

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 049**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
C08G 83/00 (2006.01)
C08G 65/331 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2015 PCT/JP2015/073340**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16031664**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2015 E 15835800 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3187540**

54 Título: **Composición de resina de poliéster y moldeo**

30 Prioridad:

25.08.2014 JP 2014170629

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

07.08.2019

73 Titular/es:

SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD. (50.0%)
346-1, Miyanishi Harima-cho
Kako-gun, Hyogo 675-0145, JP y
ADVANCED SOFTMATERIALS INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

NISHIOKA KIYOSHI;
KODA TOKUSHI y
HASHIMOTO NAOYUKI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 722 049 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 resina de poliéster y moldeo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina de poliéster. La presente invención se refiere también a un artículo moldeado que incluye la composición de resina de poliéster.

10 **Antecedentes en la técnica**

En los últimos años cada vez es mayor la demanda global para una reducción de los residuos de plástico. El estudio del uso de plásticos degradables, especialmente plásticos biodegradables, está muy extendido como un medio para satisfacer dicha demanda. Entre los ejemplos conocidos de plásticos biodegradables típicos se incluyen resinas de poliéster, como ácido poliglicólico derivado del petróleo, ácido poliláctico preparado mediante el uso de almidón como materia prima, poliésteres alifáticos preparados mediante el uso de dioles derivados de biomasa y ácidos dicarboxílicos como materias primas y poliésteres alifáticos producidos por microorganismos y policarbonatos alifáticos. Estas resinas se metabolizan microbianamente durante el compostaje de las mismas para su descomposición finalmente en dióxido de carbono y agua. En particular, las resinas de poliéster biodegradables son actualmente relativamente económicas gracias a la expansión de la producción y la mejora de la tecnología de producción y, por tanto, se consideran para su uso en lugar de las resinas de uso general que apenas son biodegradables y es de esperar que se utilicen en varias aplicaciones. Dichas resinas de poliéster, sin embargo, resultan problemáticamente duras, aunque frágiles, como para tener una escasa resistencia al impacto, de manera que apenas se las utiliza solas en lugar de una resina de uso general.

Se puede impartir flexibilidad, elasticidad y resistencia al impacto a una resina de poliéster dura, por ejemplo, por adición de un plastificante de bajo peso molecular, tal como se describe en la bibliografía de patente 1, o mezclando un poliéster alifático blando como policaprolactona o succinato de polibutileno con la resina de poliéster dura, tal como se divulga en las bibliografías de patente 2 y 3. Sin embargo, el plastificante de bajo peso molecular divulgado en la bibliografía de patente 1 ha de añadirse en una gran cantidad para que ejerza un efecto suficiente. Siendo así, el plastificante puede filtrarse a la superficie con el tiempo, de manera que deteriora el aspecto o reduce las propiedades físicas. Los poliésteres alifáticos blandos divulgados en las bibliografías de patente 2 y 3 han de añadirse también en una gran cantidad para conseguir una flexibilidad suficiente, con el resultado de una reducción de las demás propiedades físicas de la resina de poliéster (p.ej., una disminución significativa del límite elástico, o similares).

La patente europea EP 3070142 A1 se refiere a una composición fotocromática que comprende (A) un polirotaxano que tiene una estructura molecular compuesta que está compuesta de una molécula axial y una pluralidad de moléculas cíclicas que forman un clatrato con la molécula axial y (B) un compuesto fotocromático. La patente japonesa JP 2014-084414 A se refiere a un polirotaxano injertado con polímero de bloque que contiene ácido poliláctico que comprende una molécula cíclica que forma clatrato con una molécula lineal en un estado en el que ésta y el grupo de bloque que tiene cada uno de los dos terminales de la molécula lineal se ensarta en una porción hueca para impedir el desalojamiento de la molécula cíclica, en donde la molécula cíclica posee cadenas de injerto que incluyen una primera cadena de injerto y una segunda cadena de injerto en este orden; la primera cadena de injerto es un polímero flexible, mientras que la segunda cadena de injerto es un ácido poliláctico. La patente estadounidense US 2012/0316278 A1 se refiere a un material que tiene un primer polirotaxano y un segundo polirotaxano, en donde el primer polirotaxano comprende primeros grupos de bloque que están dispuestos en ambos extremos de un primer pseudo-polirotaxano formado a partir de la apertura de una primera molécula circular que forma un clatrato al ensartarse con una primera molécula de cadena lineal de un modo tal que la primera molécula circular no se separa; el segundo polirotaxano comprende segundos grupos de bloque que están dispuestos en ambos extremos de un segundo pseudo-polirotaxano formado a partir de la apertura de una segunda molécula circular que forma un clatrato al ensartarse mediante una segunda molécula de cadena lineal de tal manera que la segunda molécula circular no se separa; dichos primero y segundo polirotaxanos se forman a partir de la reticulación de las moléculas circulares primera y segunda entre ambas; dicho material carece de disolvente; y el material tiene una constante dieléctrica a 1 kHz de al menos 6,0.

Lista de citas**Bibliografía de patentes**

Bibliografía de patente 1: JP 2003-292474 A
 Bibliografía de patente 2: JP 2001-026658 A
 Bibliografía de patente 3: JP 2001-064379 A

Sumario de la invención

Problema técnico

5 La presente invención está dirigida a proporcionar una composición de resina de poliéster con la que se puede producir un artículo moldeado que tiene una excelente elasticidad. La presente invención está dirigida asimismo a proporcionar un artículo moldeado que incluye la composición de resina de poliéster.

Solución al problema

10 La presente invención se refiere a una composición de resina de poliéster que incluye: una resina de poliéster; y un polirotaxano que tiene una molécula cíclica, una molécula lineal que pasa a través de una cavidad de la molécula cíclica por ensartado y grupos de protección terminal que protegen ambos extremos de la molécula lineal, en donde la resina de poliéster es poliéster de ácido α -hidroxicarboxílico, se introduce una cadena de policaprolactona en la molécula cíclica y la cadena de policaprolactona tiene un grupo carboxilo como sustituyente en su terminal.

15 A continuación, se describe la presente invención de forma específica.

20 Los autores de la presente invención han observado que el uso de una resina de poliéster y un polirotaxano en combinación pueden proporcionar un artículo moldeado excelente en cuanto a su elasticidad sin reducir otras propiedades físicas, según lo cual han completado la presente invención.

La composición de resina de poliéster de la presente invención contiene una resina de poliéster.

25 La resina de poliéster es un poliéster(es) de ácido α -hidroxicarboxílico (p.ej., ácido poliláctico, ácido poliglicólico). Por lo que respecta a la compatibilidad con polirotaxano, la composición contiene poliéster(es) de ácido α -hidroxicarboxílico. Por lo que respecta a biodegradabilidad, la composición más preferentemente contiene una resina de ácido poliláctico y/o una resina de ácido poliglicólico. En el caso de que se requiera transparencia, la composición contiene preferentemente una resina de ácido poliláctico.

30 Estas resinas de poliéster se pueden utilizar en solitario o combinando dos o más de ellas, o en forma de copolímero.

35 La expresión "resina de ácido poliláctico" se refiere a un polímero que tiene un segmento derivado de ácido láctico. La resina de ácido poliláctico puede contener otro(s) segmento(s) derivado(s) de componente(es) de copolimerización distintos al ácido láctico, siempre y cuando no se perjudique el objetivo de la presente invención. De manera similar, la expresión "resina de ácido poliglicólico" se refiere a un polímero que tiene un segmento derivado de ácido glicólico. La resina de ácido poliglicólico puede contener otro(s) segmento(s) derivados del (los) componente(s) de copolimerización distintos a ácido glicólico, siempre y cuando no se perjudique el objetivo de la presente invención.

Por lo que respecta a biodegradabilidad, la resina de poliéster tiene preferentemente una cadena principal que consiste solamente en una estructura alifática.

45 El límite inferior del peso molecular promedio en masa de la resina de poliéster es preferentemente 10.000 y el límite superior es preferentemente 1.000.000 por lo que respecta a la procesabilidad, si bien depende de la aplicación de la composición. El límite inferior del peso molecular promedio en masa de la resina de poliéster es más preferentemente 20.000 y el límite superior es más preferentemente 300.000.

50 El peso molecular promedio en masa tal como se emplea en el presente documento es un valor equivalente de poliestireno calculado sobre la base de la medición por GPC, a no ser que se especifique lo contrario. Una columna utilizada para determinar el peso molecular promedio en masa equivalente de poliestireno por GPC es por ejemplo TSKgel SuperHM-M (Tosoh Corporation).

55 La resina de poliéster puede ser cristalina, semi-cristalina o amorfa. En cualquier caso, se puede conseguir el mismo efecto.

60 Cuando la resina de poliéster es cristalina o semi-cristalina, el límite inferior del punto de fusión es preferentemente 60 °C y el límite superior de la misma es preferentemente 250 °C. El límite inferior es más preferentemente 100 °C y el límite superior es más preferentemente 200 °C.

65 Cuando la resina de poliéster es amorfa, el límite inferior de la temperatura de transición vítrea es preferentemente 40 °C y el límite superior de la misma es preferentemente 250 °C. El límite inferior es más preferentemente 50 °C y el límite superior es más preferentemente 200 °C.

El límite inferior del contenido de resina de poliéster de la composición total de resina de poliéster de la presente

invención es preferentemente 80 % en masa y el límite superior es preferentemente 99,9 % en masa. Con el contenido de la resina de poliéster dentro de este intervalo, el artículo moldeado resultante tiene una elasticidad suficientemente mejorada sin causar una disminución significativa del límite elástico. El límite inferior del contenido de la resina de poliéster es más preferentemente 90 % en masa y el límite superior es más preferentemente 99,5 % en masa.

La composición de resina de poliéster de la presente invención contiene un polirotaxano que tiene una molécula cíclica, una molécula lineal que pasa a través de la cavidad de la molécula cíclica por ensartado y grupos de protección terminal que protegen ambos extremos de la molécula lineal. Se introduce una cadena de policaprolactona en la molécula cíclica y la cadena de policaprolactona tiene un grupo carboxilo como sustituyente en su terminal.

La molécula cíclica no está limitada en particular, siempre y cuando incluya una molécula lineal que pasa a través de una cavidad de la molécula cíclica por ensartado y pueda desplazarse a lo largo de la molécula lineal.

Como método para incluir la molécula lineal en la molécula cíclica, puede emplearse un método convencionalmente conocido (p.ej., el método divulgado en la patente japonesa JP 2005-154675 A). El término "cíclico" en molécula cíclica, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere al estado de ser sustancialmente cíclico. Siempre y cuando la molécula pueda desplazarse a lo largo de la molécula lineal, la molécula cíclica no tiene por qué tener una estructura de anillo completamente cerrado y puede tener una estructura helicoidal, por ejemplo.

Entre los ejemplos de molécula cíclica se incluyen polímeros cíclicos, como poliéteres cíclicos, poliésteres cíclicos y poliéter aminas cíclicas, pillararenos, ciclófanos, porfirinas expandidas y ciclodextrinas.

Entre los ejemplos de polímeros cíclicos se incluyen ésteres de corona y derivados de los mismos, calixarenos y derivados de los mismos, ciclófanos y derivados de los mismos y criptandos y derivados de los mismos.

La molécula cíclica se selecciona apropiadamente dependiendo del tipo de molécula lineal que se utilice. Son preferentes ciclodextrinas como α -ciclodextrina, β -ciclodextrina y γ -ciclodextrina ya que son fácilmente asequibles y se pueden utilizar muchos tipos de grupos de protección terminal. Por ejemplo, tal como se describe más adelante, en el caso de seleccionar polietilén glicol como molécula lineal, es preferente α -ciclodextrina por lo que respecta a la estabilidad del complejo de inclusión que se obtiene.

En el caso de utilizar ciclodextrina como molécula cíclica, los grupos hidroxilo de la ciclodextrina están parcialmente modificados con un grupo de modificación que puede impartir compatibilidad con la resina de poliéster (en adelante, se hace referencia a él también como "grupo que imparte solubilidad").

El grupo que imparte solubilidad es una cadena de policaprolactona.

Se introduce la cadena de policaprolactona como cadena de poliéster desde el punto de vista de mejorar la compatibilidad del polirotaxano con la resina de poliéster. Dichos grupos que imparten solubilidad pueden introducirse en solitario o combinados con dos o más de los mismos. Cuando se introducen dos o más tipos de grupos que imparten solubilidad, por ejemplo, cuando se introduce una cadena de oxietileno y una cadena de poliéster, se modifica primero un grupo hidroxilo de la ciclodextrina con una cadena de oxietileno y se introduce una cadena de poliéster desde el grupo hidroxilo en un extremo de la cadena de oxietileno introducida. Específicamente, tras la adición de un grupo hidroxipropilo en un grupo hidroxilo presente en la propia ciclodextrina, se lleva a cabo una polimerización de apertura de anillo de ϵ -caprolactona a través de un grupo hidroxilo del grupo hidroxipropilo de manera que se introduce una cadena de policaprolactona.

En el caso de utilizar una ciclodextrina como molécula cíclica, el límite inferior de la tasa de introducción de los grupos que imparten solubilidad en relación con todos los grupos hidroxilo de la ciclodextrina es preferentemente 10 % en moles y el límite superior es preferentemente 90 % en moles por lo que respecta la compatibilidad con la resina de poliéster. El límite inferior es más preferentemente 30 % en moles y el límite superior es más preferentemente 70 % en moles.

En el caso de introducir una cadena de policaprolactona en la molécula cíclica, la cadena de policaprolactona tiene un sustituyente en su terminal (en adelante se hace referencia a él también como "sustituyente terminal") con el objetivo de mejorar aún más la compatibilidad del polirotaxano con la resina de poliéster.

El sustituyente terminal de la cadena de policaprolactona es un grupo carboxilo.

El límite inferior de la tasa de introducción del sustituyente terminal de la cadena de policaprolactona es preferentemente 50 % en moles y el límite superior es preferentemente 90 % en moles en relación con los grupos terminales enteros de la cadena de policaprolactona. El límite inferior es más preferentemente 70 % en moles.

Se puede introducir el sustituyente terminal en la cadena de policaprolactona haciendo reaccionar un grupo reactivo

(p.ej., un grupo hidroxilo terminal de una cadena de policaprolactona en una molécula cíclica antes de introducir el sustituyente) con un compuesto que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo reactivo y el sustituyente que se introduzca.

5 Entre los ejemplos de compuesto que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo reactivo y el sustituyente que se introduzca se incluyen: cuando se introduce un grupo carboxilo, anhídridos de ácido cíclicos (p.ej., anhídrido succínico, anhídrido metil succínico, anhídrido dodecenil succínico, anhídrido carónico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido 1,1-ciclohexano diacético, anhídrido diacetil tartárico, anhídrido glutárico, anhídrido 3,3-dimetil glutárico, anhídrido diglicólico, anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido himico, anhídrido cloréndico, anhídrido canfórico, anhídrido norbornadienodicarboxílico, anhídrido 1,8-naftálico, anhídrido isatónico, anhídrido difénico); cuando se introduce un grupo éster, cloruros ácidos (p.ej., cloruro de acetilo y cloruro propiónico), anhídridos carboxílicos (p.ej., anhídrido acético y anhídrido propiónico) y ésteres (p.ej., acetato de metilo y acetoacetato de etilo); y cuando se introduce un grupo (met)acrililo, cloruro de (met)acrililo, anhídrido (met)acrilico, isocianato de 2-(met)acrililoxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de glicidilo, α -metacrililoxi- γ -butirolactona y β -metacrililoxi- γ -butirolactona.

20 La tasa de inclusión se refiere a la relación (en porcentaje) de la cantidad de inclusión real de la molécula cíclica en relación con la cantidad de inclusión máxima de la molécula cíclica cuando se incluye la molécula lineal en la molécula cíclica. El límite inferior de la tasa de inclusión es preferentemente 0,1 %, mientras que el límite superior es preferentemente 60 %. El límite inferior es más preferentemente 1 % y el límite superior es más preferentemente 50 %. El límite inferior es aún más preferentemente 5 % y el límite superior es aún más preferentemente 40 %.

25 La cantidad de inclusión máxima se puede determinar sobre la base de la longitud de la molécula lineal y el espesor de la molécula cíclica. Por ejemplo, se ha determinado experimentalmente la cantidad de inclusión máxima en el caso en el que la molécula lineal es polietilen glicol y la molécula cíclica es α -ciclodextrina (véase Macromolecules 1993, 26, 5698-5703).

30 La molécula lineal no está limitada particularmente siempre que se pueda incluir en la cavidad de la molécula cíclica por ensartado. Entre sus ejemplos se incluyen poli(alcohol vinílico), polivinil pirrolidona, poli(acrilamida), poli(óxido de etileno), polietilen glicol, polipropileno glicol, poli(éter vinil metílico), politetrahidrofurano, polianilina, copolímeros de acrilonitrilo butadieno-estireno (resina de ABS), caseína, gelatina, almidón, resinas de celulosa (p.ej., carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa), resinas de poliolefina (p.ej., polietileno, polipropileno, poliiisobutileno y copolímeros de un monómero que constituye éstos y otros monómeros olefinicos), resinas de poliéster, resinas de poli(cloruro de vinilo) (p.ej., poli(cloruro de vinilo), copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo), resinas de poliestireno (p.ej., poliestireno, copolímero de acrilonitrilo,-estireno), resinas de acrílico (p.ej., poli(ácido (met)acrilico), poli(metacrilato de metilo), copolímero de éster de ácido (met)acrilico, copolímero de acrilato de acrilonitrilometilo), resinas de policarbonato, resinas de poliuretano, resinas de polivinil acetal (p.ej., resina de polivinil butiral), resinas de poliamida (p.ej., nilón®), resinas de poliimida, resinas de polidieno (p.ej., poliiisopreno, polibutadieno), resinas de polisiloxano (p.ej., polidimetil siloxano), resinas de polisulfona, resinas de poliimina (p.ej., polietilen imina), resinas de poliamina, resinas anhídrido poliácético, resinas de poliurea, resinas de polisulfuro, resinas de polifosfaceno, resinas de policetona, resinas de polifenileno, resinas de polihaloolefina, y copolímeros, derivados y productos modificados de los mismos. Entre estos son preferentes polietilen glicol, poliiisopreno, polisobutileno, polibutadieno, polipropileno glicol, politetrahidrofurano, polidimetil siloxano, polietileno, polipropileno, polialcohol vinílico, y poli(éter vinil metílico). Son más preferentes polietilen glicol, polipropileno glicol, politetrahidrofurano, polidimetil siloxano, polietileno y polipropileno. Más preferente aún es polietilen glicol.

50 El término "(met)acrilico", tal como se utiliza en el presente documento se refiere a al menos uno entre "acrilico" y "metacrilico".

55 El límite inferior del peso molecular promedio en masa de la molécula lineal es preferentemente 3.000 y el límite superior de la misma es preferentemente 300.000. Con el peso molecular promedio en masa de la molécula lineal dentro de este intervalo, se puede mejorar suficientemente la elasticidad de un artículo moldeado obtenido sin que se reduzca la compatibilidad entre el polirotaxano y la resina de poliéster. El límite inferior del peso molecular promedio en masa de la molécula lineal es más preferentemente 5.000 y el límite superior de la misma es más preferentemente 100.000. El límite inferior es aún más preferentemente 10.000 y el límite superior es aún más preferentemente 50.000.

60 El peso molecular promedio en masa de la molécula línea es un valor de polietilen glicol equivalente calculado sobre la base de la medición por cromatografía de permeación de gel (GPC). La columna utilizada para determinar el peso molecular promedio en masa de polietilen glicol equivalente es por ejemplo TSKgel SuperAWM-H (Tosoh Corporation).

65 El polirotaxano utilizado en la presente invención tiene preferentemente polietilen glicol como molécula lineal y una molécula derivada de α -ciclodextrina como molécula cíclica.

Los grupos de protección terminal están situados en ambos extremos de la molécula lineal incluida en la molécula cíclica para evitar la separación de la molécula cíclica. El método para proteger ambos extremos de la molécula lineal con grupos de protección terminal puede ser un método conocido convencionalmente (p.ej., el método divulgado en la patente japonesa JP 2005-154675 A).

5 Entre los ejemplos de grupos de protección terminal se incluyen grupos dinitrofenilo, ciclodextrinas, grupo adamantano, grupos tritilo, fluoresceínas, silsesquioxanos, pirenos, antracenos y cadenas principales o cadenas laterales de polímeros que tienen un peso molecular promedio en masa de 1.000 a 1.000.000.

10 Son preferentes entre ellos grupos dinitrofenilo, ciclodextrinas, grupos adamantano, grupos tritilo, fluoresceínas, silsesquioxanos y pirenos. Son más preferentes grupos adamantano y grupos tritilo.

Entre los ejemplos del polímero que tiene un peso molecular promedio en masa de 1.000 a 1.000.000 se incluyen poliamida, poliimida, poliuretano, polidimetil siloxano y éster poliacrílico.

15 Pueden estar presentes más de dos tipos de estos grupos de protección terminal junto con el polirotaxano.

El límite inferior del contenido de polirotaxano de la composición total de resinas de poliéster de la presente invención es preferentemente 0,1 % en masa, mientras que el límite superior es preferentemente 20 % en masa. Con el contenido de polirotaxano dentro de este intervalo, la elasticidad del artículo moldeado que se obtiene es particularmente excelente. El límite inferior del contenido de polirotaxano es más preferentemente 0,5 % en masa y el límite superior es más preferentemente 15 % en masa. El límite superior es aún más preferentemente 10 % en masa.

25 La composición de resina de poliéster de la presente invención puede contener opcionalmente, en el grado en el que no se perjudiquen los objetivos de la presente invención, aditivos como por ejemplo un agente de reticulación, un acelerador del curado, un inhibidor de hidrólisis, un antioxidante, un plastificante, un absorbente de ultravioleta, un agente nucleante, un retardador de llama y una carga.

30 Entre los ejemplos de agente de reticulación se incluyen policarbodiimida, copolímeros de estireno-acrílico que tienen un grupo epoxi, copolímeros acrílicos que tienen un grupo epoxi y copolímeros de etileno-metacrilato de glicidilo.

35 Entre los ejemplos de inhibidores de hidrólisis se incluyen compuestos de carbodiimida, compuestos de isocianato y compuestos de oxazolina.

Entre los ejemplos de antioxidante se incluyen antioxidantes fenólicos, antioxidantes de amina, antioxidantes de fósforo y antioxidantes de azufre.

40 Entre los ejemplos de plastificantes se incluyen compuestos de éster de glicerol, compuestos de éster de ácido láctico, compuestos de éster de ácido dibásico y polialquilen glicoles.

45 Entre los ejemplos de absorbentes de ultravioleta se incluyen absorbentes de ultravioleta de benzofenona, absorbentes de ultravioleta de benzotriazol, absorbentes de ultravioleta de triazina y absorbentes de ultravioleta de benzoato.

Entre los ejemplos de agentes nucleantes se incluyen compuestos de amida orgánicos, compuestos de hidrazida orgánicos, compuestos de éster de ácido carboxílico, sulfonatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y talco.

50 Entre los ejemplos de retardadores de llama se incluyen retardadores de llama de bromo, retardadores de llama de hidróxido de metal y retardadores de llama de fósforo.

Entre los ejemplos de cargas se incluyen fibras de vidrio, perlas de vidrio, fibras de carbono, carbonato cálcico, arcilla, celulosa y quitina.

55 La cantidad total de aditivos es preferentemente 100 % en masa o menos en relación con la cantidad total de la composición de resina de poliéster de la presente invención.

60 La composición de resina de poliéster de la presente invención puede producirse por ejemplo mezclando la resina de poliéster, el polirotaxano y, si es necesario, aditivos, uniformemente, utilizando una mezcladora Henschel o una mezcladora y amasando por fundido después la mezcla utilizando una amasadora por fundido como un rodillo, una extrusora, una mezcladora Banbury o un plastógrafo Brabender. Según otro ejemplo, se puede producir la composición de resina de poliéster de la presente invención disolviendo la resina de poliéster, el polirotaxano y, si es necesario, aditivos, en un disolvente, agitando la solución y retirando después el disolvente.

65 La presente invención abarca también un artículo moldeado que incluye la composición de resina de poliéster de la

presente invención.

El artículo moldeado de la presente invención puede presentar cualquier forma y, por ejemplo, puede tener la forma de una hebra, una película, una lámina o un aglomerado.

5 El artículo moldeado de la presente invención puede producirse por ejemplo por moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por extrusión, moldeo por inflado, moldeo por soplado o calandrado.

10 El límite inferior de elongación a la rotura, que representa la elasticidad, del artículo moldeado de la presente invención es preferentemente 50 %, más preferentemente 100 %, aún más preferentemente 150 %, particularmente preferentemente 200 %.

15 La elongación a la rotura puede determinarse a través de una prueba de tracción utilizando un analizador universal como AGS-J (Shimadzu Corporation) en condiciones de una temperatura de medición de 25 °C y una velocidad de tensión de 20 mm/min.

20 El artículo moldeado de la presente invención es duro y elástico y por lo tanto se puede utilizar para diversas aplicaciones. Entre los ejemplos de aplicaciones del artículo modelado de la presente invención se incluyen películas, materiales agrícolas, componentes eléctricos/electrónicos, componentes para construcción, componentes de automoción, artículos de consumo y fibras.

Efectos ventajosos de la invención

25 La presente invención puede proporcionar una composición de resina de poliéster que puede proporcionar un artículo moldeado que tiene una elasticidad excelente. La presente invención puede proporcionar también un artículo moldeado que incluye la composición de resina de poliéster.

Breve de descripción de los dibujos

30 La Figura 1 es una foto de microscopio electrónico de transmisión de una composición de resina obtenida en el Ejemplo de referencia 4.

Descripción de las realizaciones

35 La presente invención quedará descrita de forma más específica a continuación haciendo referencia a los ejemplos, pero sin limitarse a ellos. El polirotaxano utilizado en los ejemplos de preparación se preparó con referencia al método divulgado en la patente japonesa JP 2011-241401 A.

(Ejemplo de preparación 1)

40 (Preparación de polirotaxano carboxilado (material de tipo caucho incoloro))

45 Se preparó una cantidad de 100 g de una solución de xileno al 35 % en masa de polirotaxano (tasa de inclusión de molécula cíclica: 25 %, peso molecular promedio en masa: 470.000, índice hidroxilo: 74 mgKOH/g; en adelante, también se hace referencia al mismo como "PR") que tenía: polietileno glicol (peso molecular promedio en masa: 35.000) como una molécula lineal; α -ciclodextrina (grado de sustitución de grupo hidroxipropilo: 51 %) en la que se introdujo un grupo hidroxipropilo y a continuación se polimerizó por injerto ϵ -caprolactona como molécula cíclica; y grupos de adamantano amina como grupos de protección terminal. Se mezcló la solución con 9,2 g de una mezcla de anhídrido 4-metil hexahidroftálico y anhídrido hexahidroftálico ("RIKACID MH-700", New Japan Chemical Co., Ltd.), 14,0 g de trietilamina y 0,34 g de 4-dimetilaminopiridina. Se agitó la mezcla a 80 °C durante tres horas. Se enfrió el líquido mixto resultante a temperatura ambiente, se mezcló con 32,3 g de monohidrato de ácido p-toluenesulfónico y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se mezcló la suspensión blanca resultante con una gran cantidad de metanol para que precipitaran los polímeros. Se separó el sobrenadante y se lavaron los polímeros con metanol tres veces para dar un precipitado blanco. Se secó el precipitado blanco a 120 °C durante tres horas, obteniendo así 40 g de polirotaxano carboxilado en forma de un material de tipo caucho incoloro. Se determinó el índice de acidez del polirotaxano carboxilado en forma de material de tipo caucho incoloro según un método en conformidad con JIS K 0070. El resultado demostró que la tasa de introducción (tasa de modificación) de los grupos carboxilo fue 89,2 %.

60 (Ejemplo de preparación 2)

(Preparación de polirotaxano carboxilado (material de tipo caucho blanco))

65 Se mezcló una cantidad de 100 g de la solución de xileno al 35 % en masa del PR descrito en el Ejemplo de preparación 1 con 9,2 g de una mezcla de anhídrido 4-metil hexahidroftálico y anhídrido hexahidroftálico ("RIKACID MH-700", New Japan Chemical Co., Ltd.) y se agitó a 80 °C durante seis horas. Se enfrió el líquido mixto obtenido a

temperatura ambiente, se mezcló con una gran cantidad de metanol para la precipitación de los polímeros. Se separó el sobrenadante y se lavaron los polímeros con metanol tres veces para dar un precipitado blanco. Se secó el precipitado blanco a 80 °C durante tres horas, obteniendo así 37 g de un polirotaxano carboxilado en forma de un material de tipo caucho blanco. Se determinó el índice de acidez del polirotaxano carboxilado en forma de un material de tipo caucho blanco a través de un método en conformidad con JIS K 0070. El resultado demostró que la tasa de introducción (tasa de modificación) de grupos carboxilo fue 70,6 %.

(Ejemplos de referencia 1 a 5)

10 La resina de poliéster utilizada fue ácido poliláctico cristalino ("IngeoPolímero 2003D", Natureworks LLC., poli(ácido L-láctico), peso molecular promedio en masa: 200.000). El polirotaxano utilizado fue el PR anterior. Se disolvieron en cloroformo en la relación que se muestra en la Tabla 1 y se agitó durante 1 hora. Se separó el cloroformo, preparando así una composición de resina.

15 La Figura 1 es una foto de microscopio electrónico de transmisión de una composición de resina obtenida en el Ejemplo de referencia 4.

(Ejemplo comparativo 1)

20 Se preparó una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1, excepto que no se utilizó polirotaxano.

(Ejemplo comparativo 2)

25 Se preparó una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 4, excepto que se cambió el polirotaxano por poli(ε-caprolactona) ("Placel 302", Daicel Corporation).

(Ejemplo comparativo 3)

30 Se preparó una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1, excepto que se cambió el polirotaxano por poli(ε-caprolactona) ("Placel 302", Daicel Corporation).

(Ejemplo comparativo 4)

35 Se preparó una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 4, excepto que se cambió el polirotaxano por polietilen glicol (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).

(Ejemplo comparativo 5)

40 Se preparó una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1, excepto que se cambió el polirotaxano por glicerol diacetomonolaurato ("Rikemal PL-012", Riken Vitamin Co., Ltd.) como plastificante de bajo peso molecular.

(Ejemplos 6 y 7)

45 Se cargaron ácido poliláctico cristalino ("IngeoPolymer 2003D", Natureworks LLC., poli(ácido L-láctico), peso molecular promedio en masa: 200.000) como la resina de poliéster y el polirotaxano carboxilado en forma de material de tipo caucho incoloro sintetizado en el Ejemplo de preparación 1 como el polirotaxano en una amasadora y un analizador de extrusión ("Laboplastomill 4C150", Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.) en la relación que se muestra en la Tabla 1 y se amasó por fundido a 190 °C y a una velocidad de rotación de 50 rpm durante 10 minutos para dar una composición de resina.

(Ejemplo 8)

55 Se preparó una composición de resina del mismo modo que en el Ejemplo 6, excepto que se cambió el polirotaxano carboxilado en forma de material de tipo caucho incoloro preparado en el Ejemplo de preparación 1 por el polirotaxano carboxilado en la forma de un material de tipo caucho blanco preparado en Ejemplo de preparación 2.

(Ejemplo 9)

60 Se preparó una composición de resina del mismo modo que en el Ejemplo 6, excepto que se cambió la resina de poliéster del ácido poliláctico cristalino por ácido poliláctico amorfo ("IngeoPolímero 4060D", Natureworks LLC., poli(ácido DL-láctico), peso molecular promedio en masa: 100.000).

65

(Ejemplo comparativo 6)

Se preparó una composición de resina del mismo modo que en el Ejemplo 6, excepto que no se utilizó polirotaxano.

5 (Ejemplo comparativo 7)

Se preparó una composición de resina del mismo modo que en el Ejemplo 9, excepto que no se utilizó polirotaxano.

(Ejemplos 10 y 11)

10 Se cargaron un ácido poliglicólico semi cristalino ("Kuredux 100R60", Kureha Corporation, peso molecular promedio en masa: 170.000) como la resina de poliéster y el polirotaxano carboxilado en la forma de un material de tipo caucho incoloro sintetizado en el Ejemplo de preparación 1 como el polirotaxano en un analizador de amasado y extrusión ("Laboplastomill 4C150", Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.) en la relación que se muestra en la Tabla 1 y se
15 amasó por fundido a 230 °C y una velocidad de rotación de 50 rpm durante 10 minutos para dar una composición de resina.

(Ejemplo comparativo 8)

20 Se preparó una composición de resina del mismo modo que en el Ejemplo 10, excepto que no se utilizó polirotaxano.

(Ejemplo comparativo 9)

25 Se cargaron policarbonato ("Panlite L1225-Y", Teijin Chemicals Ltd., peso molecular promedio en masa: 22.000) y el polirotaxano carboxilado en la forma de material de tipo caucho incoloro sintetizado en el Ejemplo de preparación 1 como el polirotaxano en un analizador de amasado y extrusión ("Laboplastomill 4C150", Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.) en la relación que se muestra en la Tabla 2 y se amasó por fundido a 260 °C y una velocidad de rotación de 50 rpm
30 durante 10 minutos para dar una composición de resina.

(Ejemplo comparativo 10)

Se preparó una composición de resina del mismo modo que en el Ejemplo comparativo 9, excepto que no se utilizó polirotaxano.

35 <Evaluación>

Se evaluaron las composiciones de resina obtenidas en los ejemplos, ejemplos de referencia y ejemplos comparativos en cuanto a los siguientes parámetros. En las Tablas 1 y 2 se muestran los resultados.

40 (Límite elástico, esfuerzo de rotura, elongación a la rotura y módulo de tracción de elasticidad)

Se intercaló la composición de resina obtenida en cada uno de los ejemplos, ejemplos de referencia y ejemplos comparativos entre placas de metal, prensadas a 180 °C (240 °C en el caso de las composiciones de resina de los
45 Ejemplos comparativos 9 y 10) y 10 MPa durante dos minutos y se enfriaron en una máquina de prensa de enfriado a 20 °C durante dos minutos, preparando así un artículo moldeado en una forma de lámina con un tamaño de 100 mm de longitud x 100 mm de ancho x 0,6 mm de espesor. Se cortó una muestra de ensayo para la prueba de tracción a partir del artículo moldeado obtenido de conformidad con JIS K 7162-5B.

50 Se sometió la muestra obtenida a una prueba de tracción a una temperatura de medición de 25 °C y una velocidad de tracción de 20 mm/min utilizando un analizador universal ("AGS-J", Shimadzu Corporation) para determinar el límite elástico, el esfuerzo de rotura y la elongación a la rotura. Se llevó a cabo la prueba de tracción a una temperatura de medición de 25 °C y una velocidad de tensión de 1 mm/min para determinar el módulo de tracción de elasticidad.

55 (Total de transmitancia de luz)

Se intercaló la composición de resina de cada uno de los ejemplos, ejemplos de referencia y ejemplos comparativos en los que se utilizó un ácido poliláctico entre placas de metal, se prensó a 180 °C y 10 MPa durante dos minutos y se enfrió en una máquina de prensado en frío a 20 °C durante dos minutos, preparando así un artículo moldeado en
60 forma de lámina con un tamaño de 100 mm de longitud x 100 mm de ancho x 0,2 mm de espesor. Se determinó el total de transmitancia de luz del artículo moldeado obtenido utilizando un medidor de turbiedad ("NDH 300A", Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

[Tabla 1]

		Ejemplo de referencia										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Composición (partes en masa)	Resina de poliéster	90	95	97	99	99,5	99	99,5	99	-	-	-
	Ácido poliláctico cristalino	-	-	-	-	-	-	-	-	99	-	-
	Ácido poliláctico amorfo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ácido poliglicólico semi-cristalino	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97	99
	Poli(ε-caprolactona)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PR	10	5	3	1	0,5	1	-	-	-	-	-
	Polirotaxano	-	-	-	-	-	1	0,5	-	1	3	1
	Polirotaxano carboxilado (material de caucho incoloro)	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
	Polirotaxano carboxilado (material de caucho blanco)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Poliétilen glicol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Plastificante de bajo peso molecular	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Policarbonato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Método de producción	Mezclado de solución	Mezclado de solución	Mezclado de solución	Mezclado de solución	Mezclado de solución	Amasado por fundido					
Evaluación	Límite elástico (MPa)	40	56	53	59	63	66	63	68	56	89	91
	Esfuerzo de rotura (MPa)	36	47	28	27	40	42	43	43	44	83	70
	Elongación a la rotura (%)	332	368	202	233	266	279	260	272	319	59	20
	Módulo de tracción de elasticidad (GPa)	2,3	1,9	2,2	2,4	2,9	2,7	3,2	3,0	2,9	5,2	5,2
	Total de transmitancia de luz (%)	88	90	91	94	95	94	94	94	94	-	-

[Tabla 2]

		Ejemplo comparativo									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Composición (partes en masa)	Resina de poliéster	100	99	90	99	90	100	-	-	-	-
	Ácido poliácido cristalino	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	Ácido poliácido amorfo	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	Ácido poliglicólico semi-cristalino	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Poli(ε-caprolactona)	-	1	10	-	-	-	-	-	-	-
	Polirotaxano PR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polirotaxano carboxilado (material de caucho incoloro)	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-
	Polirotaxano carboxilado (material de caucho blanco)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Poliétilen glicol	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
	Plastificante de bajo peso molecular	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	Policarbonato	-	-	-	-	-	-	-	-	97	100
	Método de producción	Mezclado de solución	Amasado por fundido								
Evaluación	Límite elástico (MPa)	66	65	30	57	28	69	63	97	63	65
	Esfuerzo de rotura (MPa)	63	52	32	49	38	65	55	97	62	65
	Elongación a la rotura (%)	3	5	431	10	350	6	9	7	122	128
	Módulo de tracción de elasticidad (GPa)	3,7	2,9	2,0	2,3	1,0	3,8	2,6	6,5	1,6	1,8
	Total de transmitancia de luz (%)	95	95	85	95	95	95	96	-	-	-

5 Las Tablas 1 y 2 muestran que el límite elástico de un artículo moldeado preparado utilizando cada una de las composiciones de resina de los Ejemplos en los que se utilizó polirotaxano fue equivalente al de las composiciones de resina de los ejemplos comparativos 1 y 6 a 8, en los que no se utilizó polirotaxano, mientras que la elongación a la rotura de las composiciones de resina en el caso de los ejemplos fue muy superior al de las composiciones de resina de los Ejemplos comparativos 1 y 6 a 8. Las composiciones de resina de los Ejemplos comparativos 2 y 4 en los que se utilizó policaprolactona o polietilen glicol que era una estructura parcial del polirotaxano en lugar de polirotaxano no presentaron dicho efecto. Las composiciones de resina de los Ejemplos comparativos 3 y 5 preparados utilizando una gran cantidad de policaprolactona o un plastificante de bajo peso molecular presentaron una significativa mejora de la elongación a la rotura como cuando se utilizó polirotaxano. En estos casos, sin embargo, el límite elástico, el módulo de tracción de elasticidad y el total de transmitancia de luz se redujeron notablemente.

15 Los Ejemplos 6 y 9 de la Tabla 1 demuestran que tanto en el caso en que se utilizó resina de poliéster cristalina y una resina de poliéster amorfa, se consiguió el efecto de mejorar significativamente la elongación a la rotura sin reducir notablemente el límite elástico.

20 La comparación entre los Ejemplos 10 y 11 y el Ejemplo comparativo 8 muestra que incluso en el caso en que se utilizó ácido poliglicólico como resina de poliéster, el uso del polirotaxano mezclado con el ácido poliglicólico mejoró significativamente la elongación a la rotura sin reducir marcadamente el límite elástico.

Los Ejemplos comparativos 9 y 10 de la Tabla 2 demostraron que una resina de policarbonato utilizada mezclada con polirotaxano no consiguió los efectos mencionados.

25 La Figura 1 muestra que polirotaxano forma dominios muy finos con un tamaño de varias decenas de nanómetros como máximo en la composición de resina de poliéster de la presente invención. Esto demuestra que polirotaxano tiene una excelente compatibilidad con una resina de poliéster.

Susceptibilidad de aplicación industrial

30 La presente invención puede proporcionar una composición de resina de poliéster con la que se puede proporcionar un artículo moldeado que tiene una excelente elasticidad. La presente invención también puede proporcionar un artículo moldeado que incluye la composición de resina de poliéster.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de poliéster que comprende:

5 una resina de poliéster; y
un polirotaxano que tiene una molécula cíclica, una molécula lineal que pasa a través de una cavidad de la molécula cíclica por ensartado y grupos de protección terminal que protegen ambos extremos de la molécula lineal,

10 en donde la resina de poliéster son poliésteres de ácido α -hidroxicarboxílico,
una cadena de policaprolactona está introducida en la molécula cíclica y
la cadena de policaprolactona tiene un grupo carboxilo como sustituyente en su terminal.

15 2. La composición de resina de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1,
en donde la resina de poliéster contiene una resina de ácido poliláctico y/o una resina de ácido poliglicólico.

20 3. La composición de resina de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2,
en donde el polirotaxano contiene polietilen glicol como la molécula lineal y una molécula derivada de α -ciclodextrina
como la molécula cíclica.

4. Un artículo moldeado que comprende la composición de resina de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 1,
2 o 3.

FIG. 1

