(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 770 582**

(51) Int. CI.:

C08L 67/02 (2006.01)
C08G 63/189 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2014 PCT/JP2014/069766**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15019881**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2014 E 14834179 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3031861**

(54) Título: **Composición de resina de poliéster**

(30) Prioridad:

05.08.2013 JP 2013162022

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2020

(73) Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP

(72) Inventor/es:

HIROKANE, TAKESHI y
IWASAKI, ATSUKO

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina de poliéster que comprende: una resina de poliéster (A) que comprende, como una unidad de diol, una unidad derivada de un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, y como una unidad de ácido dicarboxílico, una unidad derivada de un ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno; y una resina de poliéster (B) que no tiene un esqueleto de acetal cíclico, la composición de resina de poliéster tiene excelente transparencia incluso después del estirado. Además, la presente invención proporciona un artículo moldeado procesado secundario de poliéster obtenido estirando la composición de resina de poliéster.

Antecedentes de la técnica

El tereftalato de polietileno (de aquí en adelante denominado como "PET") es una resina bien equilibrada en transparencia, rendimiento mecánico, resistencia a los disolventes, propiedades de retención de olor, resistencia al tiempo, reciclabilidad y similares. Por lo tanto, el PET se utiliza para botellas, películas y similares. Sin embargo, el PET tiene los siguientes inconvenientes en la resistencia al calor. Más específicamente, el PET tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 80 °C y, por tanto, no se puede utilizar para el propósito donde se exige una alta resistencia al calor, tal como recipientes que requieren esterilización o desinfección, tazas transparentes resistentes al calor para bebidas, recipientes que requieren recalentamiento o materiales de embalaje para exportar productos que son para cruzar el ecuador. Además, para las propiedades de barrera al UV, el PET transmite luz a una longitud de onda de aproximadamente 350 nm y, por lo tanto, la resina en sí misma no tiene sustancialmente propiedades de barrera al UV.

Por esta razón, el naftalato de polietileno (de aquí en adelante denominado como "PEN") se ha utilizado a menudo en los campos donde se requiere resistencia al calor.

Además, para los campos donde se requieren propiedades de barrera al UV, se ha utilizado el PEN de manera similar y se ha estudiado la adición de un absorbente de UV al PET.

Sin embargo, el PEN es una resina costosa y, por tanto, tiene un propósito limitado de uso. Se ha estudiado la combinación de PET y PEN como una contramedida, pero el índice de refracción (nd) de PET y PEN es 1,575 y 1,646, respectivamente, lo que provoca que la diferencia del índice de refracción sea tan grande como 0,071, por lo que fue difícil obtener un composición de PET y PEN que tuviera excelente transparencia. Se han estudiado diversos métodos para obtener una composición transparente de PET y PEN, y las propuestas incluyen un método para amasar en estado fundido estas resinas con antelación bajo condiciones predeterminadas y el uso de una extrusora con el tiempo de residencia extremadamente largo y buena amasabilidad (p. ej., véase la bibliografía de patente 1).

Además, la bibliografía de patente 2 describe una resina de poliéster modificada con 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano y que tiene un excelente rendimiento mecánico y moldeabilidad. Además, se propone una composición de resina de poliéster que contiene la resina de poliéster anterior y otras resinas de poliéster y que tienen excelente transparencia, baja cristalinidad, viscoelasticidad en estado fundido, resistencia al calor y capacidad de fabricación (p. ej., véanse las bibliografías de patentes 3 y 4).

Lista de citas

Biografía de patentes

Biografía de patente 1: Patente japonesa abierta a la inspección pública Nº 11-21435

Biografía de patente 2: Patente japonesa abierta a la inspección pública Nº 2002-69165

Biografía de patente 3: Patente japonesa abierta a la inspección pública Nº 2003-246922

Biografía de patente 4: Patente japonesa abierta a la inspección pública Nº 2008-189809

JP-A-2008-189809 describe una composición de resina de poliéster (C) que consiste en una resina de poliéster (A) y una resina de poliéster (B), en donde el poliéster (A) comprende de 1 a 80% en moles de una unidad de diol derivada de un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico , y de 1 a 100% en moles de una unidad de ácido carboxílico derivada de un ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno, y la resina de poliéster (B) no tiene el esqueleto de acetal cíclico.

EP-A-1 460 106 describe una composición de resina termoplástica (C) que comprende una resina de policarbonato (A) y una resina de poliéster (B), caracterizadas porque la resina de poliéster (B) contiene unidades de diol que tienen cada una un esqueleto de acetal cíclico en una cantidad de 20 a 60% en moles con respecto a las unidades estructurales de diol totales, y la composición de resina termoplástica (C) contiene la resina de policarbonato (A) en una cantidad de 2 a 99,5% en peso y la resina de poliéster (B) en una cantidad de 98 a 0,5% en peso.

EP-A-2 299 297 describe una lente óptica obtenida mediante moldeo por inyección de una resina de poliéster que contiene una unidad de diol que contiene de 40 a 99% en moles de una unidad derivada de etilenglicol y de 1 a 60% en moles de una unidad derivada de un diol que tiene de 3 a 16 átomos de carbono, y una unidad de ácido dicarboxílico que contiene 50% en moles o más de una unidad derivada de un ácido naftaleno dicarboxílico.

Compendio de la invención

Problema técnico

Sin embargo, el método para amasar en estado fundido PET y PEN bajo condiciones predeterminadas con antelación y el método descrito en la bibliografía de patente 1, ambos conocidos como los métodos para obtener una composición transparente de PET y PEN, tienen la limitación en la forma de los tornillos, temperatura, número de rotación del tornillo y productividad, por tanto, es pobre para una amplia aplicabilidad. No se conoce la composición de resina de poliéster, que no requiera como un método específico el amasado en estado fundido, que tenga una excelente resistencia al calor y sea capaz de lograr fácilmente la transparencia.

Por otro lado, la técnica mediante la cual se añade un absorbente de UV al PET para conceder propiedades de barrera al UV plantea problemas porque, debido a un absorbente de UV, el molde de metal de una máquina de moldeo por inyección se ensucia, el rodillo de una extrusora se ensucia, y la resina tiene una coloración significativa en el momento del moldeo.

Además, la composición de resina de poliéster descrita en la bibliografía de patente 3, a veces, tiene poca transparencia, o requiere intenso amasado en estado fundido para lograr la transparencia. Además, cuando se estira la composición de resina de poliéster descrita en la bibliografía de patente 4, el valor de turbidez de la composición de resina de poliéster aumenta y, a veces, afecta a la transparencia, lo que da como resultado la limitación del propósito de la aplicación.

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas planteados por la técnica anterior más arriba, y tiene el objeto de proporcionar una composición de resina de poliéster, que tenga excelente resistencia al calor, transparencia, propiedades de barrera al UV y capacidad de fabricación, en particular, que presente excelente transparencia incluso después del estirado. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado procesado secundario utilizando dicha composición de resina de poliéster.

Solución al problema

Como resultado de llevar a cabo los estudios diligentes, los presentes inventores han descubierto que la composición de resina de poliéster que contiene una resina de poliéster que contiene una unidad derivada de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico y una unidad derivada de ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno, y una resina de poliéster no que tiene un esqueleto de acetal cíclico, en donde estas resinas de poliéster tienen una diferencia de índice de refracción y una diferencia de temperatura de transición vítrea de cierto valor o menos, tiene excelente resistencia al calor, transparencia, propiedades de barrera al UV y capacidad de fabricación. Sobre la base de estos hallazgos, se ha completado la presente invención.

La presente invención se refiere a la materia objeto como se define en las reivindicaciones.

Más específicamente, la presente invención es como sigue.

[1]

Una composición de resina de poliéster que comprende:

una resina de poliéster (A) que comprende, como una unidad de diol, una unidad derivada de un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, y como una unidad de ácido dicarboxílico, una unidad derivada de un ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno; y

una resina de poliéster (B) que no tiene un esqueleto de acetal cíclico, y

en donde la composición de resina de poliéster satisface los siguientes (1) y (2):

(1) la diferencia del índice de refracción entre la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) es 0,005 o menos, midiéndose el índice de refracción con la radiación D del sodio como una fuente de luz;

(2) la diferencia de temperatura de transición vítrea entre la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) es 35 °C o menos, en donde la temperatura de transición vítrea se mide por calorimetría diferencial de barrido.

[2]

La composición de resina de poliéster según [1], en donde, en la resina de poliéster (A), una proporción de la unidad derivada del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en la unidad de diol es de 1 a 80% en moles, y una proporción

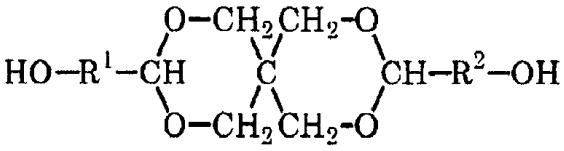
de la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en la unidad de ácido dicarboxílico es de 1 a 100% en moles.

[3]

La composición de resina de poliéster según [1] o [2], en donde, en la composición de resina de poliéster, una proporción de la unidad derivada del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en una unidad de diol completa es de 0,05 a 2,0% en moles, y una proporción de la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en una unidad de ácido dicarboxílico completa es de 0,1 a 3,0% en moles.

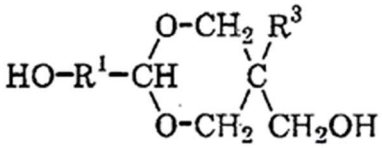
[4]

La composición de resina de poliéster según uno cualquiera de [1] a [3], en donde la unidad derivada del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en la resina de poliéster (A) es una unidad derivada de un diol representado por la fórmula general (1) o la fórmula general (2):



(1)

en donde R^1 y R^2 son, cada uno independientemente, un grupo hidrocarbonado divalente seleccionado del grupo que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos hidrocarbonados cicloalifáticos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono;



(2)

en donde R^1 es el mismo que se definió anteriormente, y R^3 es un grupo hidrocarbonado divalente seleccionado del grupo que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos hidrocarbonados cicloalifáticos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono.

[5]

La composición de resina de poliéster según uno cualquiera de [1] a [3], en donde la unidad derivada del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en la resina de poliéster (A) es una unidad derivada de 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, o 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxano .

[6]

La composición de resina de poliéster según uno cualquiera de [1] a [5], en donde la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en la resina de poliéster (A) es una unidad derivada de al menos un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico.

[7]

La composición de resina de poliéster según uno cualquiera de [1] a [5], en donde la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en la resina de poliéster (A) es una unidad derivada del ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

[8]

La composición de resina de poliéster según uno cualquiera de [1] a [7], en donde la resina de poliéster (B) es tereftalato de polietileno.

[9]

La composición de resina de poliéster según uno cualquiera de [1] a [8], en donde la transmitancia de luz de la composición de resina de poliéster a una longitud de onda de 350 nm es 30%/200 µm o menos, medida utilizando un espectrómetro UV-VIS-NIR y una lámina de 0,2 mm de espesor.

[10]

Un artículo moldeado procesado secundario de poliéster obtenido estirando la composición de resina de poliéster según uno cualquiera de [1] a [9].

[11]

El artículo moldeado procesado secundario de poliéster según [10], que tiene un valor de turbidez de 5%/20 μm o menos, midiéndose el valor de turbidez de acuerdo con JIS-K-7105 y utilizando una película de 0,02 mm de espesor.

Efectos ventajosos de la invención

La composición de resina de poliéster según la presente invención tiene excelente resistencia al calor, transparencia, propiedades de barrera al UV y capacidad de fabricación, en particular, presenta excelente transparencia incluso después del estirado.

Descripción de las realizaciones

De aquí en adelante, se describen en detalle las realizaciones para llevar a cabo la presente invención (de aquí en adelante, simplemente denominadas "presente realización"). Las siguientes presentes realizaciones son ejemplos para ilustrar la presente invención y no pretenden limitar la presente invención a la misma.

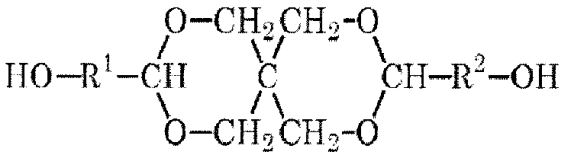
La composición de resina de poliéster (C) de la presente realización comprende una resina de poliéster (A) que comprende, como una unidad de diol, una unidad derivada de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico y como una unidad de ácido dicarboxílico, una unidad derivada de ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno y una resina de poliéster (B) que no tiene un esqueleto de acetal cíclico. Además, la composición de resina de poliéster (C) de la presente realización satisface los siguientes (1) a (2):

(1) una diferencia de índice de refracción entre la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) es 0,005 o menos, midiéndose el índice de refracción con la radiación D del sodio como una fuente de luz;

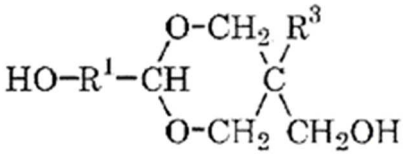
(2) una diferencia de temperatura de transición vítrea entre la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) es de 35 °C o menos.

La composición de resina de poliéster (C) de la presente realización está configurada como se describió anteriormente, y por lo tanto tiene excelente resistencia al calor, transparencia, propiedades de barrera al UV y capacidad de fabricación, en particular, presenta excelente transparencia incluso después del estirado. Más específicamente, la composición de resina de poliéster (C) de la presente realización es adecuada para las aplicaciones tales como láminas, películas, artículos moldeados en láminas o recipientes huecos, por tanto es industrialmente significativa.

Primero, se describe la resina de poliéster (A) utilizada para obtener la composición de resina de poliéster (C) de la presente realización. La resina de poliéster (A) contiene preferiblemente, como una unidad de diol, desde el punto de vista de conceder resistencia al calor, una unidad derivada de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico representado por la siguiente fórmula general (1) o la fórmula general (2).



(1)



(2)

En las fórmulas generales (1) y (2), R^1 y R^2 son, cada uno independientemente, un grupo hidrocarbonado divalente seleccionado del grupo que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos hidrocarbonados cicloalifáticos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono. R^1 y R^2 son preferiblemente un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo butileno o isómeros estructurales de los mismos. Ejemplos de estos isómeros estructurales incluyen, pero no se limitan a los mismos, un grupo isopropileno y un grupo isobutileno. R^3 es un grupo hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos hidrocarbonados cicloalifáticos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono. R^3 es preferiblemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo o isómeros estructurales de los mismos. Ejemplos de estos isómeros estructurales incluyen, pero no se limitan a los mismos, un grupo isopropilo y un grupo isobutilo. Los compuestos representados por las fórmulas

generales (1) y (2) se pueden utilizar individualmente, o se pueden utilizar 2 o más.

Los compuestos representados por la fórmula general (1) y (2) son en particular preferiblemente, desde el punto de vista de conceder resistencia al calor, 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano y 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxano.

La proporción de la unidad derivada de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en la resina de poliéster (A) es preferiblemente de 1 a 80% en moles, más preferiblemente de 4 a 60% en moles, además preferiblemente de 6 a 40% en moles, y en particular preferiblemente de 8 a 25% en moles, en la unidad de diol. Cuando la unidad derivada del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico está contenida en la proporción anterior, aumenta la temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster (A) y es probable que la composición de resina de poliéster de la presente realización tenga una resistencia al calor mejorada, por tanto preferible.

La resina de poliéster (A) de la presente realización puede tener una unidad derivada de diol que no tiene un esqueleto de acetal cíclico. La proporción de la unidad derivada de diol que no tiene un esqueleto de acetal cíclico es preferiblemente de 20 a 99% en moles. Ejemplos de la unidad derivada de diol que no tiene un esqueleto de acetal cíclico incluyen, pero no se limitan particularmente a, unidades derivadas del diol tales como dioles alifáticos tales como etilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol y propilenglicol, neopentilglicol; dioles cíclicos tales como 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-decahidronaftalenodimetanol, 1,3-decahidronaftalenodimetanol, 1,4-decahidronaftalenodimetanol, 1,5-decahidronaftalenodimetanol, 1,6-decahidronaftalenodimetanol, 2,7-decahidronaftalenodimetanol, tetralindimetanol, norbornano dimetanol, triciclodecano dimetanol, y pentaciclododecanodimetanol; compuestos de poliéter tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicol; bisfenoles tales como 4,4'-(1-metiletilideno)bisfenol, metilenbisfenol (bisfenol F), 4,4'-ciclohexilidenbisfenol (bisfenol Z) y 4,4'-sulfonilbisfenol (bisfenol S); aductos de óxido de alquileno de los bisfenoles anteriores; compuestos dihidroxilados aromáticos tales como hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxidifeniléter, 4,4'-dihidroxidifenilbenzofenona; y aductos de óxido de alquileno de los compuestos dihidroxilados aromáticos anteriores. Considerando la resistencia mecánica y la resistencia al calor de la resina de poliéster (A), son preferibles las unidades derivadas de etilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol, y es más preferible la unidad derivada de etilenglicol. Obsérvese que la resina de poliéster (A) puede contener una o dos o más de las unidades derivadas de diol que no tiene un esqueleto de acetal cíclico descrito anteriormente.

La resina de poliéster (A) utilizada en la presente realización contiene, como la unidad de ácido dicarboxílico, una unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno. Ejemplos de la unidad de ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno incluyen, pero no se limitan particularmente a, las unidades derivadas de ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, son preferibles el ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y el ácido 2,7-naftaleno dicarboxílico, y es más preferible la unidad derivada del ácido 2,6-naftalenodicarboxílico desde el punto de vista del rendimiento mecánico. La resina de poliéster (A) puede contener una o dos o más de las unidades derivadas del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno.

La proporción de la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en la unidad de ácido dicarboxílico de la resina de poliéster (A) es preferiblemente de 1 a 100% en moles, más preferiblemente de 5 a 75% en moles, además preferiblemente de 10 a 55% en moles, y en particular preferiblemente de 15 a 45% en moles. Cuando una proporción de la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno está dentro del intervalo anterior, aumenta la temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster (A) y es probable que la composición de resina de poliéster de la presente realización tenga una resistencia al calor mejorada, por tanto preferible.

Desde el punto de vista descrito anteriormente, la resina de poliéster (A) de la presente realización, en la que una proporción de la unidad derivada de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en la unidad de diol es de 1 a 80% en moles y una proporción de la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en la unidad de ácido dicarboxílico es particularmente preferible de 1 a 100% en moles.

La resina de poliéster (A) de la presente realización puede tener una unidad derivada del ácido dicarboxílico que no tiene un esqueleto de naftaleno. Ejemplos de la unidad derivada del ácido dicarboxílico que no tienen un esqueleto de naftaleno incluyen, pero no se limitan particularmente a, unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido norbornanodicarboxílico, ácido triciclodecanodicarboxílico y ácido pentaciclododecanodicarboxílico; ácido dicarboxílico aromático tal como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2-metiltereftálico, ácido bifenildicarboxílico y ácido tetralindicarboxílico. De estos son preferibles, desde el punto de vista de las propiedades térmicas y las propiedades mecánicas de la resina de poliéster (A), las unidades derivadas del ácido dicarboxílico aromático, y son más preferibles las unidades derivadas del ácido tereftálico y el ácido isoftálico. La resina de poliéster (A) puede contener una o dos o más de las unidades derivadas del ácido dicarboxílico que no tiene un esqueleto de naftaleno.

La resina de poliéster (A) utilizada en las presentes realizaciones contiene preferiblemente, considerando la resistencia

al calor, una unidad derivada de 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano como la unidad derivada de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico y una unidad derivada del ácido 2,6-naftalenodicarboxílico como la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno. Además, considerando el equilibrio entre economía y rendimiento mecánico, la resina de poliéster (A) contiene además preferiblemente, además de las unidades descritas anteriormente, una unidad derivada de etilenglicol como la unidad derivada de diol que no tiene un esqueleto de acetal cíclico y una unidad derivada del ácido tereftálico como la unidad derivada del ácido dicarboxílico que no tiene un esqueleto de naftaleno.

Además, una unidad de monoalcohol tal como alcohol butílico, alcohol hexílico o alcohol octílico, un alcohol polihídrico de unidad de valencia trivalente o superior tal como trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol, una unidad de ácido monocarboxílico tal como ácido benzoico, ácido propiónico o ácido butírico, o el ácido policarboxílico de unidad de valencia trivalente o superior, tal como ácido trimelítico, ácido trimésico o ácido piromelítico, también se puede introducir en la resina de poliéster (A) dentro del intervalo en el que el objeto de las presentes realizaciones no se vea afectado.

El método para producir la resina de poliéster (A) no está limitado, y se puede utilizar adecuadamente un método conocido de manera convencional. Ejemplos de los mismos incluyen métodos de polimerización en estado fundido tales como transesterificación y esterificación directa, método de polimerización en disolución y polimerización en fase sólida. También se puede utilizar un catalizador de transesterificación conocido de manera convencional, un catalizador de esterificación, un catalizador de policondensación, un inhibidor de esterificación, diversos estabilizadores tales como un estabilizador de calor y un estabilizador de luz, y un regulador de polimerización utilizado cuando se produce la resina de poliéster (A).

Ejemplos específicos del catalizador de transesterificación, el catalizador de esterificación y el catalizador de policondensación incluyen, pero no se limitan a los mismos, compuestos metálicos tales como zinc, plomo, cerio, cadmio, manganeso, cobalto, litio, sodio, potasio, calcio, níquel, magnesio, vanadio, aluminio, titanio, antimonio, germanio y estaño (p. ej., sales de ácidos grasos, carbonato, fosfato, hidróxidos, cloruros, óxidos, alcóxido) y magnesio metálico. Estos se pueden utilizar individualmente, o se pueden utilizar dos o más en combinación. Para el catalizador, son preferibles los compuestos de manganeso, cobalto, zinc, titanio, calcio, antimonio y germanio de los anteriores, son más preferibles los compuestos de manganeso, antimonio, titanio y germanio, y son más preferibles el acetato de manganeso, trióxido de antimonio, tetrabutóxido de titanio y el dióxido de germanio. La cantidad de estos catalizadores utilizados no está limitada pero, en términos de la cantidad de componente metálico a la resina de poliéster, es preferiblemente de 1 a 1000 ppm, más preferiblemente de 3 a 500 ppm, además preferiblemente de 5 a 250 ppm, y en particular preferiblemente de 7 a 100 ppm.

Ejemplos del estabilizador térmico incluyen, pero no se limitan particularmente a, compuestos de fósforo tales como ácido fosfórico, ácido fosforoso, fosfato y fosfito. De estos, son preferibles los ésteres de ácido fosfórico tales como trimetilfosfato y trietilfosfato. La cantidad de estos estabilizadores térmicos utilizados no está limitada pero, en términos del átomo de fósforo a la resina de poliéster, es preferiblemente de 1 a 300 ppm, más preferiblemente de 5 a 100 ppm, y además preferiblemente de 10 a 60 ppm.

En las presentes realizaciones, la viscosidad intrínseca de la resina de poliéster (A) se ajusta preferiblemente desde el punto de vista de asegurar las propiedades físicas tales como la resistencia mecánica suficiente y la moldeabilidad suficiente. La viscosidad intrínseca es preferiblemente un valor dentro del intervalo de 0,4 a 1,5 dl/g, más preferiblemente de 0,5 a 1,0 dl/g, y además preferiblemente de 0,5 a 0,9 dl/g, midiéndose el valor, por ejemplo, utilizando un disolvente mixto (proporción en peso: fenol/1,1,2,2-tetracloroetano = 6/4) a una temperatura constante de 25 °C mediante un viscosímetro Ubbelohde. Cuando una viscosidad intrínseca supera los 0,4 dl/g anteriores, las propiedades de resistencia de un producto moldeado tienden a ser mejores y cuando una viscosidad intrínseca es superior a 1,5 dl/g o menos, es probable que se logre una mejor moldeabilidad.

A continuación, se describe la resina de poliéster (B) que no tiene un esqueleto de acetal cíclico utilizado en las presentes realizaciones. Ejemplos de la unidad derivada de diol que no tiene un esqueleto de acetal cíclico que compone la resina de poliéster (B) incluyen, pero no se limitan particularmente a, unidades derivadas del diol, tales como dioles alifáticos tales como etilenglicol, trimetilenglicol, 1,4- butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol; dioles cíclicos tales como 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-decahidronaftalenodimetanol, 1,3-decahidronaftalenodimetanol, 1,4-decahidronaftalenodimetanol, 1,5-decahidronaftalenodimetanol, 1,6-decahidronaftalenodimetanol, 2,7-decahidronaftalenodimetanol, tetralindimetanol, norbornano dimetanol, triciclodecano dimetanol y pentaciclododecano dimetanol; compuestos de éter tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicol; bisfenoles tales como 4,4'-(1-metiletilideno)bisfenol, metilenbisfenol (bisfenol F), 4,4'-ciclohexilidenbisfenol (bisfenol Z) y 4,4'-sulfonilbisfenol (bisfenol S); aductos de óxido de alquileno de los bisfenoles anteriores; compuestos dihidroxilados aromáticos tales como hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxidifeniléter y 4,4'-dihidroxidifenilbenzofenona; y aductos de óxido de alquileno de los compuestos dihidroxilados aromáticos anteriores. La resina de poliéster (B) no está limitada pero, desde el punto de vista de la resistencia al calor, transparencia, rendimiento mecánico, capacidad de fabricación de la composición de resina de poliéster (C), es preferiblemente la resina de poliéster aromático compuesta de la unidad de ácido dicarboxílico derivada de al menos un ácido dicarboxílico seleccionado del ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-

naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico y la unidad diol derivada de al menos un diol seleccionado de etilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y bisfenol A. De estos son preferibles, desde puntos de vista de resistencia al calor, rendimiento mecánico, capacidad de fabricación y transparencia, el PET, tereftalato de polibutileno, (2,6-)naftalato de polietileno, tereftalato-isoftalato de polietileno, y particularmente considerando la capacidad de fabricación, transparencia y economía, el PET es más preferible.

La composición de resina de poliéster (C) de la presente realización se puede obtener mediante amasado en estado fundido de la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) anteriores, y se pueden utilizar una o más de cada una de las resinas de poliéster (A) y (B) siempre que estén satisfechos los requisitos de las presentes realizaciones (1) a (2) descritos anteriormente. La diferencia del índice de refracción de la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B), medida con radiación D del sodio como fuente de luz, debe ser 0,005 o menos, preferiblemente 0,004 o menos, y más preferiblemente 0,003 o menos. El índice de refracción anterior se puede medir, más específicamente, mediante el método descrito en los Ejemplos que se ilustrarán después. El índice de refracción de la resina de poliéster (A) se puede ajustar cambiando el tipo y la proporción de las unidades constitucionales. Por ejemplo, cuando se incrementa una proporción de la unidad derivada de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, es probable que se reduzca un índice de refracción de la resina de poliéster (A), mientras que cuando se incrementa la unidad de ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno, es probable que aumente un índice de refracción de la resina de poliéster (A). Cuando una diferencia del índice de refracción entre la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) está dentro del intervalo anterior, la composición de resina de poliéster (C) tiene excelente transparencia. El índice de refracción de la resina de poliéster (A) puede ser mayor o menor que el de la resina de poliéster (B).

Por ejemplo, cuando la resina de poliéster (B) es PET con el índice de refracción de la misma de aproximadamente 1,575, el índice de refracción de la resina de poliéster (A) debe ser de 1,570 a 1,580 para obtener la composición de resina de poliéster (C) con excelente transparencia. Hay muchas composiciones que proporcionan la resina de poliéster (A) que tiene dicho intervalo de índice de refracción, sin embargo, cuando se consideran las propiedades mecánicas, la resistencia al calor y la economía de la resina de poliéster (A), el diol distinto del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es preferiblemente etilenglicol y el ácido dicarboxílico distinto del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno es preferiblemente ácido tereftálico. Además, el contenido de la unidad derivada de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es preferiblemente de 8 a 25% en moles, y el contenido de la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno es preferiblemente de 15 a 45% en moles.

Además, cuando la unidad derivada de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico es 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano (a veces de aquí en adelante denominado "SPG") y cuando la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno es ácido 2,6-naftalenodicarboxílico en la resina de poliéster (A), la proporción molar de la unidad derivada de SPG a la unidad derivada de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico en la resina de poliéster (A) es preferiblemente de 0,2 a 2,5, más preferiblemente de 0,3 a 1,2 y además preferiblemente de 0,4 a 0,8.

En la composición de resina de poliéster (C) de las presentes realizaciones, la diferencia de temperatura de transición vítrea entre la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) es de 35 °C o menos. La temperatura de transición vítrea como se refiere en las presentes realizaciones significa la temperatura cuando se observó un cambio de la mitad de la diferencia de las líneas base entre antes y después de la transición de la curva DSC obtenida utilizando un calorímetro diferencial de barrido. Más específicamente, se puede medir la temperatura de transición vítrea mediante el método descrito en los Ejemplos que se ilustrarán después. Cuando la diferencia de temperatura de transición vítrea entre la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) excede los 35 °C, se ve afectada la transparencia de la composición de resina de poliéster (C), cuando se estira para producir un artículo moldeado procesado secundario. Desde el punto de vista anterior, la diferencia de temperatura de transición vítrea entre la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) es preferiblemente 32 °C o menos, más preferiblemente 30 °C o menos, además preferiblemente 29 °C o menos, y además más preferiblemente 25 °C o menos.

Desde el punto de vista de conceder resistencia al calor a la resina de poliéster (B), la temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster (A) es preferiblemente más alta, la temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster (A) es más preferiblemente 5 °C o más, además preferiblemente 10 °C o más, y en particular preferiblemente 15 °C o más, que la temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster (B).

Además, desde el punto de vista de la compatibilidad para conceder transparencia y resistencia al calor después del estiramiento, la temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster (A) es preferiblemente de 1 a 35 °C más alta, más preferiblemente de 5 a 32 °C más alta, además preferiblemente de 5 a 30 °C más alta, además más preferiblemente de 10 a 29 °C, y en particular preferiblemente de 10 a 25 °C más alta, que la temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster (B).

La proporción de mezcla de la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) en la composición de resina de poliéster (C) de las presentes realizaciones es adecuadamente variable dependiendo de las propiedades físicas y el propósito de uso, pero la proporción de mezcla se ajusta preferiblemente de modo que la proporción de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en toda la unidad constitucional de diol en la composición de resina de poliéster (C) es de 0,05 a 2,0% en moles, más preferiblemente de 0,1 a 1,5% en moles y además preferiblemente de 0,2 a 1,0% en moles. Cuando una proporción de la unidad de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en toda la

unidad constitucional de diol en la composición de resina de poliéster (C) está dentro del intervalo anterior, es probable que se conceda una mejor resistencia al calor a la composición de resina de poliéster (C).

Además, la proporción de mezcla se ajusta preferiblemente de modo que la proporción de la unidad de ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en toda la unidad constitucional de ácido dicarboxílico en la composición de resina de poliéster (C) es de 0,1 a 3,0% en moles, más preferiblemente de 0,3 a 2,5% en moles, y además preferiblemente de 0,5 a 2,0% en moles. Cuando una proporción de la unidad de ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en toda la unidad constitucional de ácido dicarboxílico en la composición de resina de poliéster (C) está dentro del intervalo anterior, es probable que se concedan mejores propiedades de resistencia al calor y de barrera al UV a la composición de resina de poliéster (C).

Desde el punto de vista descrito anteriormente, la composición de resina de poliéster (C), en la que una proporción de la unidad derivada de diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en toda la unidad constitucional de diol es de 0,05 a 2,0% en moles y una proporción de la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en toda la unidad de ácido dicarboxílico es particularmente preferible de 0,1 a 3,0% en moles. Obsérvese que la composición de cada componente de constitución en las realizaciones presentes descritas anteriormente se puede confirmar mediante el método descrito en los Ejemplos que se ilustrarán después.

El estiramiento, como se menciona en las presentes realizaciones, significa el método de moldeo por el cual la composición de resina de poliéster (C) se extiende a una temperatura mayor que la temperatura de transición vítrea y menor que la temperatura de fusión de la composición de resina de poliéster (C). El método de estiramiento no está limitado y se puede emplear un método convencionalmente conocido. Ejemplos de los mismos pueden incluir moldeo por inyección-soplado de parisón caliente, moldeo por inyección-soplado de parisón frío, moldeo por extrusión-soplado, moldeo por estirado uniaxial, moldeo por estirado biaxial simultáneo, moldeo por estirado biaxial secuencial, moldeo por inflado, moldeo por vacío, moldeo por presión y moldeo por presión de vacío.

El artículo moldeado procesado secundario de poliéster (D) de la presente realización se puede obtener estirando la composición de resina de poliéster (C) de la presente realización. Más específicamente, el artículo moldeado procesado secundario de poliéster (D) de la presente realización es un artículo moldeado, moldeado por el método descrito anteriormente, y ejemplos del mismo incluyen, pero no se limitan a los mismos, artículos moldeados en hueco de una sola capa o multicapas, películas de una sola capa o multicapas y artículos moldeados en láminas de una sola capa o multicapas.

La temperatura a la que se estira la composición de resina de poliéster (C) de la presente realización no está limitada, y se puede ajustar adecuadamente de acuerdo con la temperatura de transición vítrea de la composición de resina de poliéster (C), el método de estiramiento, la forma deseada del artículo moldeado procesado secundario de poliéster, y similares. Por ejemplo, la temperatura, basada en la temperatura de transición vítrea de la composición de resina de poliéster (C), es preferiblemente de +0 a +80 °C, más preferiblemente de +5 a +60 °C, y además preferiblemente de +10 a +40 °C.

La proporción de estirado al estirar la composición de resina de poliéster (C) de la presente realización no está limitada y se puede ajustar adecuadamente dependiendo de la forma, y similares, del artículo moldeado procesado secundario pretendido.

El artículo moldeado procesado secundario de poliéster (D) de la presente realización tiene un valor de turbidez de 5%/20 µm o menos, midiéndose el valor de turbidez de acuerdo con JIS-K-7105. El valor de turbidez anterior es preferiblemente 3%/20 µm o menos, además preferiblemente 2%/20 µm o menos, y en particular preferiblemente 1%/20 µm o menos. Cuando el valor de turbidez anterior está dentro del intervalo anterior, es probable que se conceda una mejor transparencia al artículo moldeado secundario de poliéster (D) de la presente realización sometido a fabricación que implica estiramiento. El valor de turbidez anterior se puede medir específicamente mediante el método descrito en los Ejemplos que se ilustrarán después.

La composición de resina de poliéster (C) de la presente realización tiene una transmitancia de luz a una longitud de onda de 350 nm que es 30%/200 µm o menos. La transmitancia es más preferiblemente 20%/200 µm o menos, además preferiblemente 15%/200 µm o menos, y en particular preferiblemente 10%/200 µm o menos. Cuando la composición de resina de poliéster (C) tiene una transmitancia de luz a una longitud de onda de 350 nm que está dentro del intervalo anterior, es probable que se concedan mejores propiedades de barrera al UV a la composición de resina de poliéster (C) de la presente realización.

La composición de resina de poliéster (C) de la presente realización puede contener diversos agentes auxiliares de moldeo y aditivos dentro del intervalo en el que el objeto de la presente realización no se vea afectado negativamente. Ejemplos de los agentes auxiliares de moldeo y aditivos incluyen, pero no se limitan particularmente a, un relleno, un colorante, un reforzador, un agente de alisado superficial, un agente de nivelación, un promotor de la reacción de curado, un estabilizador de luz, un absorbente de UV, un plastificante, un antioxidante, un extensor, un agente de deslustre, un modificador seco, un agente antiestático, un inhibidor de sedimentación, un tensioactivo, un agente de mejora de flujo, un aceite secante, ceras y un oligómero termoplástico.

La composición de resina de poliéster (C) de la presente realización puede contener un disolvente dentro del intervalo

en el que el objeto de la presente realización no se vea afectado negativamente, y también puede contener una sola o una pluralidad de resinas tales como resinas de poliéster alifático, elastómeros de poliéster termoplástico, poliolefinas, poliestirenos, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, polimetilmetacrilatos, polisulfonas, poliéteres, resinas fenoxi y óxidos de polifenileno.

La composición de resina de poliéster (C) de las presentes realizaciones se puede obtener, por ejemplo, amasando en estado fundido la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B). El amasado en estado fundido se puede llevar a cabo mediante un método convencionalmente conocido y ejemplos de los mismos incluyen un método en el que la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) se mezclan con antelación y se amasan en estado fundido utilizando una extrusora uniaxial, una extrusora biaxial, o la máquina de moldeo por inyección. Se puede utilizar un equipo conocido para mezclar las resinas y ejemplos del mismo incluyen un tambor giratorio, un mezclador de alta velocidad, un mezclador Nauta, un mezclador de cinta y un mezclador intensivo.

Cuando la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) se amasan en estado fundido, se puede producir una reacción de transesterificación parcial entre las resinas de poliéster, pero los efectos ventajosos de la presente realización no se ven afectados negativamente por la presencia de la reacción de transesterificación o el grado de la reacción de transesterificación, y por lo tanto la composición de resina en la que se produce la reacción de transesterificación también pertenece a la composición de resina de poliéster de la presente realización.

Cuando la composición de resina de poliéster (C) de la presente realización, siendo la resina de poliéster (B) PET, tiene una excelente transparencia, es industrialmente muy útil, por tanto preferible. En otras palabras, la composición de resina de poliéster obtenida mediante el amasado en estado fundido de la resina de poliéster (A) y el PET tiene una resistencia al calor y propiedades de barrera al UV mejorada, manteniendo una buena transparencia, por tanto, preferible. Además, la composición de resina de poliéster (C) de la presente realización tiene una excelente transparencia incluso cuando se estira y, por lo tanto, se puede utilizar preferiblemente no solo para un artículo moldeado por inyección y una lámina de una sola capa o multicapa sino también para películas obtenidas estirando estas láminas, artículos moldeados en láminas, recipientes huecos obtenidos por moldeo por inyección de soplado o moldeo por extrusión de soplado.

Ejemplos de uso específico de la composición de resina de poliéster (C) de la presente realización incluyen, pero no se limitan particularmente a, recipientes huecos para agua potable, bebidas carbonatadas, bebidas de café, bebidas de té verde, bebidas de té inglés, zumos carbonatados con zumos de frutas, bebidas deportivas, bebida de ácido láctico, vino, cerveza, licor destilado, vino de arroz, salsa de soja, salsa, aderezo, bebida de suplemento nutricional, crema de manos, peluquería, colirio, cosméticos, champú, jabón corporal, productos farmacéuticos, material de papelería, herramienta, aromático y desodorante; tubos plegables para pasta de mostaza, pasta de rábano picante, pasta de jengibre, pasta de ajo, leche condensada, mantequilla de cacahuete, margarina, crema de chocolate y pasta de dientes; películas de envoltorio interno para botellas de PET, queso, jamón y salchichas; películas de corte UV para vidrio de ventana; recipientes de envasado para gelatina, pudín, frutas cortadas, pasta de soja, cepillo de dientes, electrodomésticos eléctricos, semiconductores y comida de bebés.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente realización se describe con más detalle con referencia a los Ejemplos, pero el alcance de la presente realización no se limita a estos Ejemplos.

[Síntesis de la resina de poliéster (A) (Ejemplos de producción 1, 2 y 3)]

Se cargó un equipo de fabricación de poliéster de 0,15 m^3, equipado con una columna de fraccionamiento de lecho empacado, un condensador parcial, un condensador total, una trampa fría, un agitador, un equipo de calentamiento y un tubo de introducción de nitrógeno, con los monómeros del material de partida en las cantidades descritas en la Tabla 1, y se llevó a cabo la reacción de transesterificación en presencia de 0,03 moles de tetrahidrato de acetato de manganeso a 100 moles del componente de ácido dicarboxílico bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura elevada de 215 °C. Después de que la cantidad de destilado de metanol alcanzara el 90% o más de la cantidad teórica, se añadieron 0,01 moles de óxido de antimonio (III) y 0,06 moles de fosfato de trietilo a 100 moles de componente de ácido dicarboxílico, el aumento de temperatura y la reducción de presión se llevó a cabo lentamente y la polimerización se llevó a cabo a una temperatura final de 280 °C y 100 Pa o menos. La reacción se completó en el momento de lograr una viscosidad de fusión adecuada, obteniendo de este modo la resina de poliéster (A). Los resultados de la evaluación de la resina de poliéster (A) obtenida se muestran en la Tabla 1.

Obsérvese que las abreviaturas en la tabla significan lo siguiente.

DMT: tereftalato de dimetilo

NDCM: 2,6-dimetilnaftalenodicarboxilato

EG: etilenglicol

SPG: 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano

[Otras resinas de poliéster]

Se describen a continuación las resinas de poliéster que no tienen un esqueleto de acetal cíclico utilizadas en los presentes ejemplos. Los resultados de la evaluación de estas resinas de poliéster también se muestran en la Tabla 2.

(1) PET: tereftalato de polietileno (producto de Nippon Unipet Co., Ltd., nombre comercial: UNIPET RT553C)

(2) PEN: naftalato de polietileno (producto de TOYOBO Co., Ltd., nombre comercial: PN-510)

[Método de evaluación para cada resina de poliéster]

(1) Composición de copolimerización

Se calculó la composición de cada unidad constitucional mediante la medida del ^{1}H-RMN. La medida se llevó a cabo a 500 MHz utilizando un BRUKER'S BRUKER ADVANCE-500 III. Se utilizó cloroformo deuterado como disolvente. Para evaluar el PET y el PEN, se utilizó un disolvente mixto, cloroformo deuterado/ácido deuterotrifluoroacético (proporción de volumen: 9/1).

(2) Temperatura de transición vítrea

Utilizando DSC/TA-60WS producido por Shimadzu Corporation, se colocó en un recipiente sin sellar de aluminio, aproximadamente 10 mg de una resina de poliéster y se calentó a 280 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 20 °C/min en una corriente de gas nitrógeno (30 mL/min), y la resina fundida se enfrió bruscamente para preparar una muestra de medida. Se calentó de nuevo la muestra de medida a 280 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 20 °C/min en una corriente de gas nitrógeno (30 mL/min) para llevar a cabo la medida, y la temperatura, se definió como la temperatura de transición vítrea cuando se observó un cambio de la mitad de la diferencia de las líneas base entre antes y después de la transición de la curva DSC.

(3) Viscosidad intrínseca

La medida se llevó a cabo a 25 ºC utilizando un disolvente mixto (proporción en peso: fenol/1,1,2,2-tetracloroetano = 6/4). La medida se llevó a cabo utilizando VISCOTEK VISCÓMETRO RELATIVO Y501C.

(4) Índice de refracción

Se moldeó una resina de poliéster en un triángulo rectángulo isósceles (longitud de cada lado: 20 mm; espesor: 3 mm) mediante moldeo por inyección. Se llevó a cabo el moldeo por inyección utilizando SE130 producido por Sumitomo Heavy Industries, Ltd. Se moldearon las resinas de los Ejemplos de producción 1 a 3 bajo las condiciones de una temperatura del cilindro de 230 a 245 °C, una velocidad de inyección de 20 mm/min, y una temperatura del molde de 35 °C. Se moldearon el PET y el PEN bajo las mismas condiciones, con la excepción de que la temperatura del cilindro se cambió a 230 a 280 °C. Se utilizó la pieza moldeada obtenida sometida a tratamiento de recocido en un horno a Tg-20 °C durante 10 horas como muestra de medida y el índice de refracción se midió utilizando un medidor de índice de refracción producido por ATAGO Co., Ltd. a 589 nm (radiación D del sodio).

[Tabla 1]

		Ejemplo de producción 1	Ejemplo de producción 2	Ejemplo de producción 3
Síntesis de resina de poliéster (A)				
Cantidad de monómero cargado (mol)				
Componente de ácido dicarboxílico	NDCM	62.2	103.5	79.9
	DMT	186.7	103.5	148.3
Componente diol	SPG	37.3	62.1	50.2
	EG	410.8	310.5	360.5
Resultado de la evaluación de resina de poliéster (A)				
Composición de copolímero (% en moles)	NDCM	25	50	35
	SPG	15	30	22
Tg (° C)		105	120	111
Viscosidad intrínseca (dl / g)		0.68	0.67	0.68
Índice de refracción (nd)		1.575	1.576	1.575

[Tabla 2]

Otras resinas de poliéster		PET	PEN
Composición de copolímero (% en moles)	NDCM	0	100
	DMT	100	0
	EG	100	100
Tg (° C)		84	124
Viscosidad intrínseca (dl / g)		0.80	0.67
Índice de refracción (nd)		1.575	1.646

[Ejemplo 1]

Se utilizó la resina de poliéster sintetizada en el Ejemplo de producción 1 como la resina de poliéster (A) y la resina de PET mostrada en la Tabla 2 como la resina de poliéster (B). Se mezclaron en seco la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) en un tambor giratorio en las proporciones mostradas en la Tabla 3. Luego, la mezcla se amasó en estado fundido utilizando una extrusora uniaxial (diámetro del tornillo: 32 mmφ, L/D: 32) para producir una composición de resina de poliéster (C) como una lámina de 0,2 mm de espesor. Las condiciones de producción de la película fueron una temperatura del cilindro de 235 a 265 °C, una temperatura del troquel en T de 265 °C, el número de rotación del tornillo de 40 rpm y una temperatura de enfriamiento del rodillo de 75 °C. Se llevaron a cabo diversas evaluaciones mediante el método descrito a continuación.

La lámina obtenida de la composición de resina de poliéster (C) se estiró biaxialmente de manera simultánea a 3,0 x 3,0 veces a las temperaturas mostradas en la tabla 3, con una temperatura de precalentamiento durante 30 segundos para obtener el artículo moldeado procesado secundario de poliéster (D), y se midió el valor de turbidez del mismo. El estiramiento se llevó a cabo utilizando una máquina de estiramiento biaxial EX10-5S producida por TOYO SEIKI Co., Ltd. Los resultados de la evaluación de la composición de resina (C) y el artículo moldeado procesado secundario (D) se muestran en la Tabla 3.

[Método de evaluación de la lámina obtenida de la composición de resina de poliéster (C)]

(1) Composición

Se calculó la composición de cada unidad constitucional mediante la medida del ^{1}H-RMN. La medida se se llevó a cabo a 500 MHz utilizando un BRUKER'S BRUKER ADVANCE-500 III. Se utilizó como disolvente un disolvente mixto, cloroformo deuterado/ácido deuterotrifluoroacético (proporción de volumen: 9/1).

(2) Temperatura de transición vítrea

Utilizando DSC/TA-60WS producido por Shimadzu Corporation, se colocó en un recipiente sin sellar de aluminio, aproximadamente 10 mg de la lámina de la composición de resina de poliéster y se calentó a 280 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 20 °C/min en una corriente de gas nitrógeno (30 mL/min), y la resina fundida se enfrió bruscamente para preparar una muestra de medida. La muestra se midió bajo las mismas condiciones, y la temperatura se definió como la temperatura de transición vítrea cuando se observó un cambio de la mitad de la diferencia de las líneas base entre antes y después de la transición de la curva DSC.

(3) Valor de turbidez

Se midió el valor de turbidez de la lámina de 0,2 mm de espesor de acuerdo con JIS K-7105, ASTM D1003. El equipo de medida utilizado fue un equipo de medida del valor de turbidez (tipo de modelo: COH-300A) producido por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.; Ltd.

(4) Transmitancia de luz a una longitud de onda de 350 nm

Para la transmitancia de luz a una longitud de onda de 350 nm, se midió una lámina de 0,2 mm de espesor utilizando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR modelo UV-3100PC y un MPC-3100, compartimento de muestras grandes multipropósito, producido por Shimadzu Corporation.

[Evaluación del artículo moldeado procesado secundario de poliéster (D)]

(5) Valor de turbidez

Para el valor de turbidez, se midió una película de 0,02 mm de espesor de acuerdo con JIS K-7105, ASTM D1003. El equipo de medida utilizado fue un equipo de medida del valor de turbidez (tipo de modelo: COH-300A) producido por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., Ltd.

[Ejemplos 2 a 3]

La composición de resina de poliéster (C) como una lámina y el artículo moldeado secundario procesado de poliéster biaxialmente estirado (D) se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que la proporción de amasado en estado fundido de la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) en el Ejemplo 1 se cambió por la proporción mostrada en la Tabla 3, y se llevaron a cabo diversas evaluaciones. Los resultados de la evaluación de la composición de resina (C) y el artículo moldeado procesado secundario (D) se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplos 4 y 5]

La composición de resina de poliéster (C) como una lámina y el artículo moldeado secundario procesado de poliéster biaxialmente estirado (D) se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que, en el Ejemplo 1, la resina de poliéster sintetizada en el Ejemplo de producción 3 se utilizó como resina de poliéster (A), la proporción de amasado en estado fundido de la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) y la temperatura de estiramiento de la lámina de resina de poliéster (C) se cambiaron por los valores mostrados en la Tabla 4 Los resultados de la evaluación de la composición de resina (C) y el artículo moldeado procesado secundario (D) se muestran en la Tabla 4.

[Ejemplos comparativos 1 a 3]

La composición de resina de poliéster (C) como una lámina y el artículo moldeado secundario procesado de poliéster biaxialmente estirado (D) se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que, en el Ejemplo 1, la resina de poliéster sintetizada en el Ejemplo de producción 2 se utilizó como la resina de poliéster (A), la proporción de amasado en estado fundido de la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B), y la temperatura de estiramiento de la lámina de resina de poliéster (C) se cambiaron por los valores mostrados en la Tabla 5, y se llevaron a cabo diversas evaluaciones. Los resultados de la evaluación de la composición de resina (C) y el artículo moldeado procesado secundario (D) se muestran en la Tabla 5.

[Ejemplos comparativos 4 a 6]

Utilizando la resina de PEN en lugar de la resina de poliéster (A) y la resina de PET que se muestra en la Tabla 2 como la resina de poliéster (B), se mezclaron en seco el PEN y la resina de poliéster (B) en un tambor giratorio en la proporción que se muestra en la Tabla 6, y posteriormente la mezcla se amasó en estado fundido utilizando una extrusora uniaxial (diámetro del tornillo: 32 mmφ, L/D: 32) para producir una composición de resina de poliéster (C) como una lámina de 0,2 mm de espesor. Las condiciones de producción de la película fueron una temperatura del cilindro de 235 a 285 °C, una temperatura del troquel en T de 285 °C, el número de rotación del tornillo de 40 rpm y una temperatura de enfriamiento del rodillo de 75 °C. Se llevaron a cabo diversas evaluaciones mediante el método descrito a continuación.

La lámina obtenida de la composición de resina de poliéster (C) se estiró biaxialmente de manera simultánea a 3,0 x 3,0 veces a las temperaturas mostradas en la Tabla 6, con una temperatura de precalentamiento durante 30 segundos, para obtener el artículo moldeado procesado secundario de poliéster (D), y se llevaron a cabo diversas evaluaciones. Los resultados de la evaluación de la composición de resina (C) y el artículo moldeado procesado secundario (D) se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 3]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Resina de poliéster (A)		Ejemplo de producción 1	Ejemplo de producción 1	Ejemplo de producción 1
Resina de poliéster (B)		PET	PET	PET
Diferencia de índice de refracción		0.000	0.000	0.000
Diferencia de temperatura de transición vítrea (° C)		21	21	21
Relación de fusión-amasado (% en peso)				
Resina de poliéster (A)		1	3	7
Resina de poliéster (B)		99	97	93
Evaluación de la composición de resina de poliéster (C)				
Composición	SPG (% mol)	0.1	0.4	0.9
	NDCM (% mol)	0.2	0.6	1.4
Temperatura de transición vítrea (° C)		85	85	85
Transmisión de luz a una longitud de onda de		20	8	6

350 nm (%)			
Valor de turbidez (%)	0.2	0.2	0.3
Estiramiento de la composición de resina de poliéster (C)			
Temperatura de estiramiento (° C)	100	100	100
Evaluación del artículo moldeado procesado secundario de poliéster (D)			
Valor de turbidez (%)	0.1	0.1	0.1

[Tabla 4]

		Ejemplo 4	Ejemplo 5
Resina de poliéster (A)		Ejemplo de producción 3	Ejemplo de producción 3
Resina de poliéster (B)		PET	PET
Diferencia de índice de refracción		0.000	0.000
Diferencia de temperatura de transición vítrea (° C)		27	27
Relación de fusión-amasado (% en peso)			
Resina de poliéster (A)		5	10
Resina de poliéster (B)		95	90
Evaluación de la composición de resina de poliéster (C)			
Composición	SPG (% mol)	0.8	1.7
	NDCM (% mol)	1.3	2.6
Temperatura de transición vítrea (° C)		85	86
Transmisión de luz a una longitud de onda de 350 nm (%)		7	5
Valor de turbidez (%)		0.4	0.7
Estiramiento de la composición de resina de poliéster (C)			
Temperatura de estiramiento (° C)		105	105
Evaluación del artículo moldeado procesado secundario de poliéster (D)			
Valor de turbidez (%)		0.3	0.6

[Tabla 5]

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Resina de poliéster (A)		Ejemplo de producción 2	Ejemplo de producción 2	Ejemplo de producción 2
Resina de poliéster (B)		PET	PET	PET
Diferencia de índice de refracción		0.001	0.001	0.001
Diferencia de temperatura de transición vítrea (° C)		36	36	36
Relación de fusión-amasado (% en peso)				
Resina de poliéster (A)		1	3	5
Resina de poliéster (B)		99	97	95
Evaluación de la composición de resina de poliéster (C)				
Composición	SPG (% mol)	0.2	0.6	1.0
	NDCM (% mol)	0.3	1.0	1.7
Temperatura de transición vítrea (° C)		85	85	85
Transmisión de luz a una longitud de onda de		9	6	5

350 nm (%)			
Valor de turbidez (%)	0.3	0.6	1.1
Estiramiento de la composición de resina de poliéster (C)			
Temperatura de estiramiento (° C)	130	120	150
Evaluación del artículo moldeado procesado secundario de poliéster (D)			
Valor de turbidez (%)	20.0	36.0	57.5

[Tabla 6]

		Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Resina de poliester		PEN	PEN	PEN
Resina de poliéster (B)		PET	PET	PET
Diferencia de índice de refracción		0.071	0.071	0.071
Diferencia de temperatura de transición vítrea (° C)		40	40	40
Relación de fusión-amasado (% en peso)				
Resina de poliester		1	2	3
Resina de poliéster (B)		99	98	97
Evaluación de la composición de resina de poliéster (C)				
Composición	SPG (% mol)	0.0	0.0	0.0
	NDCM (% mol)	0.8	1.6	2.4
Temperatura de transición vítrea (° C)		86	86	86
Transmisión de luz a una longitud de onda de 350 carreras (%)		11	15	16
Valor de turbidez (%)		27.4	51.7	53.5
Estiramiento de la composición de resina de poliéster (C)				
Temperatura de estiramiento (° C)		130	120	150
Evaluación del artículo moldeado procesado secundario de poliéster (D)				
Valor de turbidez (%)		24.0	32.1	41.0

Aplicabilidad industrial

La composición de resina de poliéster de la presente invención tiene una excelente resistencia al calor, transparencia, propiedades de barrera al UV y presenta una excelente transparencia incluso después del estirado, por lo tanto es aplicable adecuadamente para láminas, películas, artículos moldeados en láminas y recipientes huecos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de poliéster que comprende:

una resina de poliéster (A) que comprende, como una unidad de diol, una unidad derivada de un diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico, y como una unidad de ácido dicarboxílico, una unidad derivada de un ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno; y

una resina de poliéster (B) que no tiene un esqueleto de acetal cíclico, y

en donde la composición de resina de poliéster satisface los siguientes (1) y (2):

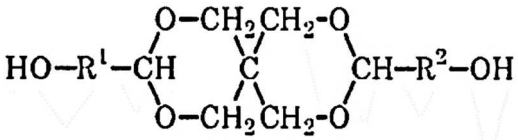
(1) la diferencia del índice de refracción entre la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) es 0,005 o menos, midiéndose el índice de refracción con la radiación D del sodio como una fuente de luz;

(2) la diferencia de temperatura de transición vítrea entre la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) es 35 °C o menos, en donde la temperatura de transición vítrea se mide por calorimetría diferencial de barrido.

2. La composición de resina de poliéster según la reivindicación 1, en donde, en la resina de poliéster (A), una proporción de la unidad derivada del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en la unidad de diol es de 1 a 80% en moles, y una proporción de la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en la unidad de ácido dicarboxílico es de 1 a 100% en moles.

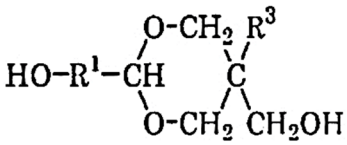
3. La composición de resina de poliéster según la reivindicación 1 o 2, en donde, en la composición de resina de poliéster, una proporción de la unidad derivada del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en una unidad de diol completa es de 0,05 a 2,0% en moles, y una proporción de la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en una unidad de ácido dicarboxílico completa es de 0,1 a 3,0% en moles.

4. La composición de resina de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la unidad derivada del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en la resina de poliéster (A) es una unidad derivada de un diol representado por la fórmula general (1) o la fórmula general (2):



(1)

en donde R^1 y R^2 son, cada uno independientemente, un grupo hidrocarbonado divalente seleccionado del grupo que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos hidrocarbonados cicloalifáticos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono;



(2)

en donde R^1 es el mismo que se definió anteriormente, y R^3 es un grupo hidrocarbonado divalente seleccionado del grupo que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos hidrocarbonados cicloalifáticos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono.

5. La composición de resina de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la unidad derivada del diol que tiene un esqueleto de acetal cíclico en la resina de poliéster (A) es una unidad derivada de 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, o 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxano.

6. La composición de resina de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en la resina de poliéster (A) es una unidad derivada de al menos un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico.

7. La composición de resina de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la unidad derivada del ácido dicarboxílico que tiene un esqueleto de naftaleno en la resina de poliéster (A) es una unidad derivada del ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

8. La composición de resina de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la unidad derivada de un diol que no tiene un esqueleto de acetal cíclico que compone la resina de poliéster (B) se selecciona del grupo que consiste en dioles alifáticos; dioles cíclicos; compuestos de éter; bisfenoles seleccionados de 4,4'-(1-metiletilideno)bisfenol, metilenbisfenol (bisfenol F), 4,4'-ciclohexilidenbisfenol (bisfenol Z) y 4,4'-sulfonilbisfenol (bisfenol S), y aductos de óxido de alquileno de los bisfenoles anteriores; y compuestos dihidroxilados aromáticos seleccionados de hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxidifeniléter y 4,4'-dihidroxidifenilbenzofenona, y aductos de óxido de alquileno de los compuestos dihidroxilados aromáticos anteriores.

9. La composición de resina de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la resina de poliéster (B) es una resina de poliéster aromático compuesta de la unidad de ácido dicarboxílico derivada de al menos un ácido dicarboxílico aromático seleccionado de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, y la unidad diol derivada de al menos un diol seleccionado de etilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y bisfenol A.

10. La composición de resina de poliéster según la reivindicación 9, en donde la resina de poliéster (B) se selecciona de tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, (2,6)naftalato de polietileno y tereftalato-isoftalato de polietileno.

11. La composición de resina de poliéster según la reivindicación 10, en donde la resina de poliéster (B) es tereftalato de polietileno.

12. La composición de resina de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la transmitancia de luz de la composición de resina de poliéster a una longitud de onda de 350 nm es 30%/200 µm o menos, medida utilizando un espectrómetro UV-VIS-NIR y una lámina de 0,2 mm de espesor.

13. Un artículo moldeado procesado secundario de poliéster obtenido estirando la composición de resina de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. El artículo moldeado procesado secundario de poliéster según la reivindicación 13, que tiene un valor de turbidez de 5%/20 µm o menos, midiéndose el valor de turbidez de acuerdo con JIS K-7105 y utilizando una película de 0,02 mm de espesor.