

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 009**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

C08G 63/18 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2014 PCT/KR2014/005264**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14204157**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2014 E 14814451 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 3012296**

54 Título: **Composición para formar una película termocontraíble, que comprende resina de politereftalato de etileno y resina de copolímero poliéster, y película termocontraíble**

30 Prioridad:

17.06.2013 KR 20130069128

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

29.05.2018

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 AGUILÁ, Mireia

ES 2 670 009 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

Composición para formar una película termocontraíble, que comprende resina de politereftalato de etileno y resina de copolímero poliéster, y película termocontraíble

5

[Campo técnico]

La presente invención se refiere a una composición para formar una película termocontraíble que incluye una resina de politereftalato de etileno y un copolímero a base de poliéster, y más particularmente, a una composición para formar una película termocontraíble que puede proporcionar una película termocontraíble que puede presentar una excelente tasa de contracción y de ser termocontraída a baja temperatura.

10

[Antecedentes]

Un producto plástico termocontraíble usa la propiedad de ser contraíble al calentarlo, y se usa ampliamente como una película para un envase contraíble, una etiqueta contraíble, o similar. Entre ellos, las películas plásticas a base de policloruro de vinilo (PVC), poliestireno, y poliéster, y similares, se han usado como una etiqueta o cierre de tapa de diversos recipientes, o similares, o se han usado como un material de envase directo, o similar.

15

Sin embargo, una película realizada en policloruro de vinilo es objeto de regulación puesto que, en el momento de quemar la película, se pueden generar materiales que generan cloruro de hidrógeno gaseoso y dioxina. Además, cuando este producto se usa como una etiqueta contraíble de un recipiente de politereftalato de etileno (PET), o similar, al reusar el recipiente, se debe llevar a cabo un procedimiento problemático de separar la etiqueta y el recipiente.

20

25

Además, en la película a base de poliestireno, la estabilidad en el trabajo dependiendo de un procedimiento de contracción puede ser excelente, y el aspecto del producto puede ser bueno, pero la resistencia química puede no ser excelente, de manera que existe un problema por cuanto, en el momento de la impresión, se debería usar una tinta que tenga una composición específica. Además, la película a base de poliestireno tiene una desventaja por cuanto la estabilidad durante el almacenamiento a temperatura ambiente es insuficiente, la película se puede contraer espontáneamente, de manera que su dimensión se puede cambiar.

30

Para resolver los problemas mencionados anteriormente, se ha estudiado una película realizada en una resina de poliestireno y se ha desarrollado como una película que puede sustituir a las películas hechas de las dos materias primas mencionadas anteriormente. Mientras tanto, puesto que está creciendo la cantidad de uso del recipiente de PET, gradualmente se ha incrementado la cantidad de uso de una película de poliéster capaz de ser reutilizada fácilmente sin separar individualmente la etiqueta en el momento de la reutilización, pero una película de poliéster termocontraíble según la técnica relacionada tiene un problema a la vista de las características de la contracción. Esto es, hubo un problema por cuanto se generaron frecuentemente arrugas en el momento de la contracción o contracción no uniforme durante el moldeo, debido a un cambio rápido en el comportamiento de la contracción. Además, puesto que se incrementó la propiedad de contracción de la película de poliéster a baja temperatura en comparación con la película a base de policloruro de vinilo o la película a base de poliestireno, a fin de complementar esta desventaja, la película de poliéster se debería contraer a temperatura elevada. En este caso, había un problema por cuanto el recipiente de PET se puede deformar, o se puede generar un fenómeno de turbidez blanca. El documento US 2009/0227735 A1 se refiere a películas de poliéster termocontraíbles preparadas a partir de mezclas de poliésteres miscibles que son útiles para aplicaciones de etiquetas de contracción envolvente (ver el párrafo [0002]). Según la reivindicación 1, la mezcla de poliésteres comprende un PET y un poliéster preparado a partir de ácido tereftálico, etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. Por lo tanto, se ha requerido la investigación en una tecnología para preparar una película termocontraíble de poliéster que pueda resolver los problemas mencionados anteriormente y que tenga propiedades excelentes en comparación con la resina de poliéster existente.

35

40

45

50

[Descripción]**[Problema técnico]**

La presente invención se ha obtenido en un esfuerzo para proporcionar una composición para formar una película termocontraíble que pueda proporcionar una película termocontraíble que pueda presentar una excelente tasa de contracción y que pueda ser termocontraída a una baja temperatura.

55

60

[Solución técnica]

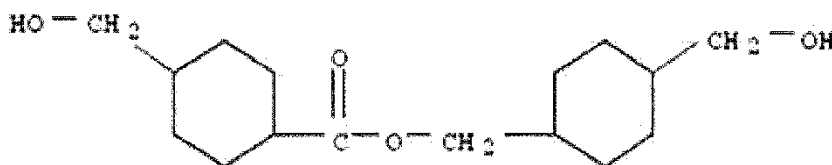
Una forma de realización ejemplificativa de la presente invención proporciona una composición para formar una película termocontraíble que incluye una resina de politereftalato de etileno (PET) que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,50 a 1,2 dl/g; y un copolímero a base de poliéster que incluye un resto derivado de ácido dicarboxílico que incluye un resto derivado de un ácido dicarboxílico aromático, y un resto de diol que incluye

65

un resto derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la siguiente Fórmula Química 1 y un resto derivado de 4,4-(oxi-bis(metilen)bis)ciclohexanometanol representado por la siguiente Fórmula Química 2.

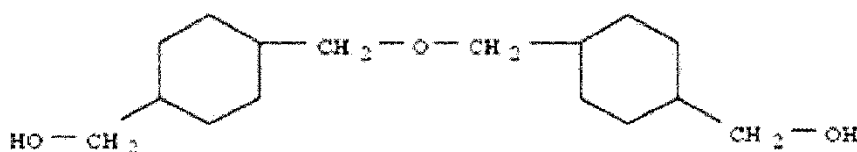
5

[Fórmula Química 1]



10

[Fórmula Química 2]



El copolímero a base de poliéster puede tener una viscosidad inherente de aproximadamente 0,60 a 0,90 dl/g, o de aproximadamente 0,70 a 0,87 dl/g.

15

La resina de politereftalato de etileno (PET) se puede incluir en un contenido de aproximadamente 1 a 99% en moles, y el copolímero a base de poliéster se puede incluir en un contenido de aproximadamente 1 a 99% en moles.

20

El resto derivado de diol puede incluir además un resto derivado de uno o más dioles seleccionados de entre el grupo que consiste en 1,4-ciclohexanodimetanol, 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-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol (neopentilglicol), etilenglicol, y dietilenglicol. Un contenido de los restos derivados de diol del resto derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, el resto derivado de 4,4-(oxi-bis(metilen)bis)ciclohexanometanol, y otros restos derivados de diol, puede ser de aproximadamente 10 a 80% en moles, basado en el 100% en moles del ácido dicarboxílico.

25

El ácido dicarboxílico aromático puede ser uno o más seleccionados de entre un grupo que consiste en ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido dicarboxílico cíclico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido naftalenodicarboxílico, y ácido succínico.

30

El copolímero a base de poliéster se puede preparar haciendo reaccionar el ácido dicarboxílico, incluyendo el ácido dicarboxílico aromático, con el diol, incluyendo 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la Fórmula Química 1 y 4,4-(oxi-bis(metilen)bis)ciclohexanometanol representado por la Fórmula Química 2, para llevar a cabo una reacción de esterificación y una reacción de policondensación. En este caso, se pueden hacer reaccionar además otros dioles, tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, etilenglicol, dietilenglicol, o similares, como se describe anteriormente, de manera que se puede preparar un copolímero a base de poliéster que incluya además otros restos derivados de diol.

35

La reacción de esterificación se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 230 a aproximadamente 265°C y una presión de aproximadamente 1,0 a 3,0 kg/cm² durante de aproximadamente 100 a 300 minutos tras inyectar el diol en una relación molar de aproximadamente 1,2 a 3,0 con respecto al ácido dicarboxílico.

40

En la reacción de policondensación, se pueden usar aditivos, incluyendo un catalizador, un estabilizante, y un agente colorante.

45

La reacción de policondensación se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción de aproximadamente 260 a 290°C, y una presión reducida de aproximadamente 400 a 0,1 mmHg.

Otra forma de realización ejemplificativa de la presente invención proporciona un método para preparar una película termocontraíble, que incluye: inyectar y extruir la composición como se describe anteriormente para extraer el producto extruido.

50

Otra forma de realización ejemplificativa de la presente invención proporciona una película termocontraíble que incluye: una resina de politereftalato de etileno (PET) que tiene una viscosidad inherente de aproximadamente 0,50

55

a 1,2 dl/g; y un copolímero a base de poliéster que incluye un resto derivado de ácido dicarboxílico que incluye un resto derivado de un ácido dicarboxílico aromático, y un resto derivado de diol que incluye un resto derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la Fórmula Química 1 anterior y un resto derivado de 4,4-(oxi-bis(metilen)bis)ciclohexanometanol representado por la Fórmula Química 2 anterior.

[Efectos ventajosos]

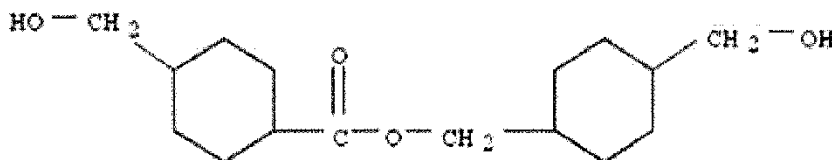
La composición para formar una película termocontraíble según la presente invención incluye el copolímero a base de poliéster capaz de tener una excelente tasa de contracción en comparación con el polímero a base de poliéster según la técnica relacionada, y capaz de ser termocontraído a una baja temperatura, de forma similar al PVC, haciendo posible de ese modo evitar la deformación del recipiente de PET o el fenómeno de turbidez blanca que se provocaba en el procedimiento de termocontracción de la película. Además, la película termocontraíble capaz de tener una excelente tasa de contracción y de ser termocontraída a una baja temperatura se puede preparar mezclando el copolímero a base de poliéster con PET. Además, en el método para preparar una película termocontraíble según la presente invención, la tasa de contracción y la temperatura de iniciación de la contracción se pueden ajustar ajustando el contenido de la resina de poliéster a un nivel deseado.

[Mejor modo]

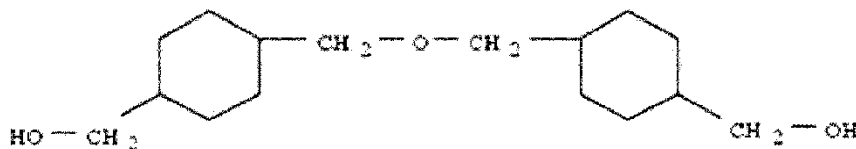
La presente invención se puede modificar de diversas maneras y puede presentar diversas formas de realización ejemplificativas, y se describirán con detalle unas formas de realización específicas de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no se limita a las formas de realización ejemplificativas específicas descritas en la presente memoria, sino que también están comprendidas en la presente invención todas las modificaciones, equivalentes, y sustituciones comprendidas dentro del alcance de la presente invención. Además, cuando se determina que la descripción detallada de la técnica conocida relacionada con la presente invención puede oscurecer la esencia de la presente invención, se omitirán sus descripciones detalladas.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición para formar una película termocontraíble que incluye una resina de politereftalato de etileno (PET) que tiene una viscosidad inherente de aproximadamente 0,50 a 1,2 dl/g; y un copolímero a base de poliéster que incluye un resto derivado de ácido dicarboxílico que incluye un resto derivado de un ácido dicarboxílico aromático, y un resto derivado de diol que incluye un resto derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la siguiente Fórmula Química 1 y un resto derivado de 4,4-(oxi-bis(metilen)bis)ciclohexanometanol representado por la siguiente Fórmula Química 2.

[Fórmula Química 1]



[Fórmula Química 2]



Además, según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar una película termocontraíble, que incluye: inyectar y extruir la composición para formar una película termocontraíble para extraer el producto extruido.

Aquí en lo sucesivo, se describirá con más detalle la composición para formar una película termocontraíble según una forma de realización ejemplificativa de la presente invención.

Como se usa en la presente memoria, el término "resto" significa un resto predeterminado o unidad incluida en un resultante de una reacción química cuando un compuesto específico participa en la reacción química, y derivado del compuesto específico. Por ejemplo, el "resto derivado de ácido dicarboxílico" y el "resto derivado de diol" significan restos derivados de un componente de ácido dicarboxílico y un componente de diol en poliéster formado mediante una reacción de esterificación o una reacción de policondensación, respectivamente.

La composición para formar una película termocontraíble según una forma de realización ejemplificativa de la presente invención incluye la resina de politereftalato de etileno (PET) que tiene una viscosidad inherente de aproximadamente 0,50 a 1,2 dl/g; y un copolímero a base de poliéster que incluye el resto derivado de ácido dicarboxílico que incluye el resto derivado de un ácido dicarboxílico aromático, y el resto derivado de diol que incluye el resto derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la Fórmula Química 1 y el resto derivado de 4,4-(oxi-bis(metilen)bis)ciclohexanometanol representado por la Fórmula Química 2.

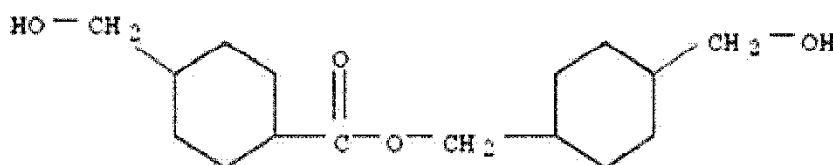
En la película de poliéster según la técnica relacionada, había un problema por cuanto se generaban frecuentemente arrugas en el momento de la contracción o contracción no uniforme durante el moldeo debido a un cambio rápido en el comportamiento de la contracción. Además, puesto que disminuyó la propiedad de contracción de la película de poliéster a baja temperatura en comparación con la película a base de policloruro de vinilo o la película a base de poliestireno, a fin de complementar esta desventaja, la película de poliéster se debería contraer a temperatura elevada. En este caso, existía un problema por cuanto un 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 momento de preparar un copolímero a base de poliéster, en el caso de usar un diol que incluya 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo y 4,4-(oxi-bis(metilen)bis)ciclohexanometanol, puesto que la tasa de contracción era excelente y el copolímero a base de poliéster se puede termocontraer a baja temperatura, similarmente a un PVC, se puede prevenir la deformación de un recipiente de PET o el fenómeno de turbidez blanca que se producían en un procedimiento de termocontracción de la película, se puede disminuir un efecto de moldeo debido a la facilidad para ajustar la tasa de contracción, y en el caso de mezclar el copolímero a base de poliéster y el PET a una relación de composición específica, se puede preparar una película termocontraíble que puede presentar una excelente tasa de contracción y de ser contraída térmicamente a baja temperatura, completando de ese modo la presente invención.

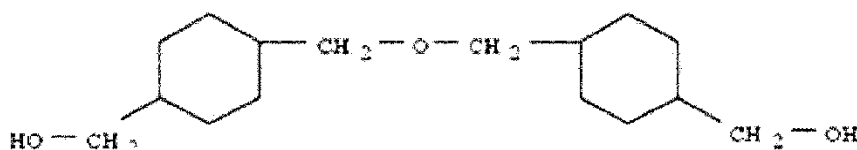
Como compuesto de diol usado a fin de mejorar la capacidad de moldeo u otras propiedades físicas del copolímero a base de poliéster, existen 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, y similares. Particularmente, como compuesto diólico usado a fin de mejorar las propiedades físicas de un polímero, son preferibles 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo y 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol. La razón es que, en el caso de usar 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo y 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol, puesto que longitud de la cadena molecular a un nivel predeterminado o más asociado con esfuerzo residual se incrementa en comparación con el caso de usar los compuestos mencionados anteriormente, el esfuerzo residual que depende del estiramiento se puede incrementar, de manera que en el momento de suministrar calor, la fuerza de contracción se puede incrementar según la relajación del esfuerzo residual.

El 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo está representado por la Fórmula Química 1 y el 4,4-(oxi-bis(metilen)bis)ciclohexanometanol está representado por la Fórmula Química 2.

[Fórmula Química 1]



[Fórmula Química 2]



Una cantidad de uso de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo y 4,4-(oxi-bis(metilen)bis)ciclohexanometanol usados en la presente invención está próximo al % en moles deseado en un polímero final. A fin de evitar un defecto de moldeabilidad que dependa de la cristalización, es preferible que la cantidad de uso sea de aproximadamente 2 a 17% en moles de todo el componente diólico. Las razones que, en el

caso en el que la cantidad de uso sea menor que aproximadamente 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 uso sea mayor que aproximadamente 17% en moles, se puede generar el fenómeno de turbidez blanca debido al sobreestiramiento, de manera que se deteriora la utilidad del copolímero a base de poliéster como materia prima para la película termocontraíble.

Además, el copolímero a base de poliéster puede tener una viscosidad inherente de aproximadamente 0,60 a 0,90 dl/g, o de aproximadamente 0,7 a 0,87 dl/g. En la presente memoria, en el caso en el que la viscosidad inherente del copolímero a base de poliéster sea menor que aproximadamente 0,60 dl/g, las propiedades mecánicas se pueden deteriorar debido a un bajo peso molecular, y en el caso en el que la viscosidad inherente sea mayor que aproximadamente 0,9 dl/g, se requiere una presión elevada y una temperatura elevada en el momento del mezclamiento y moldeo, de tal manera que se puede deteriorar la eficiencia.

Mientras tanto, en la composición para formar una película termocontraíble según la presente invención, se usa la resina de politereftalato de etileno (PET) que presenta una viscosidad inherente de aproximadamente 0,50 a 1,2 dl/g.

La resina de PET se polimeriza generalmente a partir de un ácido dicarboxílico y un diol, como se conoce en la técnica. Como el ácido dicarboxílico y un derivado del mismo usado en la polimerización de la resina de PET, existe el ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA), ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (2,6-NDA), ácido dimetiltereftálico (DMT), isoftalato de dimetilo (DMI), 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo (2,6-NDC), 1,4-ciclohexanodicarboxilato de dimetilo (DMCD), y similares, pero la presente invención no está limitada a ellos.

Además, como el diol utilizado en la polimerización de la resina de PET, existe etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), propilenglicol (PG), neopentilglicol (NPG), ciclohexanodimetanol (CHDM), y similares, pero la presente invención no está limitada a ellos. Todos los dioles conocidos en la técnica se pueden usar en la preparación de la resina de PET, pero puede ser preferible el EG.

La resina de PET se polimeriza inyectando el ácido dicarboxílico y el diol, que son las materias primas, en un reactor a temperatura elevada y a presión elevada, para preparar un oligómero, y añadiendo un catalizador de la reacción, un estabilizante, y un agente colorante al oligómero preparado, según sea necesario para llevar a cabo una reacción a temperatura elevada a vacío, pero esto no está particularmente limitado. La resina de PET se puede polimerizar mediante el método conocido en la técnica.

Mientras tanto, la relación de mezclamiento de cada uno de la resina de PET preparada como se describe anteriormente y un copolímero a base de poliéster transparente se puede ajustar de forma diversa de manera que los contenidos de los compuestos de ciclohexanodimetanol en el polímero tras el mezclamiento completo se pueden ajustar para obtener contenidos deseados. La resina de politereftalato de etileno (PET) puede estar incluida en un contenido de aproximadamente 1 a 99% en moles, y el copolímero a base de poliéster puede estar incluido en un contenido de aproximadamente 1 a 99% en moles.

Además, en el copolímero a base de poliéster, el resto derivado de diol puede incluir además un resto derivado de uno o más dioles adicionales seleccionados de un grupo que consiste en 1,4-ciclohexanodimetanol, 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-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol (neopentilglicol), etilenglicol, y dietilenglicol.

Además, un contenido de los restos derivados de diol, tal como el resto derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, el resto derivado de 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol, y otros restos derivados de diol de los mencionados anteriormente 1,4-ciclohexanodimetanol, etilenglicol, o dietilenglicol, o similar, puede ser de aproximadamente 10 a 80% en moles, basado en el 100% en moles del ácido dicarboxílico.

La razón es que, en el caso en el que el contenido del resto derivado de diol sea menor que 10% en moles, puesto que no se forma una forma cristalina, la tasa de contracción es significativamente baja, y la temperatura de iniciación es elevada, existe una limitación en el intervalo de utilización, y en el caso en el que el contenido sea mayor que 80% en moles, puesto que se genera pirólisis debido a un incremento en la temperatura de procesamiento, existen problemas por cuanto la transparencia del producto se puede deteriorar, y el color se convierte inesperadamente en amarillo.

Más específicamente, sobre la base de 100% en moles del resto derivado de ácido dicarboxílico, el copolímero a base de poliéster puede incluir de aproximadamente 0,1 a 10% en moles del resto derivado de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, de aproximadamente 0,1 a 12% en moles del resto derivado de 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol, y el contenido residual de otros restos derivados de diol en un contenido total del resto derivado de diol mencionado anteriormente (por ejemplo, de aproximadamente 80% en moles o menos, en base a 100% en moles del resto derivado de ácido dicarboxílico).

Además, el ácido dicarboxílico aromático puede ser uno o más seleccionado de un grupo que consiste en ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido dicarboxílico cíclico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido naftalenodicarboxílico, y ácido succínico.

5 Mientras tanto, el copolímero a base de poliéster se puede preparar haciendo reaccionar el ácido dicarboxílico, incluyendo el ácido dicarboxílico aromático, con el diol, incluyendo 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la Fórmula Química 1 y 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol, representado por la Fórmula Química 2, para realizar la reacción de esterificación y la reacción de policondensación. En este caso, se pueden hacer reaccionar además otros dioles, tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, etilenglicol, dietilenglicol, o similares, como se describen anteriormente, de manera que se puede preparar un copolímero a base de poliéster que incluye además otros restos derivados de diol.

15 El copolímero a base de poliéster se prepara a través de la reacción de esterificación y la reacción de policondensación. La reacción de esterificación, que corresponde a una primera etapa, se puede llevar a cabo por lotes o de forma continua, y cada materia prima se puede inyectar de forma separada, pero preferentemente, el ácido dicarboxílico se puede inyectar en el diol en una forma en suspensión.

20 Además, la reacción de esterificación se lleva a cabo a una temperatura de reacción de aproximadamente 230 a 265°C, más preferentemente, de aproximadamente 245 a 255°C, y una presión de aproximadamente 1,0 a 3,0 kg/cm² tras inyectar el diol en una relación molar de aproximadamente 1,2 a 3,0 con respecto al ácido dicarboxílico. Además, un tipo de reacción de la reacción de esterificación puede ser generalmente de aproximadamente 100 a 300 minutos, pero puesto que el tiempo de reacción se puede cambiar adecuadamente según la temperatura de reacción, la presión y la relación molar del glicol al ácido dicarboxílico usado, el tiempo de reacción no está limitado a los mismos.

25 Mientras, la reacción de esterificación no requiere un catalizador, pero a fin de disminuir el tiempo de reacción, se puede inyectar selectivamente un catalizador.

30 Después de que la reacción de esterificación mencionada anteriormente está terminada, se lleva a cabo la reacción de policondensación, y se puede usar selectivamente como componentes usados generalmente en el momento de la reacción de policondensación de una resina de poliéster un catalizador, un estabilizante, un agente colorante, y similar.

35 Como catalizador de la policondensación utilizable en la presente invención, existen compuestos de titanio, de germanio, y de antimonio, y similares, pero la presente invención no está particularmente limitada a ellos.

40 El catalizador a base de titanio, que es un catalizador usado como un catalizador de la policondensación de una resina de poliéster en la que un derivado a base de ciclohexanodimetanol se copolimeriza en una relación de aproximadamente 15% o más basado en un peso del ácido tereftálico, tiene ventajas por cuanto, incluso en el caso de usar una pequeña cantidad de 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 barato que el catalizador a base de germanio.

45 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, 2- titanato de etilhexilo, titanato de octilenglicol, titanato de latato, 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 zirconio, y similares.

50 En este caso, puesto que una cantidad de uso del catalizador de la policondensación afecta al color del polímero final, la cantidad de uso se puede cambiar según el color deseado, el estabilizante usado, y el agente colorante usado, pero la cantidad de uso puede ser preferentemente de aproximadamente 1 a 100 ppm, más preferentemente, de aproximadamente 1 a 50 ppm, basado en un contenido de un elemento de titanio con respecto a un peso del polímero final, y puede ser preferentemente de aproximadamente 10 ppm o menos basado en un contenido de un elemento de silicio. Las razones que, en el caso en el que el contenido del elemento de titanio sea menor que aproximadamente 1 ppm, es imposible alcanzar el grado deseado de polimerización, y en el caso en el que el contenido sea mayor que aproximadamente 100 ppm, el polímero final se pone amarillo, de manera que es imposible obtener un color deseado.

60 Además, como otros aditivos, se pueden usar el estabilizante, el agente colorante, y similares. Como el estabilizante utilizable en la presente invención, existe ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfonoacetato de trietilo, y similares, y su cantidad de adición puede ser preferentemente de aproximadamente 10 a 100 ppm basado en un contenido de un elemento de fósforo con respecto al peso del polímero final. Las razones que, en el caso en el que la cantidad de adición del estabilizante sea menor que aproximadamente 10 ppm, es difícil obtener el color brillante deseado, y en el caso en el que la cantidad de adición sea mayor que aproximadamente 100 ppm, es imposible alcanzar un grado elevado deseado de polimerización.

Además, como agente colorante utilizable en la presente invención a fin de mejorar el color, existe acetato de cobalto, propionato de cobalto, y similar, y su cantidad de adición puede ser preferentemente de aproximadamente 100 ppm o menos basado en el peso del polímero final. Adicionalmente, además del agente colorante, se puede usar como agente colorante un compuesto orgánico existente conocido en la técnica.

Mientras, la reacción de policondensación llevada a cabo tras añadir estos componentes se puede llevar a cabo preferentemente a de aproximadamente 260 a 290°C y a una presión reducida de aproximadamente 400 a 0,1 mmHg, pero no está limitada a ellos.

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

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar una película termocontraíble, que incluye: inyectar y extruir la composición para formar una película termocontraíble para estirar el producto extruido.

Más específicamente, se preparó una viruta de resina de politereftalato de etileno (PET) que tiene una viscosidad inherente de aproximadamente 0,50 a 1,2 dl/g, preparada como se describe anteriormente, y una viruta de copolímero a base de poliéster, se secaron, y se mezclaron entre sí en una agitadora. Después, una película se sometió a un procedimiento de inyección y extrusión, y se adhirió firmemente a un rodillo para obtener de ese modo una película no estirada. Después, la película no estirada se puede estirar, preparando de ese modo una película termocontraíble.

Aquí, un procedimiento de secado del PET se puede llevar a cabo a de aproximadamente 120 a 160°C, y un procedimiento de secado del copolímero a base de poliéster se puede llevar a cabo a de aproximadamente 55 a 75°C. Sin embargo, las condiciones para el procedimiento de secado se pueden cambiar adecuadamente considerando la tasa de contracción deseada y la temperatura de inicio de la contracción. En el momento del moldeo, a fin de eliminar un factor de fusión de una resina de poliéster polimerizada transparente en el momento del moldeo en el mezclamiento con el copolímero a base de poliéster transparente, es preferible que la temperatura de la zona de alimentación de una máquina de inyección se reduzca, y la temperatura de una zona posterior de la misma se ajuste para que sea relativamente elevada. La composición, que incluye una resina de PET y un copolímero a base de poliéster según la presente invención, preparada como se describe anteriormente, se puede moldear mediante un procedimiento de moldeo general conocido en la técnica, de manera que se puede preparar un producto de moldeo que tiene una forma adecuada según se necesite.

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

Ejemplo 1

Como materias primas, se usó una viruta de resina de PET que tiene una viscosidad inherente de 0,80 dl/g y una viruta de copolímero a base de poliéster cuya viscosidad inherente fue 0,75 dl/g y en la que el contenido de compuestos a base de ciclohexanodimetanol, (4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, 4,4-(oxi-bis(metilen)bis)ciclohexanometanol, y 1,4-ciclohexanodimetanol) en un polímero fue 30% en moles basado en el contenido de ácido tereftálico. Después de que las virutas de resina se secaron, la resina de PET y el copolímero a base de poliéster se mezclaron en una relación de 1:9 en una agitadora giratoria, y se colocaron en una tolva de una máquina de inyección. Seguidamente, se extruyó una película usando una extrusora, y se adhirió firmemente a un rodillo para obtener una película no estirada. Después, la película no estirada se estiró, preparando de ese modo una película termocontraíble.

Ejemplo 2

Se preparó una película termocontraíble mediante el mismo método del Ejemplo 1, excepto que la viruta de resina de PET y la viruta de copolímero a base de poliéster se mezclaron en una relación de 7:3.

Ejemplo 3

Se preparó una película termocontraíble mediante el mismo método del Ejemplo 1, excepto que la viruta de resina de PET y la viruta de copolímero a base de poliéster se mezclaron en una relación de 9:1.

Ejemplo 4

5 Se preparó una película termocontraíble mediante el mismo método en el Ejemplo 1, excepto que se usó como materia prima una viruta de copolímero a base de poliéster en la cual el contenido del compuesto de ciclohexanodimetanol fue 20% en moles basado en el contenido de ácido tereftálico, y la viruta de resina de PET y la viruta de copolímero a base de poliéster se mezclaron en una relación de 1:9.

Ejemplo 5

10 Se preparó una película termocontraíble mediante el mismo método del Ejemplo 4, excepto que la viruta de resina de PET y la viruta de copolímero a base de poliéster se mezclaron en una relación de 4:6.

Ejemplo 1 Comparativo

15 Se preparó una película termocontraíble mediante el mismo método como en el Ejemplo 1, excepto que se usó una viruta de copolímero a base de poliéster que incluye un monómero de 1,4-ciclohexanodimetanol en un contenido de 30% en moles basado en un contenido de ácido tereftálico sin incluir 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo y 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol, y la viruta de resina de PET y la viruta de copolímero a base de poliéster se mezclaron en una relación 1:9.

20

Ejemplo 2 Comparativo

25 Se preparó una película termocontraíble mediante el mismo método como en el Ejemplo 1, excepto que se usó solamente una viruta de copolímero a base de poliéster que incluye un monómero de 1,4-ciclohexanodimetanol en un contenido de 30% en moles basado en el contenido de ácido tereftálico, sin usar la viruta de resina de PET.

25

Ejemplo 3 Comparativo

30 Se preparó una película termocontraíble mediante el mismo método como en el Ejemplo 1, excepto que solamente se usó la viruta de resina de PET sin usar la viruta de copolímero a base de poliéster.

30

Ejemplo 1 Experimental: Tasa de termocontracción

35 Después de que las películas termocontraíbles preparadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se cortaron en un cuadrado (10 cm x 10 cm) y se estiraran en una relación de estiramiento (DR) de 1:5 o 1:6 (MD:TD) y a una velocidad de estiramiento de 20 mm/s, las películas se colocaron en un horno a la temperatura mostrada en la Tabla 1 durante 40 segundos para de ese modo termocontraerlas. Después, se midieron las longitudes de las muestras en las direcciones horizontal y vertical, y las tasas de termocontracción se calcularon mediante la siguiente ecuación. Los resultados se mostraron en la siguiente Tabla 1.

40

40 Tasa de termocontracción (%) = $100 \times (\text{longitud antes de la contracción} - \text{longitud después de la contracción}) / (\text{longitud antes de la contracción})$

45

Ejemplo 2 Experimental: Transmisividad (transparencia)

45 La transmisividad (%) a una longitud de onda de 400 nm de las películas termocontraíbles preparadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se midió usando un espectrofotómetro de UV/Vis (JASCO V530), y los resultados se mostraron en la siguiente Tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo	Ejemplo 3 Comparativo
Monómero de diol	Mezcla de compuestos de Formulas Químicas 1 y 2 y 1,4-ciclohexanodimetanol (compuesto a base de ciclohexanodimetanol) 30% en moles	Mezcla de compuestos de Formulas Químicas 1 y 2 y 1,4-ciclohexanodimetanol (compuesto a base de ciclohexanodimetanol) 20% en moles	Mezcla de compuestos de Formulas Químicas 1 y 2 y 1,4-ciclohexanodimetanol (compuesto a base de ciclohexanodimetanol) 20% en moles	Mezcla de compuestos de Formulas Químicas 1 y 2 y 1,4-ciclohexanodimetanol (compuesto a base de ciclohexanodimetanol) 20% en moles	Mezcla de compuestos de Formulas Químicas 1 y 2 y 1,4-ciclohexanodimetanol (compuesto a base de ciclohexanodimetanol) 20% en moles	1,4-Ciclohexano Dimetanol 30 mol%		-
Relación de mezclamiento de PET: copolímero a base de poliéster	1:9	7:3	9:1	1:9	4:6	1:9	0:10	10:0
Temperatura de moldeo (Alimentador, °C)	255	255	255	255	255	255	265	260
Temperatura de moldeo (Matriz, °C)	275	275	275	270	270	275	265	260
Temperatura de inicio de la contracción (°C)	69	73	74	71	72	73	76	-
Tasa de termocontracción (%) a 90°C	76	65	60	71	59	66	68	51
Tasa de termocontracción (%) at 95~100 °C	80	68	62	74	63	71	75	53
Transparencia (%)	88	85	83	87	84	86	89	78

5 Como se muestra en la Tabla 1, la tasa de contracción y la temperatura de inicio de la contracción se pueden
cambiar al nivel deseado ajustando la relación de mezclado de politereftalato de etileno (PET) y el
copolímero a base de poliéster según la presente invención, y puesto que la tasa de contracción fue elevada y la
temperatura de inicio de la contracción fue baja en comparación con los casos de la aplicación del copolímero a
base de poliéster en el que se incluyó el monómero de 1,4-ciclohexanodimetanol que se usó generalmente de
10 forma amplia en un contenido de 30% en moles basado en el contenido de ácido tereftálico, la velocidad de
contracción fue lenta, de manera que el procedimiento se pudo controlar perfectamente, disminuyendo de ese
modo una tasa de defecto. Por lo tanto, se puede obtener un producto de película termocontraíble que tiene una
excelente moldeabilidad moldeando la composición para formar una película termocontraíble como se describe
anteriormente a través de un procedimiento de extrusión y estirado.

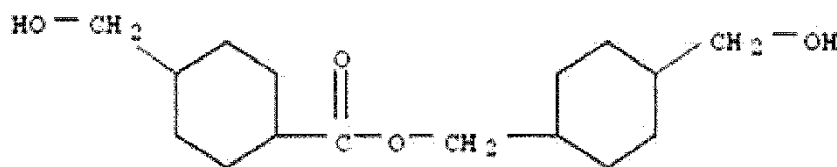
15 Aunque la presente invención se ha descrito con detalle basándose en sus características particulares, y puesto
que resulta evidente para los expertos en la materia que estas tecnologías específicas son formas de realización
únicamente preferidas y de este modo el alcance de la presente invención no está limitado a las formas de
realización. Por lo tanto, el alcance sustancial de la presente invención se define por las reivindicaciones
adjuntas y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

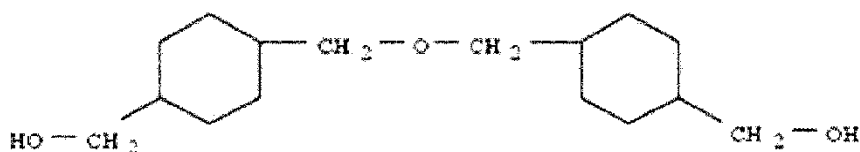
1. Composición para formar una película termocontraíble, comprendiendo la composición:

- 5 una resina de politereftalato de etileno (PET) que presenta una viscosidad inherente de 0,50 a 1,2 dl/g; y
 un copolímero a base de poliéster que incluye un resto derivado de ácido dicarboxílico que incluye un resto derivado a partir de un ácido dicarboxílico aromático, y
 10 un resto derivado de diol que incluye un resto derivado a partir de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la fórmula química 1 siguiente y un resto derivado a partir de 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol representado por la fórmula química 2 siguiente

[Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]



2. Composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero a base de poliéster presenta una viscosidad inherente de 0,60 a 0,90 dl/g.

25 3. Composición según la reivindicación 1, en la que la resina de politereftalato de etileno (PET) se incluye en un contenido de 1 a 99% en moles, y el copolímero a base de poliéster se incluye en un contenido de 1 a 99% en moles.

30 4. Composición según la reivindicación 1, en la que el resto derivado de diol incluye además un resto derivado a partir de uno o más otros dioles seleccionados de entre un grupo que consiste en 1,4-ciclohexanodimetanol, 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-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol (neopentilglicol), etilenglicol, y dietilenglicol.

35 5. Composición según la reivindicación 4, en la que un contenido de los restos derivados de diol del resto derivado a partir de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo, el resto derivado a partir de 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol, y otros restos derivados de diol, es 10 a 80% en moles basado en 100% en moles del ácido dicarboxílico.

40 6. Composición según la reivindicación 1, en la que el ácido dicarboxílico aromático es uno o más seleccionados de entre un grupo que consiste en ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido dicarboxílico cíclico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido naftalenodicarboxílico, y ácido succínico.

45 7. Composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero a base de poliéster se prepara haciendo 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(metilen)bis)ciclohexanometanol representado por la fórmula química 2 para llevar a cabo una reacción de esterificación y una reacción de policondensación.

50 8. Composición según la reivindicación 7, en la 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 tras inyectar el diol en una relación molar de 1,2 a 3,0 con respecto al ácido dicarboxílico.

55 9. Composición según la reivindicación 7, en la que en la reacción de policondensación, se utilizan aditivos que incluyen un catalizador de policondensación, un estabilizador, y un agente colorante.

10. Composición según la reivindicación 7, en la 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.

5 11. Procedimiento para preparar una película termocontraíble que comprende: inyectar y extruir la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para estirar el producto extruido.

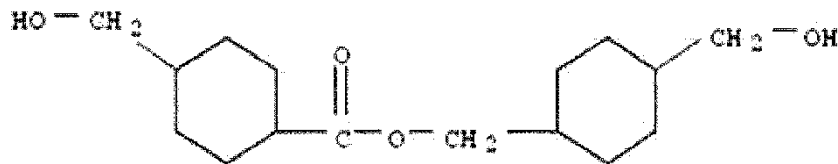
12. Película termocontraíble que comprende:

10 una resina de politereftalato de etileno (PET) que presenta una viscosidad inherente de 0,50 a 1,2 dl/g; y

un copolímero a base de poliéster que incluye un resto derivado de ácido dicarboxílico que incluye un resto derivado a partir de un ácido dicarboxílico aromático, y

15 un resto derivado de diol que incluye un resto derivado a partir de 4'-(hidroximetil)ciclohexanocarboxilato de 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilo representado por la fórmula química 1 siguiente y un resto derivado a partir de 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol representado por la fórmula química 2 siguiente:

[Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]

