7,1	9,0	5,6	4,1	3,8	4,2	0,7	6,1	3,1
		390	9,9	12,0	7,0	5,7	4,1	5,3	1,6	4,9	2,6
		400	9,7	13,3	7,0	5,6	4,1	5,0	1,6	4,7	2,3
		410	10,6	14,9	7,8	5,4	4,3	4,8	1,5	2,9	1,6
		420	10,0	14,0	6,0	4,4	1,8	2,5	0,9	2,2	0,7

[Tabla 2]

Tabla 2

			Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17
Resina termoplástica (A)		Tipo	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA
		Parte(s)	100	100	100	100	100	100	100	100
Compuesto metálico (B)		Tipo	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$
		Parte(s)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Compuesto de polialquilenglicol (C)		Tipo	TPG	TPG	PTG	PTG	PPG	PPG	PEGMME	PEGMME
		Peso molecular	192	192	2.000	2.000	4.000	4.000	350	2.000
		Parte(s)	2,6	5,0	2,5	5,0	2,5	5,0	2,5	2,5
Temperatura de moldeo [ºC]			220	220	220	220	220	220	220	220
Rendimiento cuántico interno [%]	Longitud de onda de excitación [nm]	300	0	0	1,1	0,8	G	0,6	0,8	0,8
		310	0,1	0,1	0,3	0,6	0	0	0	0,2
		320	0,1	0,1	0,4	0,5	0,2	0,7	0,2	0
		330	0,5	0	0,7	1,0	0,3	1,0	0,2	0
		340	0,2	0	0,7	0,7	0,1	1,1	0,3	0,2
		350	0,1	0	1,0	1,7	0	1,3	0,7	0,2
		360	0,5	0	1,1	2,2	0,9	2,7	1,0	0,6
		370	1,7	1,8	3,4	5,9	2,1	6,5	2,8	1,4
		380	6,2	6,9	9,0	11,3	6,6	11,1	11,7	7,5
		390	14,9	15,1	13,8	17,4	9,7	16,6	20,4	18,9
		400	18,3	17,0	10,9	20,8	11,5	18,2	21,6	23,5
		410	19,2	18,6	18,7	24,1	14,2	19,2	26,6	26,5
		420	18,0	23,0	12,9	24,3	13,5	20,7	25,7	27,2

Rendimiento cuántico externo [%]	Longitud de onda de excitación [nm]	300	0	0	1,0	0,8	0	0,6	0,8	0,7
		310	0,1	0,1	0,3	0,6	0	0	0	0,2
		320	0,1	0,1	0,4	0,5	0,2	0,6	0,2	0
		330	0,4	0	0,6	0,9	0,3	1,0	0,2	0
		340	0,2	0	0,7	0,7	0,1	1,0	0,3	0,2
		350	0	0	0,9	1,9	0	1,2	0,7	0,2
		360	0,5	0	1,0	2,1	0,8	2,5	1,0	0,6
		370	1,3	1,4	2,8	5,4	1,8	5,8	2,5	1,3
		380	3,0	3,3	5,8	9,9	4,2	8,9	7,7	6,3
		390	5,2	5,1	7,5	14,3	5,1	12,3	10,9	13,2
		400	5,4	4,6	5,1	16,0	5,1	12,4	10,4	15,1
		410	5,0	4,4	7,7	17,2	5,5	12,1	11,6	15,6
		420	4,0	4,6	4,5	15,4	4,4	11,6	9,6	13,9

[Tabla 3]

Tabla 3

			Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6
Resina termoplástica (A)		Tipo	PMMA	PMMA	PMMA	PS	COP	PC
		Parte(s)	100	100	100	100	100	100
Compuesto metálico (B)		Tipo	--	Zn $(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$	$Zn(Acac)_2$
		Parte(s)	--	0,25	0,5	0,5	0,5	0,25
Compuesto de polialquilenglicol (C)		Tipo	--	--	--	--	--	--
		Peso molecular	--	--	--	--	--	--
		Parte(s)		--	--	--	--	--
Temperatura de moldeo [ºC]			220	220	220	220	250	250
Rendimiento cuántico interno [%]	Longitud de onda de excitación [nm]	300	0	0,3	0	0	0	1,3
		310	0	0	0	0	0	1,2
		320	0	0	0	0	0	1,4
		330	0	0	0	0	0	1,4
		340	0	0,1	0	0	0,1	1,5
		350	0	0	0	0,1	0,2	1,8
		360	0	0	0,1	0	0	2,1
		370	0	0,5	0,2	0	0,1	3,1
		380	0	2,8	1,1	0,7	0,4	4,8
		390	0	6,5	3,9	2,3	0,7	4,2
		400	0	8,8	4,8	2,8	1,1	4,9
		410	0	10,0	6,2	2,6	0,4	3,3
		420	0	9,7	5,7	2,6	0,6	2,7

Rendimiento cuántico externo [%]	Longitud de onda de excitación [nm]	300	0	0,3	0	0	0	1,2
		310	0	0	0	0	0	1,1
		320	0	0	0	0	0	1,2
		330	0	0	0	0	0	1,2
		340	0	0,1	0	0	0,1	1,2
		350	0	0	0	0,1	0,2	1,3
		360	0	0	0,1	0	0	1,5
		370	0	0,5	0,2	0	0,1	2,0
		380	0	1,8	0,9	0,5	0,3	2,8
		390	0	2,7	2,4	1,3	0,6	2,2
		400	0	3,0	2,5	1,2	0,8	2,3
		410	0	3,0	2,9	1,0	0,3	1,4
		420	0	2,4	2,3	0,8	0,4	1,1

Nótese que las abreviaturas descritas en las Tablas 1 a 3 representan los siguientes compuestos.

- "PMMA": polimetacrilato de metilo (nombre comercial: VHK, fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)
- "PS": poliestireno (nombre comercial: Toyo styrol G200C, fabricado por Toyo Stylene Co., Ltd.)
- "COP": resina cicloolefínica (nombre comercial: ZEONOR 1420R, fabricada por Zeon Corporation)
- "PC": resina de policarbonato (nombre comercial: Panlite L-1250WP, fabricada por Teijin Chemicals Ltd.)
- "Zn(Acac)2": acetilacetonato de cinc
- "$Zn(OAc)_2$": acetato de cinc
- "$ZnCl_2$": cloruro de cinc
- "PEGMME": polietilenglicol monometil éter
- "PEG": polietilenglicol
- "TPG": tripropilenglicol
- "PTG": politetraetilenglicol (nombre comercial: UNIOL PB-2000R, fabricado por NOF Corporation)
- "PPG": polipropilenglicol ((nombre comercial: UNIOL D-4000, fabricado por NOF Corporation)

Como resulta evidente a partir de las Tablas 1 a 3, los cuerpos moldeados obtenidos en los Ejemplos 1 a 17 tenían una elevada intensidad de emisión de luz. Los cuerpos moldeados obtenidos en los Ejemplos Comparativos 2 a 6, en los que no se combinó ningún compuesto de polialquilenglicol (C), tenían una baja intensidad de emisión de luz. El cuerpo moldeado obtenido en el Ejemplo Comparativo 1, en el que no se combinó ningún compuesto metálico (B) ni ningún compuesto de polialquilenglicol (C), no emitía luz.

Aplicación industrial

Un cuerpo moldeado y un cuerpo emisor de luz de la presente invención permiten la conversión de una longitud de onda de luz ultravioleta en visible y un control de la conductividad eléctrica mediante el control del hueco de banda, y se espera que tengan aplicación en el ámbito de materiales ópticos o en el ámbito de materiales electrónicos, tal como una celda solar, una electroluminiscencia orgánica, un cristal líquido, y similares.

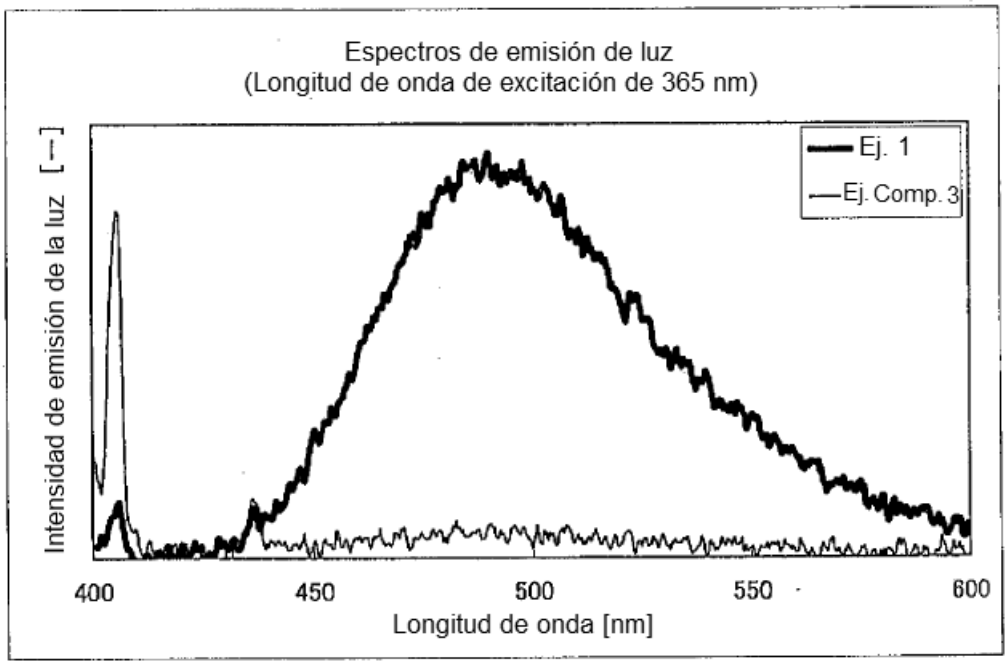
REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de una composición de resina termoplástica que comprende: la combinación de entre 0,001 y 50 partes en masa de al menos uno de un compuesto metálico (B) seleccionado entre un complejo metálico (B1) y un haluro metálico (B2), y de entre 0,001 y 30 partes en masa de un compuesto de polialquilenglicol (C), con respecto a 100 partes en masa de al menos una resina termoplástica (A) seleccionada entre un grupo de resinas acrílicas, resinas de estireno, resinas olefínicas y resinas de policarbonato; y calentándolos a una temperatura de entre 100 y 320 ºC, en el que dicho metal del compuesto metálico (B) es cinc .

2. Un cuerpo moldeado obtenido mediante el moldeo de una composición de resina termoplástica que es obtenida mediante el método de producción según la reivindicación 1.

3. Un cuerpo emisor de luz mediante el uso del cuerpo moldeado según la reivindicación 2.

[Fig. 1]


Espectros de emisión de luz
(Longitud de onda de excitación de 365 nm)
Intensidad de emisión de la luz [–]
Ej. 1
Ej. Comp. 3
400
450
500
550
600
Longitud de onda [nm]