

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 632**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2015 PCT/KR2015/001385**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015 WO15156489**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2015 E 15777451 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3130463**

54 Título: **Lámina de poliéster de múltiples capas y producto moldeado fabricado a partir de la misma**

30 Prioridad:

11.04.2014 KR 20140043788

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

06.02.2020

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
310, Pangyo-ro, Bundang-gu, Seongnam-si
Gyeonggi-do 13494, KR**

72 Inventor/es:

**LIM, SEOL-HEE y
KIM, SUNG-GI**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 740 632 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

Lámina de poliéster de múltiples capas y producto moldeado fabricado a partir de la misma.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una lámina de poliéster de múltiples capas y a un producto moldeado fabricado a partir de la misma.

10 Más específicamente, la presente invención se refiere a una lámina de poliéster de múltiples capas que muestra buenas propiedades físicas tales como resistencia térmica, resistencia química, resistencia al impacto y similares, y que presenta una característica de aspecto excelente, y a un producto moldeado fabricado a partir de la misma, en la que la lámina de poliéster de múltiples capas y el producto moldeado fabricado a partir de la misma pueden utilizarse para un envase de acondicionamiento, un producto termomoldeado, de diversos productos incluyendo alimentos.

Técnica anterior

20 En general, en una lámina de acondicionamiento para acondicionar productos cosméticos, alimentos, se requieren diversas características tales como resistencia térmica que es suficiente para resistir al calor generado en un procedimiento de cargar o transportar contenido, resistencia química en la que no se produce una grieta o deformación ni siquiera en un caso en el que se adhiere una tinta de impresión, un adhesivo, un detergente o contenido, resistencia al impacto que mantiene el aspecto de la lámina contra el impacto externo, procesabilidad secundaria tal como capacidad de impresión y capacidad de moldeo.

25 Como lámina de acondicionamiento, se ha utilizado una lámina de múltiples capas que incluye dos o más láminas de resina de polímero, y en particular, se ha utilizado ampliamente una lámina de múltiples capas que incluye una lámina de resina de poliéster que puede fabricarse a un precio bajo y que presenta propiedades físicas que son apropiadas para una lámina de acondicionamiento.

30 Sin embargo, la lámina de poliéster de múltiples capas que incluye resinas de poliéster conocidas en la técnica no garantiza de manera suficiente la resistencia térmica, resistencia química y resistencia al impacto a lo largo de un nivel óptimo, de tal manera que existe una limitación ya que una forma y una estructura de la misma se deforman por una fuente de calor o sustancias químicas, o por presión o impacto externo.

35 Por tanto, se demanda el desarrollo de la lámina de poliéster de múltiples capas que pueda garantizar de manera suficiente características tales como resistencia térmica, resistencia química y resistencia al impacto como material de acondicionamiento.

40 Los documentos JP 2013 202939 y JP 2013 202940 se refieren a una lámina de poliéster de múltiples capas que presenta una capa de base que incluye resina de poliéster y una capa de recubrimiento prevista sobre por lo menos una superficie de la capa de base y que incluye una resina de poliéster. La resina de poliéster de la capa de recubrimiento es una resina de poliéster obtenida produciendo un componente de diol que contiene 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida que reaccionan con un componente de ácido dicarboxílico, conteniéndose el 10-50% en moles de la isosorbida para el componente de diol completo.

Sumario de la invención

Problema técnico

50 La presente invención se ha realizado en un esfuerzo por proporcionar una lámina de poliéster de múltiples capas que muestre buenas propiedades físicas tales como resistencia térmica, resistencia química, resistencia al impacto y similares, y que presente una característica de aspecto excelente.

55 Además, la presente invención se ha realizado en un esfuerzo por proporcionar un producto moldeado que incluya la lámina de poliéster de múltiples capas.

Solución al problema

60 Una forma de realización a modo de ejemplo de la presente invención proporciona una lámina de poliéster de múltiples capas, que incluye: una capa de sustrato que incluye una resina termoplástica; y una capa de recubrimiento formada sobre por lo menos una superficie de la capa de sustrato y contiene una resina de poliéster que incluye un residuo de un componente de diol que incluye entre el 51% en moles y el 85% en moles de isosorbida y un residuo de un componente de ácido dicarboxílico.

65 Otra forma de realización a modo de ejemplo de la presente invención proporciona un producto moldeado

fabricado utilizando la lámina de poliéster de múltiples capas.

5 A continuación, en la presente memoria, se describen en detalle una lámina de poliéster de múltiples capas y un producto moldeado fabricado a partir de la misma según una forma de realización a modo de ejemplo específica de la presente invención.

10 En la presente memoria descriptiva, un "residuo" significa una fracción o unidad predeterminada incluida en un producto de una reacción química cuando un compuesto específico participa en la reacción química y derivado del compuesto específico.

15 Por ejemplo, el "residuo" del componente de ácido dicarboxílico y el "residuo" del componente de diol significan una fracción derivada del componente de ácido dicarboxílico y una fracción derivada del componente de diol en poliéster formado mediante una reacción de esterificación o una reacción de policondensación, respectivamente.

20 Según una forma de realización a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona la lámina de poliéster de múltiples capas, que comprende: una capa de sustrato que incluye una resina termoplástica; y una capa de recubrimiento formada sobre por lo menos una superficie de la capa de sustrato y contiene una resina de poliéster que incluye un residuo de un componente de diol que incluye entre el 51% en moles y el 85% en moles de isosorbida y un residuo de un componente de ácido dicarboxílico.

25 Los presentes inventores llevaron a cabo investigaciones sobre la síntesis de una lámina de poliéster de múltiples capas que presenta más propiedades físicas mejoradas, encontraron a través de experimentos que cuando una resina de poliéster preparada utilizando el componente de diol que incluye 1,4-ciclohexanodimetanol y entre el 51% en moles y el 85% en moles, preferentemente entre el 52% en moles y el 70% en moles de isosorbida se aplica a la capa de recubrimiento, puede proporcionarse la lámina de poliéster de múltiples capas que muestra buenas propiedades físicas tales como resistencia térmica, resistencia química, resistencia al impacto y que presenta una característica de aspecto excelente, y completaron la presente invención.

30 La capa de recubrimiento contiene la resina de poliéster que incluye el residuo del componente de diol que incluye entre el 51% en moles y el 85% en moles de isosorbida y el residuo del componente de ácido dicarboxílico para mostrar buena resistencia térmica, resistencia química y propiedades físicas requeridas según utilizations que pueden implementarse más fácilmente controlando composiciones de la resina de poliéster en el intervalo anteriormente descrito, o controlando el grosor de la capa de recubrimiento y/o la lámina de poliéster de múltiples capas según una forma de realización a modo de ejemplo.

35 Cuando un contenido de isosorbida en el componente de diol de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento es de menos del 51% en moles, puede reducirse la temperatura de transición de vidrio-caucho de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento, o puede reducirse la temperatura de deformación en un ensayo en horno de tipo B de la lámina de poliéster de múltiples capas hasta ser de 80°C o menos, es decir, puede no garantizarse de manera suficiente la resistencia térmica de la lámina de poliéster de múltiples capas.

40 Además, cuando un contenido de isosorbida en el componente de diol de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento es de menos del 51% en moles, la lámina de poliéster de múltiples capas de una forma de realización a modo de ejemplo puede deformarse o desnaturalizarse más fácilmente mediante un disolvente orgánico o un compuesto orgánico, es decir, puede no garantizarse una resistencia química suficiente, y puede no proporcionarse una resistencia o durabilidad suficientes frente al impacto aplicado a la capa de recubrimiento y la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento a una baja temperatura, de tal manera que la lámina de poliéster de múltiples capas de una forma de realización a modo de ejemplo puede no garantizar una resistencia al impacto suficiente o resistencia al impacto suficiente a una baja temperatura.

45 50 Mientras tanto, cuando un contenido de isosorbida en el componente de diol de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento es de más del 85% en moles, no se forma de manera densa una estructura molecular de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento, de tal manera que pueden deteriorarse propiedades mecánicas-físicas tales como resistencia al impacto, resistencia al desgaste de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento, la capa de recubrimiento o la lámina de poliéster de múltiples capas según una forma de realización a modo de ejemplo.

Mientras tanto, la resina termoplástica incluida en la capa de sustrato puede comprender la resina de poliéster.

60 Los ejemplos de la resina de poliéster pueden comprender poli(tereftalato de etileno) obtenido mediante policondensación de ácido tereftálico y etilenglicol, una resina de poliéster de copolímero a base de PET en la que una fracción del ácido tereftálico se cambia con o se añade a otros ácidos dicarboxílicos o una fracción de etilenglicol se cambia con o se añade a otros dioles, pero la presente invención no se limita particularmente a los mismos.

65 Los ejemplos de otros dioles utilizados en la síntesis de la resina termoplástica en la capa de sustrato pueden

comprender neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propilenglicol, tetrametilenglicol.

La resina termoplástica incluida en la capa de sustrato puede comprender además una resina reciclada.

- 5 La resina reciclada puede obtenerse reciclando la lámina de poliéster de múltiples capas o un producto moldeado fabricado utilizando la lámina de poliéster de múltiples capas.

10 Por ejemplo, la resina reciclada puede prepararse triturando o pulverizando la lámina de poliéster de múltiples capas o el producto moldeado fabricado utilizando la lámina de poliéster de múltiples capas y secando la lámina de poliéster de múltiples capas o el producto moldeado fabricado utilizando la lámina de poliéster de múltiples capas.

15 Más específicamente, la lámina de poliéster de múltiples capas o el producto moldeado fabricado utilizando la lámina de poliéster de múltiples capas pueden triturarse o pulverizarse y después secarse con aire caliente o secarse por deshumidificación a entre 60°C y 100°C para eliminar impurezas, y pueden mezclarse materiales pulverizados con otras resinas, seguido por extrusión en fundido y copolimerización.

20 No hay limitación específica en cuanto a clases de las otras resinas y si las otras resinas se reciclan o no, y puede utilizarse cualquier resina de polímero generalmente utilizada tal como la resina termoplástica.

Específicamente, la capa de sustrato puede comprender la resina reciclada en un contenido comprendido entre 1% en peso y 70% en peso, o entre 10% en peso y 60% en peso, o entre 30% en peso y 50% en peso basándose en el contenido total de la resina de poliéster incluida en la capa de sustrato.

- 25 La capa de sustrato comprende entre 1% en peso y 70% en peso de la resina reciclada, de tal manera que la temperatura de deformación mediante el ensayo en horno de tipo B puede aumentarse en por lo menos 1°C o más, es decir, puede mejorarse la resistencia térmica de la lámina de poliéster de múltiples capas.

30 Cuando un contenido de la resina reciclada incluida en la capa de sustrato es de menos de 1% en peso, el grado de la mejora anteriormente descrita de la resistencia térmica puede no ser alto.

35 Además, cuando un contenido de la resina reciclada incluida en la capa de sustrato es de más de 70% en peso, dado que se aumenta un contenido de otros componentes, impurezas incluidas en la resina reciclada, pueden deteriorarse características de aspecto tales como transparencia, color de la capa de sustrato, y por tanto también pueden deteriorarse propiedades físicas y características de aspecto de la lámina de poliéster de múltiples capas.

40 La viscosidad intrínseca de la resina termoplástica incluida en la capa de sustrato no está particularmente limitada, pero se prefiere que la viscosidad intrínseca presente un intervalo comprendido entre 0,40 dl/g y 1,20 dl/g.

Cuando la viscosidad intrínseca de la resina termoplástica incluida en la capa de sustrato es de menos de 0,40 dl/g, pueden producirse defectos de aspecto con respecto al flujo durante la extrusión.

- 45 Mientras tanto, cuando la viscosidad intrínseca de la resina termoplástica incluida en la capa de sustrato es de más de 1,20 dl/g, puede aumentarse la presión de un extrusor debido a un aumento de la viscosidad de un material fundido en el momento de fabricar la lámina de poliéster de múltiples capas, de tal manera que puede no realizarse suavemente un procedimiento de formación de película, y cuando se aumenta la temperatura del extrusor con el fin de superar el aumento de presión, pueden deteriorarse las propiedades físicas debido a deformación por calor.

Además, la resina termoplástica incluida en la capa de sustrato puede presentar un peso molecular medio en peso comprendido entre 5000 y 500.000, preferentemente entre 10.000 y 350.000.

- 55 Cuando el peso molecular medio en peso de la resina termoplástica incluida en la capa de sustrato es de menos de 5000, pueden deteriorarse propiedades mecánicas-físicas, por ejemplo resistencia al impacto, resistencia al desgaste de la resina termoplástica.

60 Mientras tanto, cuando el peso molecular medio en peso de la resina termoplástica incluida en la capa de sustrato es de más de 500.000, dado que se aumenta el punto de fusión de la resina termoplástica, puede deteriorarse la procesabilidad, y puede aumentarse la viscosidad, de tal manera que en el momento de fabricar la lámina de poliéster de múltiples capas, puede aumentarse la presión del extrusor, y por tanto puede no realizarse suavemente el procedimiento de formación de película.

- 65 Un procedimiento de preparación de la resina termoplástica incluida en la capa de sustrato no está específicamente limitado.

El componente de ácido dicarboxílico utilizado en la síntesis de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento puede comprender un componente de ácido dicarboxílico aromático, y preferentemente ácido tereftálico.

5

El componente de ácido dicarboxílico puede comprender ácidos dicarboxílicos tales como ácido tereftálico y similares, ésteres alquílicos de los mismos (ésteres alquílicos inferiores de C1 a C4 tales como éster monometílico, monoetilico, dimetílico, dietílico, dibutílico y similares) y/o anhídridos de ácido de los mismos, y puede reaccionar con el componente de diol para formar fracciones de ácido dicarboxílico tales como una fracción de tereftaloílo.

10

La fracción de ácido de dicarboxílico utilizada en la síntesis de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento comprende ácido tereftálico de tal manera que pueden mejorarse propiedades físicas tales como resistencia térmica, resistencia química, resistencia a la intemperie (por ejemplo, prevención de una disminución del peso molecular o un fenómeno de amarilleamiento mediante UV) de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento.

15

Además, el componente de diol utilizado en la síntesis de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento puede comprender entre el 51% en moles y el 85% en moles de isosorbida; y una cantidad residual de un componente de diol alifático.

20

Un procedimiento de preparación para sintetizar la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento de modo que se cumpla el contenido de isosorbida no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, puede prepararse la resina de poliéster que incluye isosorbida de tal manera que satisfaga el contenido o puede prepararse la resina de poliéster mezclando diversas resinas de poliéster que incluyen isosorbida en diversos contenidos.

25

Además, el componente de diol utilizado en la síntesis de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento puede comprender además una cantidad residual de componente de diol alifático además de isosorbida.

30

El "componente de diol alifático" significa un componente de diol excepto isosorbida, y puede comprender un compuesto de diol alifático de C2 a C20, y preferentemente un compuesto de diol alifático de C2 a C12.

35

Los ejemplos específicos del compuesto de diol alifático pueden comprender componentes de diol alifático lineal, ramificado o cíclico tales como ácido 4-(hidroximetil)ciclohexanocarboxílico, 4,4-(oxibis(metilen)bis)ciclohexanometanol, dietilenglicol, etilenglicol, propanodiol (1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol y similares), 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol y similares, pero la presente invención no se limita a los mismos.

40

Mientras tanto, la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento presenta una temperatura de transición de vidrio-caucho comprendida entre 120°C y 165°C.

45

La temperatura de transición de vidrio-caucho de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento puede confirmarse mediante datos de medición de DSC y, por ejemplo, la temperatura de transición de vidrio-caucho puede confirmarse manteniendo la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento a 300°C durante 5 minutos, enfriando lentamente la resina de poliéster hasta temperatura ambiente, y realizando un barrido de la resina de poliéster a una tasa de aumento de temperatura de 10°C/min.

50

Cuando la temperatura de transición de vidrio-caucho de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento es de menos de 120°C, la lámina de poliéster de múltiples capas puede deformarse mediante una fuente de calor externa generada en un procedimiento de carga o transferencia de contenido.

55

Mientras tanto, cuando la temperatura de transición de vidrio-caucho de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento es de más de 165°C, puede requerirse una gran cantidad de energía térmica para un procedimiento de moldeo de la lámina de poliéster de múltiples capas.

60

La temperatura de deformación mediante un ensayo en horno de tipo B de la lámina de poliéster de múltiples capas puede ser de 90°C o más.

65

El ensayo en horno de tipo B es un procedimiento de medición de la temperatura de deformación a la que comienza una deformación del aspecto poniendo una muestra que presenta un patrón predeterminado fabricado utilizando la lámina de poliéster de múltiples capas en un horno y aumentando lentamente la temperatura.

Cuando la temperatura de deformación mediante ensayo en horno de tipo B es de menos de 90°C, la lámina de

poliéster de múltiples capas puede deformarse mediante calor generado en un procedimiento de carga o transporte de contenido.

5 La lámina de poliéster de múltiples capas puede comprender por lo menos una capa de sustrato y por lo menos una capa de recubrimiento.

10 Tal como se describió anteriormente, la capa de recubrimiento puede formarse en por lo menos una superficie de la capa de sustrato, y la lámina de poliéster de múltiples capas puede comprender por lo menos una capa de sustrato.

15 Por ejemplo, la lámina de poliéster de múltiples capas puede comprender una capa de sustrato y la capa de recubrimiento formada sobre una superficie o ambas superficies de la capa de sustrato, y puede comprender dos o más capas de sustrato y la capa de recubrimiento posicionada entre capas de sustrato vecinas en las capas de sustrato.

20 Una relación de grosor de la capa de recubrimiento con respecto a la capa de sustrato de la lámina de poliéster de múltiples capas puede estar comprendida entre 5% y 75%, o entre 10% y 50% o entre 20% y 30%.

25 La lámina de poliéster de múltiples capas puede presentar un grosor total comprendido entre 30 μm y 5500 μm , y un grosor de la capa de recubrimiento puede cambiarse en una relación comprendida entre 1% y 50% basándose en un grosor de la lámina de poliéster de múltiples capas.

30 Cuando las capas de recubrimiento se forman sobre ambas superficies de la capa de sustrato, la relación de grosor de la capa de recubrimiento puede calcularse con una suma de las capas de recubrimiento sobre ambas superficies.

35 Además, cuando hay dos o más capas de sustrato y la capa de recubrimiento posicionada entre las capas de sustrato vecinas en las capas de sustrato, la relación de grosor de la capa de recubrimiento con respecto a la capa de sustrato puede calcularse con una suma de todos los grosores de capas de sustrato y una suma de todos los grosores de capas de recubrimiento.

40 Los grosores de la capa de sustrato y la capa de recubrimiento pueden determinarse dependiendo de propiedades físicas o utilidades de la lámina de poliéster de múltiples capas, y por ejemplo, la capa de sustrato puede presentar un grosor comprendido entre 20 μm y 3000 μm , y la capa de recubrimiento puede presentar un grosor comprendido entre 10 μm y 2500 μm .

45 Cuando las capas de recubrimiento se forman sobre ambas superficies de la capa de sustrato, el grosor de cada capa de recubrimiento puede ser igual o diferente unas de otras, y el grosor de la capa de recubrimiento por capa esta preferentemente comprendido entre 10 μm y 500 μm .

50 La resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento presenta una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,40 dl/g y 0,60 dl/g.

55 Cuando la viscosidad intrínseca de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento es de menos de 0,40 dl/g, pueden producirse defectos de aspecto con respecto al flujo durante la extrusión.

60 Cuando la viscosidad intrínseca de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento es de más de 0,60 dl/g, puede aumentarse la presión de un extrusor debido a un aumento de la viscosidad de un material fundido en el momento de fabricar la lámina de poliéster de múltiples capas de tal manera que puede no realizarse suavemente un procedimiento de formación de película, y cuando se aumenta la temperatura del extrusor con el fin de superar el aumento de presión, pueden deteriorarse propiedades físicas debido a deformación por calor.

65 En la lámina de poliéster de múltiples capas, la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento puede comprender una resina de poliéster que contiene entre 1 ppm y 300 ppm, preferentemente entre 2 ppm y 250 ppm de un catalizador de policondensación, entre 10 ppm y 300 ppm, preferentemente entre 20 ppm y 200 ppm de un estabilizador de fósforo, o entre 1 ppm y 100 ppm de un agente colorante basado en cobalto, basándose en un átomo de metal central.

El catalizador de policondensación puede utilizarse en un procedimiento de síntesis de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento, y los ejemplos del catalizador de policondensación pueden comprender un compuesto basado en titanio, un compuesto basado en estaño, un compuesto basado en germanio, un compuesto basado en antimonio, mezclas de los mismos y similares, pero la presente invención no se limita particularmente a los mismos.

65 Cuando la cantidad del átomo de metal central es de menos de 1 ppm, puede no lograrse un grado de

polimerización deseable, y cuando la cantidad del mismo es de más de 300 ppm, puede cambiarse el color del polímero final o puede acelerarse una reacción secundaria.

5 Los ejemplos del compuesto basado en titanio pueden comprender titanato de tetraetilo, titanato de acetil-tripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de polibutilo, titanato de 2-etilhexilo, titanato de octilenglicol, titanato de lactato, titanato de trietanolamina, titanato de acetilacetato, titanato de éster acetoacético de etilo, titanato de isoestearilo, dióxido de titanio, un copolímero de dióxido de titanio/dióxido de silicio, un copolímero de dióxido de titanio/dióxido de circonio.

10 Los ejemplos del compuesto basado en estaño pueden comprender dihaluro de diaril-estaño, dihaluro de dialquil-estaño, óxido de diaril-estaño, un compuesto de tetraaril-estaño, alcóxido de estaño, una sal de alquil-estaño, un compuesto de alquil-estaño, un alquil-aril-estaño mixto.

15 Los ejemplos del compuesto basado en germanio pueden comprender dióxido de germanio (GeO_2), tetracloruro de germanio (GeCl_4), etilenglicóxido de germanio, acetato de germanio, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos.

20 Preferentemente, puede utilizarse dióxido de germanio, puede utilizarse dióxido de germanio cristalino o amorfo y también puede utilizarse glicol soluble.

Los ejemplos del compuesto basado en antimonio pueden comprender óxido de antimonio, triacetato de antimonio, un copolímero de los mismos y mezclas de los mismos.

25 Además, el estabilizador de fósforo puede utilizarse en un procedimiento de síntesis de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento, y los ejemplos del estabilizador de fósforo pueden comprender un ácido fosforoso, un ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, fosfonoacetato de trietilo pero la presente invención no se limita particularmente a los mismos.

30 Cuando la cantidad añadida del estabilizador de fósforo es de menos de 1 ppm, puede no obtenerse un color claro deseable, y cuando la cantidad añadida del mismo es de más de 100 ppm, puede no lograrse un alto grado de polimerización que es deseable.

35 Además, el agente colorante basado en cobalto puede utilizarse en un procedimiento de síntesis de la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento, y los ejemplos específicos del agente colorante basado en cobalto pueden comprender acetato de cobalto, propionato de cobalto y similares, pero la presente invención no se limita particularmente a los mismos.

40 Además de los agentes colorantes anteriormente descritos, pueden utilizarse compuestos orgánicos conocidos en la técnica como agente colorante.

La capa de recubrimiento o la capa de sustrato pueden comprender además un aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste en protectores solares, antioxidantes, lubricantes, agentes antiestáticos, modificadores del impacto y partículas finas o dos o más clases de mezclas de los mismos.

45 Un procedimiento de adición de aditivos no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, puede utilizarse un procedimiento de adición de los aditivos durante una reacción de polimerización, o un procedimiento de fabricación de una mezcla madre que incluye una alta concentración de aditivos, seguido por procedimientos de dilución y mezclado.

50 Un procedimiento y un aparato que pueden utilizarse en la fabricación de la lámina de poliéster de múltiples capas no están particularmente limitados, pero, por ejemplo, la lámina de poliéster de múltiples capas puede fabricarse formando las capas de sustrato y las capas de recubrimiento y apilando o combinando cada capa de sustrato y capa de recubrimiento, o formando y apilando las capas de sustrato y las capas de recubrimiento al mismo tiempo.

55 Más específicamente, la lámina de poliéster de múltiples capas puede fabricarse mediante un procedimiento de fusión de cada una de las capas de recubrimiento y las capas de sustrato con diferentes prensas extrusoras, seguido por fusión y apilamiento utilizando un troquel de múltiples capas, para fabricar una lámina de múltiples capas, un procedimiento de fusión y empuje de cada capa mediante diferentes prensas extrusoras y adherencia en fundido de las capas para formar un rollo, un procedimiento de realización de un procedimiento de termosellado inmediatamente después de empujar capas de recubrimiento que están previamente moldeadas como una lámina mediante un troquel en T de un extrusor de lámina de capa de sustrato.

60 Según otra forma de realización a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona un producto moldeado que incluye la lámina de poliéster de múltiples capas tal como se describió anteriormente.

65

Tal como se describió anteriormente, la lámina de poliéster de múltiples capas según una forma de realización a modo de ejemplo puede mostrar buenas propiedades físicas tales como resistencia térmica, resistencia química, resistencia al impacto y similares, y presentar características de aspecto excelentes. Además, según la lámina de poliéster de múltiples capas, pueden controlarse más fácilmente propiedades físicas requeridas según las utilizaciones.

Por consiguiente, la lámina de poliéster de múltiples capas puede aplicarse de diversas maneras a campos de envases de acondicionamiento de diversos productos incluyendo alimentos, una pieza de trabajo de termomoldeo.

El producto moldeado puede obtenerse realizando diversos procedimientos de moldeo, por ejemplo, procedimientos de moldeo tales como inyección, extrusión, soplado por extrusión, soplado por inyección, y extrusión de perfiles, y procesamiento posterior tal como un procedimiento de termomoldeo utilizando el mismo para moldear la lámina de poliéster de múltiples capas según utilizaciones de aplicación.

Las formas y los tamaños específicos del producto moldeado pueden determinarse según la utilización de aplicación. Por ejemplo, el producto moldeado puede presentar una forma de lámina, un recipiente. El producto moldeado en forma de lámina puede presentar un área de 10 a 1000 cm², el producto moldeado en forma de recipiente puede presentar un volumen de 100 a 5000 cm³, y los productos moldeados tanto en forma de lámina como en forma de recipiente pueden presentar un grosor comprendiendo entre 0,01 y 0,4 mm.

El producto moldeado fabricado utilizando la lámina de poliéster de múltiples capas puede comprender la descripción anterior según una forma de realización a modo de ejemplo.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, se proporcionan una lámina de poliéster de múltiples capas que puede mostrar buenas propiedades físicas tales como resistencia térmica, resistencia química, resistencia al impacto y similares, que presenta una característica de aspecto excelente, y propiedades físicas más fácilmente controladas requeridas según utilizaciones, y un producto moldeado obtenido a partir de la lámina de poliéster de múltiples capas.

Descripción de formas de realización

Ahora se describirá la presente invención con más detalle en los siguientes ejemplos.

Los siguientes ejemplos son simplemente para mostrar a modo de ejemplo la presente invención, y por tanto el alcance de la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

Ejemplos 1 a 5: fabricación de lámina de poliéster de múltiples capas

(1) Síntesis de resina de poliéster contenida en capa de recubrimiento

Se añadieron ácido tereftálico, 1,4-ciclohexanodimetanol y etilenglicol a un reactor de 7 l de volumen a una relación molar de 1:0,3:0,3, y se añadió isosorbida al mismo y se mezcló para satisfacer el contenido mostrado en la tabla 1 a continuación con respecto a dioles totales, seguido por reacción de esterificación en condiciones de una presión de 0,5 kg/cm² y 270°C.

Desde un momento en el que se procesó el 60% o más de la reacción de esterificación, se añadieron a la misma 150 ppm de un estabilizador de fosfato de trietilo (basándose en el elemento central) y cuando se completó la reacción de esterificación y se descargó aproximadamente el 80% de agua que es un subproducto fuera del sistema, 30 ppm de un catalizador de estaño (basándose en el elemento central) con respecto al peso de todos los materiales de reacción, seguido por reacción en condiciones de 0,5 mmHg de vacío y 275°C (reacción de policondensación).

Además, cuando se alcanzó una viscosidad intrínseca (IV) deseable, se dejó completarse la reacción y se obtuvo cada resina de poliéster.

(2) Fabricación de lámina de poliéster de múltiples capas

Cada lámina de poliéster de múltiples capas se fabricó fundiendo capas de recubrimiento que consistían en la resina de poliéster obtenida mediante la reacción de esterificación y la reacción de policondensación y capas de sustrato que consistían en otras diversas resinas de poliéster a cada temperatura de fusión controlada utilizando un extrusor de múltiples capas, y apilando las capas de recubrimiento y las capas de sustrato utilizando un troquel de múltiples capas.

Ejemplo 6: fabricación de lámina de poliéster de múltiples capas

Se fabricó una lámina de poliéster de múltiples capas mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 4 excepto porque comprende un poliéster reciclado que presenta el contenido mostrado en la tabla 1 a continuación en la capa de sustrato y preparado pulverizando la lámina de poliéster de múltiples capas o un producto moldeado fabricado utilizando la lámina de poliéster de múltiples capas, después secando por deshumidificación a aproximadamente 80°C para eliminar impurezas y mezclando los materiales pulverizados con una resina de poliéster, seguido por extrusión en fundido y copolimerización.

Ejemplos comparativos 1 y 2: fabricación de lámina de poliéster de múltiples capas

(1) Síntesis de resina de poliéster contenida en capa de recubrimiento

Cada resina de poliéster se obtuvo mediante el mismo procedimiento que en los ejemplos 1 a 5 excepto por cambiar el contenido de isosorbida utilizado en la reacción tal como se muestra en la tabla 2 a continuación.

(2) Fabricación de lámina de resina de poliéster de múltiples capas

Cada lámina de resina de poliéster de múltiples capas se fabricó mediante el mismo procedimiento que en los ejemplos 1 a 5 excepto por utilizar las resinas de poliéster obtenidas mediante los ejemplos comparativos 1 y 2 en lugar de utilizar las resinas de poliéster de los ejemplos 1 a 5.

Ejemplo experimental: medición de propiedades físicas de resinas de poliéster y láminas de poliéster de múltiples capas obtenidas mediante los ejemplos y los ejemplos comparativos

Se midieron las propiedades físicas de las resinas de poliéster contenidas en la capa de recubrimiento y la lámina de poliéster de múltiples capas obtenidas mediante los ejemplos y los ejemplos comparativos mediante los siguientes procedimientos, y los resultados de los mismos se muestran en las tablas 1 y 2 a continuación, respectivamente.

1. Viscosidad intrínseca (IV)

Se disolvió la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento en una concentración del 0,12% de ortoclorofenol (OCP) a 150°C, y se midió la viscosidad intrínseca en 35°C de termostato mediante un viscosímetro Ubbelohde.

2. Resistencia térmica (Tg)

Se recoció la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento a 300°C durante 5 minutos, se enfrió hasta temperatura ambiente y se midió la temperatura de transición de vidrio-caucho (Tg) de la resina de poliéster durante un segundo barrido a una tasa de aumento de temperatura de 10°C/min.

3. Ensayo en horno

3-1. Tipo A: fabricar una muestra de (25 cm) x (15 cm) x (5 cm) utilizando la lámina de poliéster de múltiples capas, poner la muestra en un horno de convección JEIO TECH, mantener la muestra a 90°C durante 60 minutos, y confirmar si se produjo o no la deformación de aspecto.

Se determinó si se produjo o no deformación de aspecto observando una diferencia de la forma entre una muestra antes de ponerla en un horno y una muestra después de ponerla en un horno a simple vista.

3-2. Tipo B: fabricar una muestra de (25 cm) x (15 cm) x (5 cm) utilizando la lámina de poliéster de múltiples capas, poner la muestra en un horno de convección JEIO TECH, aumentar lentamente la temperatura desde 40°C, y medir una "temperatura de deformación" a la que comienza a producirse deformación de aspecto.

Se determinó si se produjo o no deformación de aspecto observando una diferencia de la forma entre una muestra antes de ponerla en un horno y una muestra después de ponerla en un horno a simple vista.

4. Resistencia al impacto en frío

Se determinó la resistencia al impacto en frío almacenando la lámina de poliéster de múltiples capas a -20°C durante 60 minutos, dejando caer la lámina de poliéster de múltiples capas desde una altura de 1 m, y confirmando si se rompía o no la lámina de poliéster de múltiples capas.

5. Resistencia química

5-1. Disolución de etanol al 100%

Se sumergió la lámina de poliéster de múltiples capas en una disolución de etanol a 60°C durante 30 horas, y se confirmó si se produjo o no deformación de aspecto.

5-2. Protector solar: metoxicinamato de etilhexilo

Se aplicó protector solar a la lámina de poliéster de múltiples capas, que después se almacenó en un horno de aire caliente a 80°C durante 8 horas, y se confirmó si se produjo o no deformación de aspecto.

En las tablas 1 y 2 a continuación se muestran composiciones de las capas de recubrimiento y las capas de sustrato de los ejemplos y los ejemplos comparativos y resultados de los ejemplos experimentales.

Tabla 1

Composiciones de capas de recubrimiento y capas de sustrato de los ejemplos y resultados de los ejemplos experimentales							
Clasificación	Unidad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Contenido de isosorbida (ISB)	% en moles	52	52	52	60	65	60
Grosor de lámina total	mm	0,4					
Grosor de capa de recubrimiento		0,08					
Grosor de capa de sustrato		0,32					
Contenido de resina reciclada contenida en capa de sustrato	% en peso	0	0	0	0	0	40
IV de resina de poliéster contenida en capa de recubrimiento	dl/g	0,45	0,55	0,6	0,6	0,5	0,6
Tg de resina de poliéster contenida en capa de recubrimiento	°C	129	133	137	150	150	153
Ensayo en horno de tipo A	Si se produce o no deformación	Sin deformación					
Ensayo en horno de tipo B	Temperatura de deformación (°C)	95	100	105	120~125		127
Resistencia al impacto en frío (-20°C, 1 hora)	(el número de productos deformados con respecto a 10 productos)	4	2	0	0	3	3
Resistencia química (etanol al 100%)	Si se produce o no deformación	Turbidez fina	Sin deformación				
Resistencia química (protector solar)	Si se produce o no deformación	Turbidez fina	Sin deformación				

Tal como se muestra en la tabla 1 anterior, las temperaturas de transición de vidrio-caucho de las resinas de poliéster incluidas en las capas de recubrimiento obtenidas mediante los ejemplos aumentaron a medida que aumentaron las viscosidades intrínsecas, a pesar del mismo contenido de isosorbida.

Por otro lado, las temperaturas de transición de vidrio-caucho de las resinas de poliéster aumentaron a medida que aumentaron los contenidos de isosorbida, a pesar de la misma viscosidad intrínseca.

Además, las láminas de poliéster de múltiples capas obtenidas mediante los ejemplos no mostraron ninguna

deformación en el ensayo en horno de tipo A y cada lámina de poliéster de múltiples capas presentaba una temperatura de deformación de 90°C o más en el ensayo en horno de tipo B, para poder implementar una excelente resistencia térmica como materiales de recipientes de acondicionamiento y para alimentos resistentes al calor.

Además, a medida que se aumentaron los contenidos de isosorbida y las viscosidades intrínsecas, las láminas de poliéster de múltiples capas obtenidas mediante los ejemplos presentaban una excelente resistencia al impacto en frío y presentaban poca deformación debida a etanol y protector solar para presentar una excelente resistencia química.

En comparación con el ejemplo 4 que no contenía la resina reciclada, la capa de sustrato del ejemplo 6 contenía el 40% en peso de la resina reciclada, de tal manera que la temperatura de deformación en el ensayo en horno de tipo B aumentó en por lo menos 1°C o más, mediante lo cual se mejoró la resistencia térmica de la lámina de poliéster de múltiples capas.

Tabla 2

Composiciones de capas de recubrimiento y capas de sustrato de los ejemplos comparativos y resultados de los ejemplos experimentales			
Clasificación	Unidad	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2
Contenido de isosorbida (ISB)	% en moles	12	30
Grosor de lámina total	mm	0,4	
Grosor de capa de recubrimiento		0,08	
Grosor de capa de sustrato		0,32	
Contenido de resina reciclada contenida en capa de sustrato	% en peso	0	0
IV de resina de poliéster contenida en capa de recubrimiento	dl/g	0,7	0,6
Tg de resina de poliéster contenida en capa de recubrimiento	°C	94	118
Ensayo en horno de tipo A	Si se produce o no deformación	Deformado	Deformado
Ensayo en horno de tipo B	Temperatura de deformación (°C)	60	75~80
Resistencia al impacto en frío (-20°C, 1 hora)	(el número de productos deformados con respecto a 10 productos)	9	5
Resistencia química (etanol al 100%)	Si se produce o no deformación	Agrietamiento	Turbidez
Resistencia química (protector solar)	Si se produce o no deformación	Turbidez	Turbidez

Tal como se muestra en la tabla 2 anterior, aunque las resinas de poliéster contenidas en las capas de recubrimiento obtenidas mediante los ejemplos comparativos presentaban altas viscosidades intrínsecas, las temperaturas de transición de vidrio-caucho disminuyeron para ser de 120°C o menos.

Además, las láminas de poliéster de múltiples capas obtenidas mediante los ejemplos comparativos se modificaron en el ensayo en horno de tipo A, y presentaron una temperatura de deformación de 80°C o menos en el ensayo en horno de tipo B, de tal manera que se confirmó que las láminas de poliéster de múltiples capas obtenidas mediante los ejemplos comparativos no presentaban una resistencia térmica suficiente como materiales para recipientes de acondicionamiento y para alimentos resistentes al calor.

Además, se deformaron cinco o más productos a -20°C y se produjeron grietas y turbidez debido a etanol y protector solar, de tal manera que se confirmó que la resistencia al impacto en frío y la resistencia química tampoco eran suficientes.

REIVINDICACIONES

1. Lámina de poliéster de múltiples capas, que comprende:
 - 5 una capa de sustrato que incluye una resina termoplástica; y
 - una capa de recubrimiento formada sobre por lo menos una superficie de la capa de sustrato y que contiene una resina de poliéster que consiste en un residuo de un componente de diol que incluye entre 51% en moles y 85% en moles de isosorbida y un residuo de un componente de ácido dicarboxílico,
 - 10 en la que la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento presenta una temperatura de transición de vidrio-caucho de 120°C a 165°C,
 - en la que una temperatura de deformación mediante ensayo en horno de tipo B es de 90°C o más,
 - 15 en la que la resina termoplástica incluida en la capa de sustrato comprende una resina de poliéster,
 - en la que la viscosidad intrínseca de la resina termoplástica incluida en el sustrato está en el intervalo de 0,40 dl/g a 1,20 dl/g,
 - 20 en la que la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento presenta una viscosidad intrínseca de 0,40 dl/g a 0,60 dl/g.
2. Lámina de poliéster de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la capa de sustrato comprende además una resina reciclada.
3. Lámina de poliéster de múltiples capas según la reivindicación 2, en la que la capa de sustrato comprende entre 1% en peso y 70% en peso de la resina reciclada.
- 30 4. Lámina de poliéster de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que el componente de diol incluido en la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento comprende entre 51% en moles y 85% en moles de isosorbida; y una cantidad residual de un componente de diol alifático.
- 35 5. Lámina de poliéster de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que el componente de ácido dicarboxílico incluido en la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento comprende un componente de ácido dicarboxílico aromático.
- 40 6. Lámina de poliéster de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la lámina de poliéster de múltiples capas comprende por lo menos una capa de sustrato y por lo menos una capa de recubrimiento.
7. Lámina de poliéster de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que una relación de grosor entre la capa de sustrato y la capa de recubrimiento es del 5% al 75%.
- 45 8. Lámina de poliéster de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la resina de poliéster contenida en la capa de recubrimiento comprende una resina de poliéster que contiene entre 1 ppm y 500 ppm de un catalizador de policondensación, entre 10 ppm y 300 ppm de un estabilizador de fósforo o entre 1 ppm y 100 ppm de un agente colorante basado en cobalto, basándose en un átomo de metal central.
- 50 9. Lámina de poliéster de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la capa de recubrimiento o la capa de sustrato comprende además por lo menos un aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste en protectores solares, antioxidantes, lubricantes, agentes antiestáticos, modificadores del impacto, colorantes orgánicos y partículas finas.
10. Producto moldeado que comprende la lámina de poliéster de múltiples capas según la reivindicación 1.