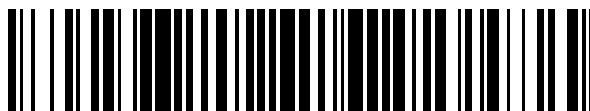


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 295**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2013** **PCT/JP2013/058053**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013** **WO13146524**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2013** **E 13768106 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 2832793**

54 Título: **Composición de poliéster y película de poliéster**

30 Prioridad:

29.03.2012 JP 2012076608

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

13.11.2018

73 Titular/es:

TOYOBO CO., LTD. (100.0%)
2-8 Dojima Hama 2-chome Kita-ku Osaka-shi
Osaka 530-8230, JP

72 Inventor/es:

NAKAGAWA, SATORU;
OHASHI, HIDETO y
MAEDA, KUNIHIO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 689 295 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 de poliéster y película de poliéster

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de poliéster que contiene partículas inorgánicas y a una película de poliéster obtenida utilizando la misma y más particularmente se refiere a una composición de poliéster maestra que ha sido polimerizada utilizando un catalizador de policondensación basado en aluminio y una película de poliéster que contiene la misma como componente constituyente principal.

Antecedentes de la técnica

- 10 Los poliésteres representados por el tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés), tereftalato de polibutileno (PBT) y naftalato de polietileno (PEN) y similares son excelentes en sus propiedades mecánicas y químicas y se han utilizado en un amplio abanico de campos, por ejemplo como fibras para ropa y materiales industriales, películas y láminas para embalajes y aplicaciones industriales, artículos moldeados, tales como botellas y plásticos de ingeniería.

- 15 Con respecto a poliésteres que incluyen un ácido dicarboxílico aromático y un alquilenglicol como componentes constitucionales principales como poliésteres representativos, por ejemplo en el caso de un tereftalato de polietileno (PET), se ha producido industrialmente mediante, por ejemplo, un método de policondensación que incluye llevar a cabo esterificación o transesterificación de ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo con etilenglicol para producir tereftalato de bis(2-hidroxietilo) y policondensación de éste con un catalizador a una temperatura elevada al vacío.

- 20 Como catalizador de polimerización de poliéster que debe utilizarse en la policondensación de un poliéster, se han descrito tecnologías de utilización de un compuesto de metal alcalino junto con un compuesto de aluminio (ver, por ejemplo, los documentos de patente nº 1, 2, 3, 4 y 5). La utilización del catalizador de policondensación anteriormente mencionado puede polimerizar un poliéster que tiene un grado de polimerización suficientemente satisfactorio con una eficiencia relativamente buena y, por lo tanto, puede ser un método económicamente ventajoso. El documento de patente nº 3 describe una tecnología de mejora del tono de color mediante la adición de un nitrato, un borato y un carburo de un elemento de metal de transición específico además de una actividad catalítica elevada de un poliéster.
- 25 El documento de patente nº 4 describe una tecnología de mejora del tono de color mediante la adición de un compuesto de fósforo además de aluminio y un metal alcalinotérreo o un metal alcalino. El documento de patente nº 5 describe una tecnología de mejora del tono de color mediante la adición de un compuesto de magnesio o un compuesto de fósforo orgánico específico además de aluminio y un compuesto de metal alcalino.

- 30 Por otra parte, también son públicamente conocidas tecnologías de formación de un catalizador de policondensación de poliéster que tiene suficiente actividad catalítica mediante la adición de un compuesto de fósforo específico a un compuesto de aluminio (ver, por ejemplo, los documentos de patente nº 6 y 7). Se ha informado de que la utilización del catalizador de policondensación de poliéster anteriormente mencionado puede proporcionar un poliéster excelente en su estabilidad al calor.

- 35 Los poliésteres para películas adolecen de algunos problemas: al superponer las películas, éstas se adhieren entre sí causando el denominado bloqueo, o durante el procesamiento de una película laminada, se generan defectos tales como arañazos debido a que la propiedad de deslizamiento sobre el rodillo-guía o similar de la misma es deficiente. Con el fin de resolver tales problemas con la manipulación de una película, se ha utilizado una tecnología de inclusión de partículas inertes, tales como partículas inorgánicas, dentro de un poliéster. Aunque el método de inclusión de partículas inorgánicas o similares dentro de un poliéster incluye un método de adición de partículas inorgánicas o similares en cualquier estadio de la polimerización del poliéster y un método de inclusión de partículas inorgánicas o similares en una resina de poliéster producida previamente en un tiempo posterior mediante amasado en fundido, la adición durante la polimerización resulta preferente en términos de la dispersabilidad de las partículas inorgánicas. Sin embargo, la aglomeración de las partículas inorgánicas es un problema inevitable incluso con la adición durante la polimerización. Por lo tanto, se han realizado diversos dispositivos adaptados a las propiedades de las partículas inorgánicas o al método de adición de las partículas durante la polimerización (ver, por ejemplo, los documentos de patente nº 8, 9 y 10). Los documentos de patente anteriormente citados han informado de que, como mejor manera de evitar la aglomeración de las partículas inorgánicas, resulta eficaz aplicar un tratamiento de superficie a las partículas inorgánicas, añadiendo adicionalmente un catalizador de policondensación separadamente de las partículas inorgánicas, y añadiendo adicionalmente las partículas dividiéndolas simultáneamente en muchas partes.

- 50 Los presentes inventores intentaron polimerizar un poliéster adecuado para una película con pocas partículas gruesas derivadas de la aglomeración de partículas inorgánicas mediante la utilización de las tecnologías de polimerización de un poliéster que contiene partículas inorgánicas que debe utilizarse para una película descrita en los documentos de patente anteriormente citados nº 8, 9 y 10 y las tecnologías de catalizador de polimerización descritas en los documentos de patente anteriormente citados nº 1, 2, 6 y 7. Como resultado, se ha conseguido un cierto efecto de mejora de los problemas existentes, aunque reconocen que resulta insuficiente para obtener otra película de elevado valor añadido. Específicamente, se encontró que, al polimerizar un poliéster utilizando un catalizador de polimerización preparado con un compuesto de aluminio, la polimerización con adición de partículas inorgánicas en una cantidad prescrita necesaria para proporcionar una propiedad de deslizamiento a una película daba como resultado la

aglomeración de las partículas inorgánicas y defectos que no podían menospreciarse al generarse una película de alta calidad. Además, se reconoció que el deterioro de la actividad de polimerización, el deterioro de la resistencia al calor y el cambio del tono de color, cada uno de estos factores causado por la adición de partículas inorgánicas, eran problemas que no podían menospreciarse.

5 Además, la utilización de sustancias distintas de metales pesados, tales como compuestos de antimonio, compuestos de germanio o compuestos de estaño, resulta deseable como un catalizador de policondensación para un poliéster desde un punto de vista medioambiental. Se ha propuesto un compuesto de titanio como un sustituto para dicho catalizador de policondensación basado en metal pesado. Sin embargo, un poliéster producido usando el mismo
10 resulta problemático porque el poliéster tiene tendencia a la degradación térmica durante el moldeo en fundido y el poliéster se colorea notablemente.

De acuerdo con las circunstancias anteriormente expuestas, existe una demanda de una composición de poliéster que utilice un catalizador de policondensación de poliéster que incluya un componente metálico distinto de compuestos de antimonio, compuestos de germanio, compuestos de titanio y compuestos de estaño, como componente principal, que dé como resultado una excelente actividad de polimerización, que cause poco coloramiento o deterioro de la
15 resistencia al calor al incluirse partículas inorgánicas en la misma, que genere pocas partículas gruesas debido a la aglomeración de las partículas inorgánicas y que resulte adecuada para una aplicación de película de alta calidad.

Lista de referencias

Documento de patente

DPT 1: patente japonesa abierta a inspección pública nº 2000-302854
20 DPT 2: patente japonesa abierta a inspección pública nº 2001-26639
DPT 3: Publicación internacional nº 07/035250 Folleto
DPT 4: Publicación internacional nº 07/035256 Folleto
DPT 5: Publicación internacional nº 07/012731 Folleto
DPT 6: Publicación internacional nº 02/022707
25 DPT 7: patente japonesa abierta a inspección pública nº 2001-131276
DPT 8: publicación de patente japonesa nº 59-46254
DPT 9: patente japonesa abierta a inspección pública nº 59-179555
DPT 10: publicación de patente japonesa nº 63-30335

Compendio de la invención

30 Problema técnico

Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de poliéster con un grado suficiente de polimerización y estabilidad al calor y en la que se haya inhibido la aglomeración de partículas inorgánicas, que ha sido producida utilizando un catalizador de policondensación de poliéster que no contiene catalizadores de policondensación tales como compuestos de antimonio y compuestos de germanio como componentes principales,
35 en donde, al utilizarla para una película de poliéster o similar, se causa poca obturación de los filtros y puede proporcionar una película de poliéster que resulta excelente en la propiedad de deslizamiento, en la propiedad de utilización y en la resistencia al desgaste y sufre poco deterioro de la calidad debido a defectos o partículas insolubles situadas sobre la película.

Solución al problema

40 Como resultado de intensas investigaciones, los presentes inventores han encontrado que los problemas pueden resolverse por los medios mostrados posteriormente y han llevado a cabo la presente invención.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención proporciona las siguientes constituciones.

(1) Una composición de poliéster para una película, en la que la composición de poliéster comprende una composición de poliéster maestra que incluye 1,0% a 2,0% en masa de partículas inorgánicas con un diámetro
45 medio de partícula de 0,5 a 3,0 μm y que se preparan utilizando un compuesto de aluminio y un compuesto de fósforo, y una resina de poliéster libre de partículas inorgánicas en una proporción en masa de 1:15 a 35.

(2) La composición de poliéster para una película según (1), en donde el compuesto de fósforo presenta restos fenólicos en la misma molécula del mismo.

(3) La composición de poliéster para una película según (1) o (2), en donde las partículas inorgánicas son por lo menos un tipo de partícula inorgánica inerte seleccionada entre dióxido de titanio, alúmina, aluminosilicato, dióxido de silicio, óxido de calcio, carbonato de calcio, sulfato de bario, talco, mica, caolinita y zeolita.

(4) Una composición de poliéster maestra que debe utilizarse para la composición de poliéster para una película según (1), en la que la composición de poliéster maestra comprende 1,0% a 2,0% en masa de partículas inorgánicas con un diámetro medio de partícula de 0,5 a 3,0 μm y se prepara utilizando un compuesto de aluminio y un compuesto de fósforo.

(5) La composición de poliéster maestra según (4), en donde el compuesto de fósforo presenta restos fenólicos en la misma molécula del mismo.

(6) La composición de poliéster maestra según (4) o (5), en donde las partículas inorgánicas son por lo menos un tipo de partícula inorgánica inerte seleccionada entre dióxido de titanio, alúmina, aluminosilicato, dióxido de silicio, óxido de calcio, carbonato de calcio, sulfato de bario, talco, mica, caolinita y zeolita.

(7) Una película de poliéster producida utilizando la composición de poliéster para una película según cualquiera de (1) a (3).

Efectos ventajosos de la invención

La composición de poliéster maestra de la presente invención contiene componentes diferentes de compuestos de antimonio o compuestos de germanio como componentes principales y se produce utilizando un compuesto de aluminio excelente en actividad catalítica y la dispersabilidad de las partículas inorgánicas añadidas durante la producción de las mismas es buena. Por lo tanto, una película que utiliza la composición de poliéster maestra de la presente invención es excelente en su propiedad de corrimiento, resistencia al desgaste, propiedades ópticas y similares, y puede utilizarse para una amplia diversidad de aplicaciones, tales como películas de envasado y películas industriales.

Descripción de realizaciones

[Composición de poliéster maestra]

En la composición de poliéster maestra de la presente invención se han añadido partículas inorgánicas inertes durante una etapa de polimerización para formar el poliéster maestro con el fin de formar irregularidades sobre una superficie durante la producción de la película, mejorando de esta manera las propiedades de manipulación, tales como propiedades de deslizamiento, propiedades de utilización, resistencia al desgaste y propiedades de enrollado. Generalmente, ejemplos de una tecnología de formación de irregularidades sobre la superficie de una película de poliéster incluyen un método de adición de partículas externo, de adición de partículas de resina de polímero inorgánicas y/o resistentes al calor en una etapa de polimerización de un poliéster, un método de partículas interno, de reacción de un residuo catalizador con componentes constituyentes de un poliéster en una etapa de polimerización, precipitando de esta manera partículas que son insolubles, un método de inclusión de las partículas anteriormente mencionadas en una capa de recubrimiento, un método de procesamiento de estampado de la superficie de una capa de película delgada con un rollo provisto de irregularidades y un método de grabado de irregularidades superficiales con un haz láser o similar. Con respecto a la eficiencia de producción o estabilidad de la calidad, resulta más preferido un método de adición de partículas inertes durante una etapa de polimerización de poliéster como la presente invención.

Como partículas inertes para la adición al poliéster maestro según la presente invención, las partículas inorgánicas proporcionadas posteriormente a título de ejemplo resultan preferibles porque pueden demostrar eficazmente un efecto descrito posteriormente de prevención de la aglomeración de las partículas inertes.

El catalizador de policondensación que debe utilizarse durante la polimerización de la composición de poliéster maestra de la presente invención es un catalizador que contiene un compuesto de aluminio y un compuesto de fósforo.

Posteriormente se proporcionan explicaciones respecto al compuesto de aluminio, el compuesto de fósforo y las partículas inorgánicas según la presente invención, y se proporciona una explicación respecto a un modo del mejor método de polimerización.

Pueden utilizarse compuestos de aluminio conocidos públicamente como el compuesto de aluminio según la presente invención.

Entre los ejemplos específicos del compuesto de aluminio según la presente invención se incluyen carboxilatos, tales como formato de aluminio, acetato de aluminio, acetato de aluminio básico, propionato de aluminio y oxalato de aluminio; sales de ácido inorgánico, tales como cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio e hidroxiclورو de aluminio, alcóxidos de aluminio, tales como un metóxido de aluminio, etóxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, n-butóxido

de aluminio y tert-butoxido de aluminio; compuestos de quelato e aluminio, tales como acetilacetato de aluminio y etilacetato de aluminio; compuestos de organoaluminio, tales como trimetilaluminio y trietilaluminio e hidrolizados parciales de los mismos, y óxido de aluminio. Entre estos compuestos, resultan preferibles las sales de ácido carboxílico, sales de ácido inorgánico y compuestos quelantes, y además, el acetato de aluminio, el acetato de aluminio básico, el cloruro de aluminio, el hidróxido de aluminio, el hidroxiclóruo de aluminio y el acetilacetato de aluminio resultan particularmente preferibles.

La cantidad añadida del compuesto de aluminio preferentemente es de 0,001% a 0,05% en mol, más preferentemente 0,005% a 0,043% en mol, y todavía más preferentemente, 0,005% a 0,036% en mol, respecto al número de moles de todas las unidades constituyentes de componentes ácido carboxílico, tales como un ácido dicarboxílico y un ácido policarboxílico, del poliéster que debe obtenerse. En el caso de que la cantidad añadida sea inferior a 0,001% en mol, la actividad catalítica en ocasiones no puede mostrarse en grado suficiente y en el caso de que la cantidad añadida exceda 0,05% en mol, el deterioro de la estabilidad térmica y la estabilidad frente a la termooxidación, así como la generación de partículas insolubles y el incremento de coloramiento atribuido al aluminio pueden tornarse problemáticos en algunos casos. Tal como se ha indicado anteriormente, la presente invención se caracteriza particularmente en que, aunque la cantidad añadida de un componente aluminio sea baja, el catalizador de polimerización de la presente invención muestra suficiente actividad catalítica. En consecuencia, la estabilidad térmica y la estabilidad frente a la termooxidación son excelentes y las partículas insolubles y el coloramiento atribuidos al aluminio pueden reducirse.

Aunque el compuesto de fósforo según la presente invención no se encuentra particularmente restringido, la utilización de un compuesto basado en ácido fosfónico o un compuesto basado en ácido fosfínico resulta preferida debido a que muestra un efecto significativo de mejora de la actividad catalítica, y entre estos, resulta preferible la utilización de un compuesto basado en ácido fosfónico debido a que muestra un efecto particularmente significativo de mejora de la actividad catalítica.

Entre tales compuestos de fósforo, resultan preferidos los compuestos de fósforo con restos fenólicos en la misma molécula. Aunque se encuentran disponibles sin ninguna limitación particular cualesquiera compuestos de fósforo con una estructura de fenol, resulta preferible la utilización de uno, dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos basados en fosfónico y compuestos basados en ácido fosfínico, cada uno de los cuales tiene restos fenólicos en la misma molécula, debido a que muestran un efecto significativo de mejora de la actividad catalítica. Entre estos, la utilización de uno, dos o más compuestos basados en ácido fosfónico, cada uno con restos fenólicos en la misma molécula, resulta preferible debido a que muestra un efecto particularmente significativo de mejora de la actividad catalítica.

Entre los ejemplos de compuestos de fósforo con restos fenólicos en la misma molécula se incluyen compuestos representados por las fórmulas (1) o (2) a continuación.

[Fórmula química 1]



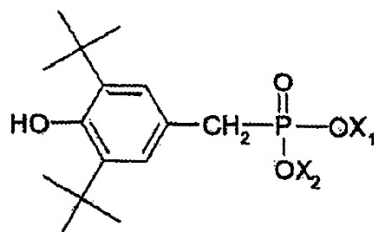
[Fórmula química 2]



(En las fórmulas (1) a (2), R¹ se refiere a un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono y que contiene fracciones fenólicas, o un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono y que contiene un sustituyente, tal como un grupo hidroxilo, un grupo halógeno, un grupo alcoxilo o un grupo amino, así como restos fenólicos. R⁴ se refiere a hidrógeno, un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono y que contiene un sustituyente, tal como un grupo hidroxilo, un grupo halógeno, un grupo alcoxilo o un grupo amino. R² y R³ se refiere, cada uno independientemente, a hidrógeno, un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono y que contiene un sustituyente, tal como un grupo hidroxilo o un grupo alcoxilo. El grupo hidrocarburo puede incluir una estructura ramificada, una estructura alicíclica, tal como ciclohexilo, y una estructura de anillo aromático, tal como fenilo y naftilo. Los extremos de R² y R⁴ pueden unirse entre sí).

Ejemplos del compuesto de fósforo con restos fenólicos dentro de la misma molécula incluyen el ácido p-hidroxifenilfosfónico, p-hidroxifenilfosfonato de dimetilo, p-hidroxifenilfosfonato de dietilo, p-hidroxifenilfosfonato de difenilo, ácido bis(p-hidroxifenil)fosfínico, bis(p-hidroxifenil)fosfinato de metilo, bis(p-hidroxifenil)fosfinato de fenilo, ácido p-hidroxifenilfosfínico, p-hidroxifenilfosfinato de metilo, p-hidroxifenilfosfinato de fenilo, ácido p-hidroxifenilfosfínico, p-hidroxifenilfosfinato de metilo y p-hidroxifenilfosfinato de fenilo. Entre los ejemplos adicionales se incluyen compuestos de fósforo representados por la fórmula (3) siguiente.

[Fórmula química 3]



Fórmula (3)

En la fórmula (3), X_1 y X_2 representan, cada uno, hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o uno o más metales monovalentes o multivalentes.

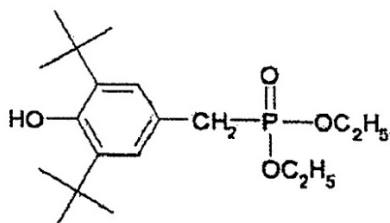
- 5 También está permitido que X_1 sea divalente o multivalente y que no haya X_2 . Además, también está permitido que se organicen aniones correspondientes al exceso de valencia de un metal respecto al compuesto de fósforo.

Como metal resultan preferidos Li, Na, K, Ca, Mg y Al.

Mediante la adición de dicho compuesto de fósforo con restos fenólicos en la misma molécula durante la polimerización de un poliéster, se mejora la actividad catalítica de un compuesto de aluminio y además se mejora la estabilidad térmica del poliéster polimerizado.

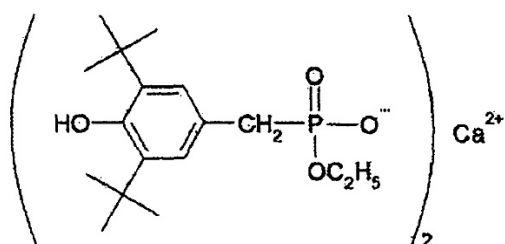
- 10 Entre los indicados anteriormente, un compuesto de fósforo preferible que debe utilizarse como catalizador de policondensación es por lo menos un compuesto de fósforo seleccionado de los compuestos representados por la fórmula química (4) o la fórmula química (5).

[Fórmula química 4]



Fórmula (4)

[Fórmula química 5]



Fórmula (5)

Irganox 1222 (fabricado por BASF Japan Ltd.) se comercializa como un compuesto representado por la fórmula química (4) anterior. Irganox 1425 (fabricado por BASF Japan Ltd.) se comercializa como un compuesto representado por la fórmula química (5) anterior.

- 20 La cantidad añadida del compuesto de fósforo preferiblemente es de 0,0001% a 0,1% en mol, más preferiblemente de 0,005% a 0,08% en mol, respecto al número de moles de todas las unidades constituyentes de los componentes ácido dicarboxílico que constituyen el poliéster. Si la cantidad añadida del compuesto de fósforo es inferior a 0,0001% en mol, podría no demostrarse un efecto de la adición. Por otra parte, si el compuesto de fósforo se añade en una cantidad que excede 0,1% en mol, la actividad catalítica como catalizador de polimerización de poliéster puede deteriorarse. La tendencia al deterioro varía dependiendo de la cantidad añadida de aluminio, y similar.

- 25 Mediante la utilización del compuesto de fósforo que tiene la estructura química específica anteriormente descrita, puede obtenerse un catalizador de policondensación que no causa problemas de deterioro de la estabilidad al calor, generación de partículas insolubles y similares y muestra un efecto catalítico suficiente incluso con una cantidad añadida pequeña de aluminio del componente que contiene metal. Mediante la utilización de un poliéster polimerizado con dicho catalizador de policondensación, se mejora la estabilidad al calor de una película de poliéster después del moldeo en estado fundido.
- 30

Aunque el compuesto de fósforo anteriormente descrito se utiliza en una cantidad añadida dentro del intervalo preferible anteriormente descrito en combinación con un catalizador convencional de policondensación de poliéster que contiene metal, tal como un compuesto de antimonio, un compuesto de titanio, un compuesto de estaño o un compuesto de germanio, no puede observarse un efecto de promoción de una reacción de polimerización en fundido.

- 5 Por otra parte, se permite en la presente invención utilizar juntos un catalizador de policondensación de poliéster que contiene metal, tal como un compuesto de antimonio, un compuesto de titanio, un compuesto de estaño y un compuesto de germanio, con el fin de mejorar adicionalmente la actividad catalítica con la condición de que el efecto de la presente invención no resulte deteriorado. En este caso, el compuesto de antimonio preferiblemente se utiliza en una cantidad inferior o igual a 30 ppm en términos de átomos de antimonio respecto a la masa del poliéster resultante. El compuesto de germanio se utiliza preferiblemente en una cantidad inferior o igual a 10 ppm en términos de átomos de germanio respecto a la masa del poliéster resultante. El compuesto de titanio se utiliza preferiblemente en una cantidad inferior o igual a 3 ppm en términos de átomos de titanio respecto a la masa del poliéster resultante. El compuesto de estaño se utiliza preferiblemente en una cantidad inferior o igual a 3 ppm en términos de átomos de estaño respecto a la masa del poliéster resultante. En vista del objetivo de la presente invención, resulta preferible no utilizar ningún catalizador de policondensación de poliéster que contiene metal, tal como compuestos de antimonio, un compuesto de titanio, un compuesto de estaño y un compuesto de germanio.

- 20 Por otra parte, se permite en la presente invención una pequeña cantidad de por lo menos un compuesto seleccionado de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y compuestos de los mismos que coexista como segundo componente que contiene metal además del compuesto de aluminio. La coexistencia del segundo componente que contiene metal resulta eficaz para potenciar la actividad catalítica además de producir la supresión de la formación de dietilenglicol y, por consiguiente, se obtiene un componente catalizador de elevada velocidad de reacción y resulta eficaz para mejorar la productividad.

- 25 Cuando se ha utilizado un compuesto de metal alcalino, la cantidad de partículas insolubles que resultan del mismo se incrementa, de manera que existe una tendencia a que la frecuencia con la que se cambia un filtro en una etapa de extrusión en fundido en la producción de película se incremente o a que los defectos en la película se incrementen.

En el caso de que se utilice un compuesto alcalinotérreo, un intento de obtener una actividad catalítica aplicable prácticamente conducirá al deterioro de la estabilidad térmica y de la estabilidad frente a la termooxidación del poliéster resultante, un coloramiento considerable por calentamiento y un incremento de la cantidad de partículas insolubles generada.

- 30 Por consiguiente, al añadir un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un compuesto de los mismos en combinación, la cantidad añadida de los mismos M (% en mol) preferiblemente es de 1×10^{-5} a 0,01% en mol respecto al número de moles de todas las unidades de ácido policarboxílico que constituyen el poliéster.

- 35 En la presente invención, debido a que la cantidad añadida de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo es pequeña incluso añadida en combinación, resulta posible incrementar la velocidad de reacción sin causar problemas tales como el deterioro de la estabilidad al calor, la generación de partículas insolubles y el coloramiento. Además, no se causan problemas tales como el deterioro de la resistencia a la hidrólisis.

El metal alcalino y el metal alcalinotérreo que constituyen el segundo componente que contiene metal que debe utilizarse preferiblemente además de aluminio o su compuesto preferiblemente son por lo menos uno seleccionado de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr y Ba y resulta más preferible utilizar un metal alcalino o su compuesto.

- 40 Cuando se utiliza un metal alcalino o su compuesto, resulta preferible especialmente Li, Na y K. Ejemplos de compuestos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos pueden incluir sales metálicas de ácido, alcóxidos tales como metóxido, etóxido, n-propóxido, isopropóxido, n-butóxido y tert-butóxido, compuestos quelatos, tales como acetilacetato e hidruros, óxidos e hidróxidos. Entre los ácidos que comprenden sales metálicas de ácido se incluyen ácidos carboxílicos alifáticos saturados, tales como el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico y el ácido oxálico; ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, tales como el ácido acrílico y el ácido metacrílico; ácidos carboxílicos aromáticos, tales como el ácido benzoico; ácidos carboxílicos que contienen halógeno, tales como el ácido tricloroacético; ácidos hidroxicarboxílicos, tales como el ácido láctico, el ácido cítrico y el ácido salicílico; ácidos inorgánicos, tales como el ácido carbónico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido fosfórico, el ácido fosfónico, el hidrogenocarbonato, el hidrogenofosfato, el hidrogenosulfuro, el ácido sulfuroso, el ácido tiosulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido clórico y el ácido brómico; ácidos sulfónicos orgánicos, tales como el ácido 1-propanosulfónico, el ácido 1-pentanosulfónico y el ácido naftalenosulfónico; y ácidos sulfúricos orgánicos, tales como el ácido laurilsulfónico.

- 55 Entre tales metales alcalinos, metales alcalinotérreos y compuestos de los mismos, resulta preferible la utilización de sales de ácido carboxílico alifático saturado de los metales alcalinos o metales alcalinotérreos, en particular las sales del ácido acético, en términos de su facilidad de manipulación y fácil disponibilidad.

La producción del poliéster según la presente invención puede llevarse a cabo mediante un método convencionalmente conocido. Por ejemplo, puede llevarse a cabo mediante un método de esterificación del ácido tereftálico con etilenglicol, llevando a cabo continuación la policondensación, o un método de reacción de

transesterificación de un éster de alquilo del ácido tereftálico, tal como tereftalato de dimetilo con etilenglicol, llevando a cabo a continuación la policondensación. El aparato de polimerización puede ser de un tipo lote o de un tipo continuo.

El catalizador según la presente invención tiene actividad catalítica no sólo en una reacción de policondensación sino también en una reacción de esterificación y en una reacción de transesterificación. Aunque habitualmente se lleva a cabo una reacción de transesterificación entre un éster de alquilo de un ácido dicarboxílico, tal como tereftalato de dimetilo y un glicol, tal como etilenglicol, en presencia de un catalizador de transesterificación, tal como cinc, el catalizador de la presente invención también puede utilizarse en lugar de dichos catalizadores. El catalizador de la presente invención presenta actividad catalítica no sólo en la polimerización en estado fundido sino también en la polimerización en fase sólida y en la polimerización en disolución.

El catalizador de polimerización del poliéster que debe utilizarse en la presente invención puede añadirse a un sistema de reacción en cualquier estadio de la reacción de polimerización. Por ejemplo, puede añadirse a un sistema de reacción en cualquier estadio anterior al inicio de la reacción de esterificación o de la reacción de transesterificación y durante las reacciones, inmediatamente antes del inicio de la reacción de policondensación o en cualquier estadio durante la reacción de policondensación. En particular, resulta preferible añadir el compuesto de aluminio y el compuesto de fósforo que deben utilizarse en la presente invención inmediatamente antes del inicio de la reacción de policondensación.

El poliéster según la presente invención se refiere a un producto compuesto de una, dos o más especies seleccionadas de ácidos policarboxílicos, incluyendo ácidos dicarboxílicos y sus derivados formadores de éster y una, dos o más especies seleccionadas de alcoholes polihídricos, incluyendo glicol, un producto de ácidos hidroxicarboxílicos y sus derivados formadores de éster o un producto compuesto de ésteres cíclicos.

Un poliéster preferible es un poliéster en el que el componente ácido principal es el ácido tereftálico, su derivado que puede formar éster, ácido naftaleno-dicarboxílico o su derivado que puede formar éster y el componente glicol principal es un alquilenglicol.

El poliéster en el que el componente ácido principal es el ácido tereftálico, su derivado que puede formar éster, el ácido naftaleno-dicarboxílico o su derivado que puede formar éster, es preferentemente un poliéster que contiene ácido tereftálico o su derivado que puede formar éster es preferentemente un poliéster que contiene ácido tereftálico o su derivado que puede formar éster y ácido naftaleno-dicarboxílico o su derivado que forma éster, en una cantidad superior o igual a 70% en mol, más preferentemente superior o igual a 80% en mol y todavía más preferentemente superior o igual a 90% en mol, en total respecto a la totalidad de los componentes ácidos.

El poliéster en el que el componente glicol principal es un alquilenglicol es preferentemente un poliéster que contiene un alquilenglicol en una cantidad superior o igual a 70% en mol, más preferentemente superior o igual a 80% en mol, y todavía más preferentemente superior o igual a 90% en mol, en total respecto a la totalidad de los componentes glicol.

Ejemplos del ácido dicarboxílico incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados ejemplificados por ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido hexadecanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclobutanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,5-norbornanodicarboxílico y ácido dimérico, o sus derivados formadores de éster; ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados ejemplificados por ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico, o sus derivados formadores de éster; y ácidos dicarboxílicos aromáticos, ejemplificados por ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 5-(metal alcalino)sulfoisoftálico, ácido difénico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 4,4'-bifenilsulfonadicarboxílico, ácido 4,4'-bifenil-éter-dicarboxílico, ácido 1,2-bis(fenoxi)etano-p,p'-dicarboxílico, ácido pamoico y ácido antracenodicarboxílico, o sus derivados formadores de éster.

Entre estos ácidos dicarboxílicos, resultan preferidos el ácido tereftálico, el ácido naftaleno-dicarboxílico o sus derivados formadores de éster.

Ejemplos del ácido naftaleno-dicarboxílico o su derivado que puede formar éster incluyen ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico o sus derivados formadores de éster.

Resultan particularmente preferibles el ácido tereftálico, el ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o sus derivados formadores de éster. Pueden utilizarse otros ácidos dicarboxílicos como componentes constituyentes según sea necesario.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos diferentes de dichos ácidos dicarboxílicos pueden incluir el ácido etanotricarboxílico, el ácido propanotricarboxílico, el ácido butanotetracarboxílico, el ácido piromelítico, el ácido trimelítico, el ácido trimésico, el ácido 3,4,3',4'-bifeniltetracarboxílico y sus derivados formadores de éster.

- Ejemplos del glicol incluyen glicoles alifáticos ejemplificados por alquilenglicoles, tales como el etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodietanol, 1,10-decametilenglicol y 1,12-dodecanodiol, polietilenglicol, politrimetilenglicol y politetrametilenglicol, y glicoles aromáticos ejemplificados por hidroquinona, 4,4'-dihidroxibisfenol, 1,4-bis(β -hidroxietoxi)benceno, 1,4-bis(β -hidroxietoxifenil)sulfona, bis(*p*-hidrofenil) éter, bis(*p*-hidroxifenil)sulfona, bis(*p*-hidroxifenil)metano, 1,2-bis(*p*-hidroxifenil)etano, bisfenol A, bisfenol C, 2,5-naftalenodiol y glicoles obtenidos mediante la adición de óxido de etileno a dichos glicoles.
- Entre estos glicoles, resultan preferibles los alquilenglicoles, y más preferibles, el etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. Los alquilenglicoles anteriormente mencionados pueden incluir un sustituyente y una estructura alicíclica en sus cadenas moleculares y pueden utilizarse simultáneamente dos o más especies de los mismos.
- Ejemplos de alcoholes polihídricos diferentes de estos glicoles son trimetilolmetano, trimetiloetano, trimetilopropano, pentaeritritol, glicerol y hexanotriol.
- Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos pueden incluir el ácido láctico, el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido hidroxiaacético, el ácido 3-hidroxibutírico, el ácido *p*-hidroxibenzoico, el ácido *p*-(2-hidroxietoxi)benzoico, el ácido 4-hidroxiciclohexanocarboxílico y sus derivados formadores de éster.
- Entre los ejemplos de los ésteres cíclicos pueden incluirse ϵ -caprolactona, β -propiolactona, β -metil- β -propiolactona, γ -valerolactona, glicólido y láctido.
- Son ejemplos de los derivados formadores de éster de los ácidos policarboxílicos y ácidos hidroxicarboxílicos, sus ésteres de alquilo y cloruros de ácido y anhídridos de ácido.
- Los poliésteres que deben utilizarse en la presente invención preferiblemente son el tereftalato de polietileno, el tereftalato de polipropileno, el poli(tereftalato de 1,4-ciclohexanodimetileno), el naftalato de polietileno, el naftalato de polibutileno, el naftalato de polipropileno y sus copolímeros, y entre ellos, resulta particularmente preferible el tereftalato de polietileno y sus copolímeros.
- La viscosidad intrínseca de la composición de poliéster maestra que debe utilizarse en la presente invención preferentemente es de 0,4 a 1,0 dl/g y más preferentemente de 0,5 a 0,75 dl/g. En la presente invención, debido a que la viscosidad intrínseca se mide utilizando una composición de poliéster que contiene partículas inorgánicas, se indica la viscosidad intrínseca de una composición de poliéster.
- Las partículas inorgánicas que deben añadirse a un poliéster maestro en la presente invención preferentemente tienen un diámetro medio de partícula de 0,5 a 3,0 μm , más preferentemente de 0,8 a 2,5 μm y se prefiere aún más de 2,0 a 2,5 μm . El caso en que el diámetro medio de partícula es inferior a 0,5 μm no resulta deseable debido a que se reducirá el efecto de provisión de propiedades de manipulación, tales como una propiedad de deslizamiento y una propiedad de corrimiento, mediante la formación de irregularidades sobre la superficie. Por otra parte, el caso en que el diámetro medio de partícula exceda de 3,0 μm no resulta deseable debido a que la calidad de la película puede deteriorarse por la formación de proyecciones gruesas.
- El diámetro medio de partícula utilizado en la presente memoria se determina a partir de la distribución de los tamaños de partícula medidos mediante un método de dispersión de luz láser utilizando agua o etilenglicol como medio.
- En la presente invención, la cantidad añadida de las partículas inorgánicas al poliéster maestro se encuentra comprendida en el intervalo de 1,0% a 2,0% en masa. La cantidad añadida de las partículas inorgánicas al poliéster maestro preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de 1,2% a 1,8% en masa. El caso en que la cantidad añadida sea inferior a 1,0% en masa no resulta deseable debido a que se incrementará la formación de partículas gruesas por la aglomeración de las partículas inorgánicas después de la dilución de la mezcla. El caso en que la cantidad añadida exceda 2,0% en masa no resulta deseable debido a que el efecto de prevención de las partículas gruesas resulta insuficiente y la generación de partículas insolubles durante la producción de una película se convertirá en un problema.
- Pueden utilizarse a modo de las partículas inorgánicas que deben utilizarse en la presente invención, partículas realizadas en un óxido, un carbonato, un silicato, un sulfato o un aluminato de metal, tal como titanio, aluminio, silicio, calcio, magnesio y bario.
- Entre los ejemplos específicos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, las partículas de dióxido de titanio, de alúmina, de aluminosilicato, de dióxido de silicio, de óxido de calcio, de carbonato de calcio, de sulfato de bario y similares, así como el talco, la mica, la caolinita y la zeolita de origen natural.
- Más preferentemente, con el fin de evitar la aglomeración, dichas partículas inorgánicas se mezclan en suspensión con un glicol, seguidamente se mejora su eficiencia de dispersión mediante dispersión mecánica con un dispositivo

de dispersión de tipo agitación del medio, tal como un molino de arena, un molino Attritor y ondas supersónicas y la adición de un compuesto de metal alcalino, un compuesto de amonio y un compuesto de fósforo, y después se añaden. El momento de adición de las partículas inorgánicas no se encuentra particularmente limitado.

En la composición de poliéster maestra de la presente invención, puede incluirse uno, dos o más aditivos, tales como partículas inertes, tales como partículas de polímero resistentes al calor y partículas de polímero entrecruzado, un blanqueador fluorescente, un inhibidor de luz ultravioleta, un pigmento absorbedor de infrarrojos, un estabilizador frente al calor, un tensioactivo y un antioxidante, además de las partículas inorgánicas según el objetivo de utilización. Entre los ejemplos utilizables como el antioxidante se incluyen antioxidantes de amina aromática y antioxidantes de fenol y entre los ejemplos utilizables como el estabilizador se incluyen estabilizadores que contienen fósforo, tales como ácido fosfórico y ésteres de ácido fosfórico, estabilizadores que contienen azufre y estabilizadores de amina.

Dichos aditivos diferentes de las partículas inorgánicas pueden añadirse a la composición de poliéster maestra preferentemente en una proporción inferior o igual a 10% en masa en total, más preferentemente en una proporción inferior o igual a 5% en masa. En otras palabras, el poliéster y la partícula inorgánica preferentemente ocupa 90% en masa o superior, más preferentemente 95% en masa o superior en total de la composición de poliéster maestra de la presente invención.

[Resina de poliéster libre de partículas inorgánicas]

El poliéster de la composición de poliéster maestra anteriormente indicada puede utilizarse sin modificación excepto en que no contenga partículas inorgánicas para la resina de poliéster libre de partículas inorgánicas según la presente invención.

Aunque el catalizador de policondensación no se encuentra limitado al catalizador de policondensación anteriormente indicado que contiene un compuesto de aluminio y un compuesto de fósforo, el catalizador de policondensación anteriormente indicado que debe utilizarse para la composición de poliéster maestra preferible desde el punto de vista del respeto al medio ambiente.

La viscosidad intrínseca de la resina de poliéster preferentemente es de 0,4 a 1,0 dl/g, más preferentemente de 0,5 a 0,75 dl/g.

[Composición de poliéster para película]

La composición de poliéster para una película de la presente invención es un producto preparado mediante la mezcla de la composición de poliéster maestra anteriormente indicada y la resina de poliéster libre de partículas inorgánicas anteriormente indicada en una proporción en masa de 1: 15 a 35. En otras palabras, es un producto preparado mediante la dilución de la composición de poliéster maestra con 15 a 35 veces la masa de la resina de poliéster libre de partículas inorgánicas. La proporción en masa de la composición de poliéster maestra a la resina de poliéster libre de partículas inorgánicas preferentemente es de 1: 18 a 32.

El método para medir el número de partículas gruesas formado mediante aglomeración de las partículas inorgánicas en la composición de poliéster para una película de la presente invención se describe posteriormente.

La medición del número de partículas gruesas en la composición de poliéster para una película de la presente invención utiliza un método de medición del tamaño y número de partículas mediante análisis de imágenes a partir de una imagen de las partículas en un polímero observado utilizando un microscopio óptico de contraste de fase. Debido a que un microscopio óptico de contraste de fase puede convertir un ligero retardo (contraste de fase) de la longitud de onda de la luz que penetra en los objetos que difieren en índice de refracción en una diferencia de contraste en blanco y negro utilizando la difracción y refracción de la luz, el microscopio óptico de contraste de fase resulta adecuado para la observación de partículas inorgánicas de apariencia incolora y transparente en un polímero mediante la observación microscópica habitual. Se captura la imagen observada como datos electrónicos en un analizador de imágenes y puede medir un diámetro de partícula (diámetro de círculo de superficie equivalente) y el número de partículas.

Durante la observación de partículas gruesas con un microscopio de contraste de fase, debido a que la superficie del campo visual y la profundidad de campo se determinan según la magnificación y la apertura de la lente que debe utilizarse, la variación de dichos factores conducirá a la generación de un hueco entre los resultados medidos. En algunos casos de muestra en la que el contenido de partículas inorgánicas es elevado y la transmisión de la luz es baja, la imagen resultante es oscura y no puede llevarse a cabo una observación suficiente con una lente de alta magnificación. El grosor de una muestra que debe observarse necesita ser suficientemente grande respecto a la profundidad de campo de un lente objetivo. Con el fin de satisfacer dichas condiciones, la observación se lleva a cabo en la presente invención mediante la utilización de una lente objetivo de contraste de fase de un microscopio de contraste de fase con una magnificación de 10 y una apertura de 0,5.

La medición con un analizador de imágenes se lleva a cabo en los siguientes procedimientos:

- (1) Una imagen obtenida se convierte en señales electrónicas.

Los datos de imagen convertidos son de una imagen monocroma y el contraste de la imagen está constituido de 256 gradaciones de 0 (negro oscuro) a 255 (blanco puro).

5 (2) Se lleva a cabo un procesamiento de binarización para definir claramente una línea de límite entre el objeto de la imagen (es decir, las partículas inorgánicas gruesas) y el fondo (es decir, el polímero) con el fin de obtener una imagen binarizada en la que las partículas son negras y el fondo es blanco.

(3) A partir del número de puntos que constituyen la imagen, se calcula el diámetro (diámetro del círculo de superficie equivalente) y el número de partículas.

Los resultados obtenidos son datos determinados mediante la reducción a una superficie unitaria que depende de la escala reducida de la imagen real y la división del número de partículas para cada diámetro de partícula.

10 La medición se lleva a cabo habitualmente en 20 a 40 campos visuales y los resultados medidos se utilizan para el cálculo por cada 1 mm² de superficie de campo visual.

Durante la observación y las mediciones, resulta preferente ajustar apropiadamente el sombreado y la resolución de una imagen con una muestra estándar de diámetro de partícula y número de partículas conocidos y el umbral que debe utilizarse en la binarización.

15 Es un factor importante para la composición de poliéster para una película de la presente invención que al mezclar una composición de poliéster maestra y una resina de poliéster libre de partículas inorgánicas para que el contenido de partículas inorgánicas sea de 0,06% en masa y después se extruye el fundido para formar limaduras, el número de partículas gruesas de 10 µm o superior medido mediante el método anteriormente indicado es superior o igual a 100 por cada 1 mm². En el caso de que el número de partículas gruesas exceda de 100, se convierten en partículas insolubles sobre la superficie de una película, perjudicando la apariencia o la calidad de la película y, además, la presión de retorno del filtro se incrementa o el filtro se obstruye en una etapa de fusión durante la producción de un polímero o de una película, de manera que no puede conseguirse una producción estable a largo plazo.

20 Con el fin de proporcionar propiedades suficientes de deslizamiento y de manipulación de procesamiento a una película y permitir que la película presente una buena apariencia o calidad y una productividad estable satisfactoria, el número de partículas gruesas de la composición de poliéster para una película de la presente invención preferentemente es de 10 a 100 partículas/mm².

30 Debido a que un compuesto de aluminio presenta un efecto de aglomeración de las partículas inorgánicas, en el caso de que se incremente el contenido de partículas inorgánicas en un poliéster, se incrementarán las partículas insolubles aglomeradas y se incrementará el número de partículas gruesas. En el caso de que se añada un compuesto de fósforo, el compuesto de aluminio interactúa con el compuesto de fósforo, incrementando la afinidad entre las cadenas moleculares de un producto de reacción intermediario del poliéster y las partículas inorgánicas, de manera que se vuelve menos probable la aglomeración de las partículas inorgánicas.

35 En el caso de que se incremente la concentración de las partículas inorgánicas, se potencia el efecto de mejora de la afinidad entre las cadenas moleculares del producto de reacción intermediario del poliéster y las partículas inorgánicas y, en consecuencia, puede reducirse el número de partículas insolubles aglomeradas en un poliéster y puede reducirse el número de partículas gruesas. Mediante la mezcla y dilución, la composición de poliéster maestra con una resina de poliéster libre de partículas inorgánicas, puede reducirse en mayor medida el número de partículas gruesas.

40 A partir de lo anterior se ha llevado a cabo la presente invención, al encontrar el hecho de que mediante la producción previa de una composición de poliéster maestra que contiene partículas inorgánicas a alta concentración y la mezcla de la misma con una resina de poliéster libre de partículas inorgánicas, se produce un efecto de reducción del número de partículas inorgánicas insolubles aglomeradas que se convertirían en defectos al formar una película.

45 A continuación, se describe un ejemplo del método para producir una película utilizando la composición de poliéster para una película de la presente invención. El método para producir una película de poliéster no se limita a lo siguiente. La composición de poliéster anteriormente descrita para una película se extruye en fundido y se conforma en una forma de tipo laminar sobre un rodillo giratorio refrigerante a través de una matriz en T para producir una lámina no estirada. En este caso, la tecnología descrita en la solicitud publicada de patente japonesa (JP-B) n° 6-39521 y n° 6-45175 puede utilizarse para hacer posible la formación de película a alta velocidad. Además, puede formarse una película laminada mediante un método de coextrusión utilizando una pluralidad de extrusores, asignando diversas funciones a una capa nuclear y a una capa cortical.

50 Puede obtenerse una película de poliéster orientada estirando un poliéster a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea e inferior a la temperatura de cristalización, de 1,1 a 6 veces en por lo menos la dirección uniaxial mediante la utilización de un método convencional.

55 Por ejemplo, en el caso de producir una película de poliéster orientada biaxialmente, pueden utilizarse los métodos siguientes: es decir, un método de estirado biaxial sucesivo para llevar a cabo el estirado uniaxial en la dirección vertical o transversal y el estirado sucesivo en la dirección rectangular; un método de estirado biaxial simultáneo para

llevar a cabo el estirado simultáneamente en las direcciones vertical y transversal; un método de utilización de un motor lineal como método motriz al llevar a cabo el estirado biaxial simultáneo y un método de estirado multietapa que implica estirar varias veces en una dirección, tal como un método de estirado transversal-vertical-vertical, un método de estirado vertical-transversal-vertical y un método de estirado vertical-vertical-transversal.

- 5 Al completar el estirado, para suprimir la relación de contracción térmica de la película, resulta preferible llevar a cabo el tratamiento de fijación térmica a una temperatura entre (punto de fusión -50°C) y una temperatura inferior al punto de fusión durante 30 segundos, más preferentemente durante 10 segundos, para un tratamiento de recocido vertical de 0,5% a 10% y un tratamiento de recocido transversal.

- 10 El grosor de la película de poliéster orientada resultante preferentemente es de 1 a 1.000 µm, más preferentemente de 5 a 500 µm y todavía más preferentemente de 10 a 200 µm. En el caso de que sea más delgada que 1 µm, la película carece de rigidez y resulta difícil de manipular. En el caso de que sea más gruesa que 1.000 µm, la película es tan dura que la manipulación resulta difícil.

- 15 Para proporcionar diversos tipos de funciones, tales como la adhesión, la propiedad de liberado de la matriz, la propiedad antielectrostática, la absorción de rayos infrarrojos, la propiedad antibacteriana y la resistencia al arañado, la superficie de la película de poliéster orientada puede recubrirse con una resina de polímero mediante un método de recubrimiento. Además, puede formarse una película de poliéster altamente transparente deslizante mediante la inclusión de partículas inorgánicas y/o orgánicas únicamente en la capa de recubrimiento.

- 20 Además, pueden proporcionarse diversas funciones de barrera contra oxígeno, agua y oligómeros mediante la formación de una capa de depósito de vapor inorgánica o puede proporcionarse conductividad mediante la formación de una capa conductora mediante un método de pulverización iónica o similar.

Ejemplos

La presente invención se describe en mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos, posteriormente, aunque la invención no se encuentra limitada a los ejemplos. Los métodos de evaluación utilizados en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se describen posteriormente.

- 25 A pesar de la expresión simple «poliéster» en la descripción a continuación, los materiales reales son «composiciones de poliéster», conteniendo cada una un componente catalizador y partículas inorgánicas.

[Método de evaluación]

(1) Viscosidad intrínseca (VI) del poliéster

- 30 Se disolvió un poliéster utilizando un disolvente mixto 6/4 (proporción de pesos) de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano y se midió a una temperatura de 30°C.

(2) Diámetro medio de partícula de las partículas inorgánicas

- 35 Utilizando un analizador de la distribución de tamaños de partícula de un sistema de dispersión de luz láser (fabricado por Leeds & Northrup, Microtrac HRA modelo 9320-X100), se diluyó una suspensión de partículas inorgánicas en etilenglicol con agua y se llevaron a cabo las mediciones sustancialmente en un sistema acuoso. El diámetro en el 50% acumulado de volumen de las mediciones se consideró el diámetro medio de partícula.

(3) Número de partículas gruesas en el poliéster

(Método para medir partículas gruesas de IMA)

- 40 Se prepararon chips de una composición de poliéster para una película compuesta de una composición de poliéster maestra y una resina de poliéster libre de partículas inorgánicas. Uno de los chips se interpuso entre dos cubreobjetos de vidrio (cubreobjetos MATSUNAMI de vidrio, 25 mm × 25 mm, de 0,2 mm de grosor), se calentó y se fundió sobre una placa calentadora a aproximadamente 300°C, se prensó hasta un grosor de 0,8 a 0,9 mm e inmediatamente después se enfrió rápidamente para formar una muestra para la observación. Utilizando un microscopio de contraste de fases (fabricado por Nikon Corporation) y un lente objetivo (fabricada por Nikon Corporation, magnificación de 10, apertura de 0,5), se observó la parte central del grosor de la muestra. Se capturó una imagen en un analizador de imágenes (fabricado por Nireco Corporation, Luzex-FS) mediante una cámara CCD y se analizó para medir el número de partículas de 10 µm o mayores. Se llevó a cabo la misma medición 20 veces, modificando simultáneamente el campo visual y se determinó el número total de partículas. A continuación, se calculó el número de partículas de 10 µm o mayores por cada 1 mm² de superficie de campo visual y se consideró que el número calculado era el número de partículas gruesas.

50

(4) Valoración de la coloración del poliéster

Se midió la diferencia de color (L, a, b) de un chip de poliéster utilizando un medidor de diferencia de color (fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., Ltd., ZE-2000). Se midió la diferencia de color de un poliéster libre de partículas inorgánicas como resina comparativa y después se calculó una diferencia (Δb) entre los valores de b.

5 (5) Valoración de las partículas insolubles de la película

Una lámina cortada en un trozo de 200 mm x 300 mm a partir de una película se irradió con luz de una lámpara fluorescente desde la cara posterior y se observó visualmente el número de puntos brillantes como número de partículas insolubles. Se calculó el número total de partículas insolubles de 10 láminas y se realizó la valoración a partir de los siguientes criterios.

10 ○: el número de partículas insolubles es inferior o igual a 100

Δ : el número de partículas insolubles de 101 a 500

×: el número de partículas insolubles es superior o igual a 501

(6) Resistencia a la hidrólisis de la película

15 Como evaluación de la resistencia a la hidrólisis, se llevó a cabo un ensayo de estrés altamente acelerado por temperatura y humedad (HAST, por sus siglas en inglés) estandarizado según la norma n° JIS-60068-2-66. El instrumento utilizado era EHS-221, fabricado por ESPEC CORP. El ensayo se llevó a cabo bajo condiciones que incluían 105°C, 100% de HR y 0,03 MPa.

20 Se cortó una película en un trozo de 70 mm x 190 mm y las películas cortadas se instalaron utilizando un soporte de fijación. Se instalaron las películas respectivas a intervalos suficientemente prolongados para evitar que entrasen en contacto entre sí. El tratamiento se llevó a cabo durante 200 horas y 300 horas bajo condiciones que incluían 105°C, 100% de HR y 0,03 MPa. Se midieron las elongaciones en el momento de la rotura antes y después del tratamiento de acuerdo con la norma n° JIS-C-2318-197 5.3.31 (resistencia a la tracción y porcentaje de elongación) y se calculó una tasa de retención de la elongación de ruptura según la siguiente fórmula.

25
$$\text{Tasa de retención de elongación en la rotura (\%)} = \left[\frac{\text{(Elongación en la rotura tras el tratamiento (MPa))}}{\text{(elongación en la rotura tras el tratamiento (MPa))}} \right] \times 100$$

Se realizó la valoración de acuerdo con los siguientes criterios.

○: la retención de la elongación de ruptura es superior o igual a 80%

Δ : la retención de la elongación de ruptura es superior o igual a 60% pero inferior a 80%

30 ×: la retención de la elongación de ruptura es inferior a 60%

(Ejemplo 1)**(1) Preparación de solución de catalizador de policondensación****(Preparación de solución acuosa de compuesto de aluminio)**

35 Tras añadir 5,0 l de agua pura a un matraz dotado de un condensador a temperatura ambiente y presión atmosférica, agitación a 200 rpm, se añadieron 200 g de acetato de aluminio básico en forma de suspensión en agua pura. Además, se añadió agua pura para ajustar el total a 10,0 l y la solución se agitó a temperatura ambiente y presión atmosférica durante 12 horas. Después, se modificó la temperatura configurada para la camisa a 100,5°C para el calentamiento y la mezcla se agitó bajo reflujo durante 3 horas contadas desde el momento en que la temperatura interna había excedido 95°C. A continuación, se detuvo la agitación e inmediatamente se enfrió la solución hasta la temperatura ambiente, obteniendo una solución acuosa.

(Preparación de solución mezclada en etilenglicol de compuesto de aluminio)

45 Tras mezclar la solución acuosa de compuesto de aluminio obtenida en el método anteriormente mencionado con etilenglicol en el mismo volumen y agitarse durante 30 minutos a temperatura ambiente, se controló la temperatura interna a 80 a 90°C y la presión se redujo gradualmente a 2,7 kPa y mientras se agitaba el sistema resultante durante varias horas, se eliminó el agua del sistema, obteniendo solución de etilenglicol que contenía 20 g/l de compuesto de aluminio.

(Preparación de solución en etilenglicol de compuesto de fósforo)

- Tras añadir 2,0 l de etilenglicol a un matraz dotado de un tubo de introducción de nitrógeno y un tubo de reflujo a temperatura ambiente y presión atmosférica, se añadieron 200 g de Irganox 1222 (fabricado por BASF Japan Ltd.) como compuesto de fósforo mientras se agitaba a 200 rpm en una atmósfera de nitrógeno. Además, se añadieron
 5 adicionalmente 2,0 l de etilenglicol, se modificó la temperatura configurada para la camisa a 196°C para el calentamiento y tras un momento, la temperatura interna alcanzó 185°C o más, la mezcla se agitó bajo reflujo durante 60 minutos. A continuación, se detuvo el calentamiento e inmediatamente se separó la solución de la fuente de calor y se mantuvo bajo la atmósfera de nitrógeno, la solución se enfrió a 120°C o menos en 30 minutos.

(2) Preparación de suspensión de etilenglicol que contiene partículas inorgánicas

- 10 Un recipiente de dispersión dotada de un homogeneizador se cargó con 5 l de etilenglicol y 600 g de partículas de sílice con un diámetro medio de partícula de 2,4 µm (fabricado por FUJI SILYSIA CHEMICAL, LTD., Sylisia 310) a modo de partículas inorgánicas, que se agitaron y se dispersaron a 8.000 rpm durante 2 horas para formar una suspensión de 120 g/l.

(3) Método para producir una composición de poliéster maestra

- 15 Un autoclave de acero inoxidable dotado de un agitador, una columna de destilación y un regulador de presión se cargó con 2.594 partes de ácido tereftálico, 1.938 partes de etilenglicol y la suspensión de etilenglicol de partículas de sílice preparada mediante el método anteriormente descrito de manera que la cantidad de moléculas de SiO₂ fuese de 1,2% en masa respecto a la masa de una composición de poliéster resultante y se añadieron adicionalmente 11 partes de trietilamina. A continuación, la mezcla se sometió a una reacción de esterificación durante 2 horas, mientras
 20 que el agua formada por esterificación se eliminó sucesivamente a 240°C a una presión efectiva de 3,5 MPa.

- Seguidamente, la solución de etilenglicol del compuesto de aluminio y la solución de etilenglicol del compuesto de fósforo, preparadas ambas mediante los métodos anteriormente descritos se añadieron de manera que las cantidades de átomos de aluminio y de átomos de fósforo fuesen de 0,021% en mol y 0,037% en mol, respectivamente, respecto al componente ácido en el poliéster. La temperatura del sistema se elevó a 280°C durante 1 hora y la presión del
 25 sistema se redujo lentamente a 150 Pa durante dicho periodo. Bajo esta condición, se llevó a cabo una reacción de policondensación durante 1 hora, de manera que se obtuvo una composición de poliéster maestra (A). La viscosidad intrínseca de la composición de poliéster maestra resultante (A) era de 0,59 dl/g.

(4) Método para producir resina de poliéster libre de partículas inorgánicas

- 30 Un autoclave de acero inoxidable dotado de un agitador, una columna de destilación y un regulador de presión se cargó con 2.594 partes de ácido tereftálico y 1.938 partes de etilenglicol y se añadieron adicionalmente 11 partes de trietilamina. A continuación, la mezcla se sometió a una reacción de esterificación durante 2 horas, mientras que el agua formada por esterificación se eliminó sucesivamente a 240°C a una presión efectiva de 3,5 MPa.

- Seguidamente, la solución de etilenglicol del compuesto de aluminio y la solución de etilenglicol del compuesto de fósforo, preparadas ambas mediante los métodos anteriormente descritos se añadieron de manera que las cantidades de átomos de aluminio y de átomos de fósforo fuesen de 0,014% en mol y 0,025% en mol, respectivamente, respecto al componente ácido en el poliéster. La temperatura del sistema se elevó a 280°C durante 1 hora y la presión del
 35 sistema se redujo lentamente a 150 Pa durante dicho periodo. Bajo esta condición, se llevó a cabo una reacción de policondensación durante 1 hora, de manera que se obtuvo un poliéster (X) libre de partículas inorgánicas. La viscosidad intrínseca de la resina de poliéster resultante (X) libre de partículas inorgánicas era de 0,61 dl/g.

(5) Producción de película de poliéster

- Se mezclaron pellets de la composición de poliéster maestra producida anteriormente y pellets de la resina de poliéster (X) libre de partículas inorgánicas, en una proporción másica de 1: 19, seguido del secado al vacío a 135°C durante 10 horas. Seguidamente, la mezcla se dosificó y alimentó a un extrusor de doble husillo, se extruyó en fundido en forma de una lámina a 280°C y se enfrió rápidamente y se solidificó sobre un rodillo metálico la temperatura superficial
 45 del cual se mantenía a 20°C de manera que se obtuvo una película fundida de 1.400 µm de grosor.

- Seguidamente, la película fundida se calentó a 100°C con un rodillo caliente y un calentador por infrarrojos y después se estiró 3,5 veces en la dirección longitudinal con un grupo de rodillos que diferían en velocidad periférica, obteniendo una película orientada uniaxialmente. A continuación, la película resultante se estiró 4,0 veces en la dirección transversal a 120°C con una máquina de estiramiento tipo 'tenter', calentada a 260°C durante 0,5 segundos con un
 50 calentador por infrarrojos, fijando la anchura de la película y se sometió además a un tratamiento de relajación de 3% a 200°C durante 23 segundos de manera que se obtuvo una película de poliéster orientada biaxialmente de 100 µm de grosor. Las propiedades de la película resultante se proporcionan en la Tabla 1.

(Ejemplo 2)

Se obtuvo una composición de poliéster maestra (B) con una viscosidad intrínseca de 0,58 dl/g con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que en el método de polimerización del Ejemplo 1, la cantidad de la suspensión en etilenglicol de las partículas de sílice se había ajustado a 1,8% en masa en términos de moléculas de SiO_2 respecto a la masa de la composición de poliéster resultante y las cantidades añadidas del compuesto de aluminio y del compuesto de fósforo se ajustaron a 0,028% en mol y 0,050% en mol en términos de átomos de aluminio y de átomos de fósforo, respectivamente, respecto al componente ácido en el poliéster. A continuación, se obtuvo una película de poliéster mediante la producción de una película mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que los pellets de la composición de poliéster maestra resultante (B) y los pellets de la resina de poliéster (X) libres de partículas inorgánicas se mezclaron en una relación másica de 1: 29. Las propiedades de la película resultante se proporcionan en la Tabla 1.

(Ejemplo comparativo 1)

Se obtuvo una composición de poliéster maestra (C) con una viscosidad intrínseca de 0,58 dl/g con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que en el método de polimerización del Ejemplo 1, se añadió una solución en etilenglicol de trióxido de antimonio en lugar de la solución en etilenglicol del compuesto de aluminio y la solución en etilenglicol del compuesto de fósforo, en una cantidad de 0,020% en mol en términos de metal antimonio respecto al componente ácido en el poliéster. Se obtuvo una película de poliéster mediante la producción de una película en el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizaron pellets de la composición de poliéster maestra resultante (C). Las propiedades de la película resultante se proporcionan en la Tabla 1.

(Ejemplo comparativo 2)

Se obtuvo una composición de poliéster maestra (D) con una viscosidad intrínseca de 0,58 dl/g con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que en el método de polimerización del Ejemplo 1, se añadió una solución en etilenglicol de acetato sódico en lugar de la solución en etilenglicol del compuesto de fósforo, en una cantidad de 0,017% en mol en términos de metal sodio respecto al componente ácido en el poliéster. Se obtuvo una película de poliéster mediante la producción de una película en el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizaron pellets de la composición de poliéster maestra resultante (D). Las propiedades de la película resultante se proporcionan en la Tabla 1.

(Ejemplo comparativo 3)

Se obtuvo una composición de poliéster maestra (E) con una viscosidad intrínseca de 0,61 dl/g con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que en el método de polimerización del Ejemplo 1, la cantidad de la suspensión en etilenglicol de partículas de sílice se ajustó a 0,06% en masa en términos de moléculas de SiO_2 respecto a la masa de la composición de poliéster resultante. Se obtuvo una película de poliéster mediante la producción de una película en el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizaron pellets de la composición de poliéster maestra resultante (E) en una cantidad de 100%. Las propiedades de la película resultante se proporcionan en la Tabla 1.

(Ejemplo comparativo 4)

Se obtuvo una composición de poliéster maestra (F) con una viscosidad intrínseca de 0,58 dl/g con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que en el método de polimerización del Ejemplo 1, la cantidad de la suspensión en etilenglicol de partículas de sílice se ajustó a 0,6% en masa en términos de moléculas de SiO_2 respecto a la masa de la composición de poliéster resultante. Se obtuvo una película de poliéster mediante la producción de una película mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que los pellets de la composición de poliéster maestra resultante (F) y los pellets de la resina de poliéster (X) libres de partículas inorgánicas se mezclaron en una relación másica de 1: 9. Las propiedades de la película resultante se proporcionan en la Tabla 1.

(Ejemplo comparativo 5)

Se obtuvo una composición de poliéster maestra (G) con una viscosidad intrínseca de 0,58 dl/g con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que en el método de polimerización del Ejemplo 1, la cantidad de la suspensión en etilenglicol de las partículas de sílice se había ajustado a 2,4% en masa en términos de moléculas de SiO_2 respecto a la masa de la composición de poliéster resultante y las cantidades añadidas del compuesto de aluminio y del compuesto de fósforo se ajustaron a 0,028% en mol y 0,050% en mol en términos de átomos de aluminio y de átomos de fósforo, respectivamente, respecto al componente ácido en el poliéster. A continuación, se obtuvo una película de poliéster mediante la producción de una película mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que los pellets de la composición de poliéster maestra resultante (G) y los pellets de la resina de poliéster (X) libres de partículas inorgánicas se mezclaron en una relación másica de 1: 39. Las propiedades de la película resultante se proporcionan en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Composición de poliéster maestra						Composición para una película	Evaluación de la película		
	Al (mole s/%)	P (mole s/%)	Sb (mole s/%)	Na (mole s/%)	SiO ₂ (% en masa)	VI (dl/g)	Número de partículas gruesas	Coloramiento (Δb)	Partículas insolubles	Resistencia a la hidrólisis
Ejemplo 1	0,021	0,037	-	-	1,2	0,59	72	0,9	○	○
Ejemplo 2	0,028	0,050	-	-	1,8	0,58	97	1,3	○	○
(Ejemplo comparativo 1)	-	-	0,020	-	1,2	0,58	581	3,6	×	×
Ejemplo comparativo 2	0,021	-	-	0,017	1,2	0,58	160	5,9	Δ :	Δ :
Ejemplo comparativo 3	0,021	0,037	-	-	0,06	0,61	155	1,2	Δ	○
Ejemplo comparativo 4	0,021	0,037	-	-	0,6	0,58	145	1,0	Δ	Δ
Ejemplo comparativo 5	0,028	0,050	-	-	2,4	0,58	397	1,5	×	○

Aplicabilidad industrial

- 5 La composición de poliéster maestra de la presente invención contiene componentes diferentes de compuestos de antimonio o compuestos de germanio como componentes principales y se produce utilizando un compuesto de aluminio excelente en actividad catalítica y la dispersabilidad de las partículas inorgánicas añadidas durante la producción de las mismas es buena. Por lo tanto, una película que utilice el poliéster maestro de la presente invención tiene el efecto de ser excelente en su propiedad de corrimiento, propiedad de desgaste y propiedades ópticas. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, puede utilizarse una película que utiliza la composición de poliéster maestra de la presente invención para una amplia diversidad de aplicaciones, p.ej., películas antiestáticas, películas fácilmente adhesivas, tarjetas, recipientes ciegos, usos agrícolas, materiales de construcción, materiales decorativos, papel de pared, películas OHP, impresión, impresión de inyección de tinta, grabación por transferencia de sublimación, grabación con impresoras láser, grabación electrofotográfica, grabación por transferencia térmica, pistas de soporte impreso, interruptores de membrana, películas absorbedoras de infrarrojo cercano para pantallas de plasma, películas electroconductoras transparentes para paneles táctiles o electroluminiscencia, películas enmascarantes, fabricación de placas fotográficas, películas radiográficas, películas de negativo fotográfico, películas de fase diferente, películas de polarización, protección de película polarizada (TAC, por sus siglas en inglés), películas protectoras y/o películas separadoras para la inspección de placas deflectoras y retardadores, películas de resina fotosensible, películas magnificadoras de campo visible, láminas de difusión, películas reflectantes, películas antirreflectantes, protección ultravioleta y cintas protectoras de circuito impreso.
- 10
- 15
- 20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliéster para una película, en donde la composición de poliéster comprende una composición de poliéster maestro que incluye 1,0% a 2,0% en masa de partículas inorgánicas con un diámetro medio de partícula de 0,5 a 3,0 μm y que se preparan utilizando un catalizador de policondensación que contiene un compuesto de aluminio y un compuesto de fósforo, y una resina de poliéster libre de partículas inorgánicas en una proporción en masa de 1: 15 a 35.
2. La composición de poliéster para una película según la reivindicación 1, en donde el compuesto de fósforo presenta restos fenólicos en la misma molécula del mismo.
3. La composición de poliéster para una película según la reivindicación 1 o 2, en donde las partículas inorgánicas son por lo menos un tipo de partícula inorgánica inerte seleccionada entre dióxido de titanio, alúmina, aluminosilicato, dióxido de silicio, óxido de calcio, carbonato de calcio, sulfato de bario, talco, mica, caolinita y zeolita.
4. Una composición de poliéster maestra para la utilización para la composición de poliéster para una película según la reivindicación 1, en donde la composición de poliéster maestro comprende 1,0% a 2,0% en masa de partículas inorgánicas con un diámetro medio de partícula de 0,5 a 3,0 μm y que ha sido preparada utilizando un compuesto de aluminio y un compuesto de fósforo.
5. La composición de poliéster maestra según la reivindicación 4, en donde el compuesto de fósforo presenta restos fenólicos en la misma molécula del mismo.
6. La composición de poliéster maestra según la reivindicación 4 o 5, en donde las partículas inorgánicas son por lo menos un tipo de partícula inorgánica inerte seleccionada entre dióxido de titanio, alúmina, aluminosilicato, dióxido de silicio, óxido de calcio, carbonato de calcio, sulfato de bario, talco, mica, caolinita y zeolita.
7. Una película de poliéster producida utilizando la composición de poliéster para una película según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.