

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 413**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2011 PCT/KR2011/003710**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011 WO11145899**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011 E 11783781 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2573136**

54 Título: **Mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster, y producto moldeado que utiliza la misma**

30 Prioridad:

20.05.2010 KR 20100047231

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

01.02.2017

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
310 Pangyo-Ro, Bundang-Gu
Seongnam-Si, Gyeonggi-Do 463-400, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, ROY;
KIM, JONG-RYANG;
LEE, KYE-YUNE;
SHIN, JONG-WOOK y
YOO, YOUNG-MAN**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 599 413 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

Mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster, y producto moldeado que utiliza la misma

[Campo técnico]

La presente invención se refiere a una mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster y a un artículo moldeado que utiliza la misma y, más concretamente, a una mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster y a un artículo moldeado que utiliza la misma y que tiene una resistencia al impacto y resistencia al calor superiores.

[Antecedentes en el estado de la técnica]

La resina de ácido poliláctico (PLA) es una resina de origen vegetal que se puede obtener a partir de plantas tales como el maíz, y tiene propiedad biodegradable. En comparación con las resinas convencionales derivadas del petróleo tales como resina de poliestireno, resina de cloruro de polivinilo (PVC), resina de polietileno, y demás, la resina de ácido poliláctico es ventajosa porque permite ahorrar los recursos de petróleo, evitar descargas de gas de ácido carbónico, y por lo tanto disminuir la contaminación ambiental. Recientemente, la contaminación ambiental por residuos plásticos se ha convertido en un problema social. Por lo tanto, en lugar de los plásticos convencionales (resina de petróleo), se trató de usar la resina de ácido poliláctico en las áreas de empaquetado y envases de alimentos, fundas para dispositivos electrónicos, y otras. Sin embargo, en comparación con las resinas convencionales derivadas del petróleo, la resistencia al impacto y resistencia al calor de la resina de ácido poliláctico no es satisfactoria.

Para resolver estos inconvenientes, la resina de ácido poliláctico se mezcla con una o más resinas plásticas convencionales derivadas del petróleo. Por ejemplo, en la patente coreana puesta a disposición con el No. 10-2005-0056021, se mezclan resina de ácido poliláctico y resina de policarbonato para compensar la baja resistencia al impacto y al calor del ácido poliláctico. Sin embargo, en este caso, al aumentar la cantidad de resina de policarbonato de la mezcla para aumentar la resistencia al impacto y la resistencia al calor, la parte de la resina plástica de petróleo aumenta y la parte de la resina de ácido poliláctico disminuye en la mezcla. De este modo, el objetivo de la utilización de ácido poliláctico no se cumple suficientemente.

El documento WO 2005/063886 A1 divulga una mezcla polimérica biodegradable que comprende un biopolímero altamente flexible, un biopolímero rígido y un compatibilizador.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster y un artículo moldeado con la misma que tiene resistencia al impacto y una resistencia al calor superiores y que incluye también una cantidad relativamente grande de bio-materiales.

[Solución técnica]

Con el fin de conseguir estos objetos, la presente invención proporciona una mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster que comprende: de un 5 a un 95% de peso de resina de ácido poliláctico; y de 5 a 95% de peso de resina de copoliéster que es un producto de copolimerización de un componente ácido que incluye ácido tereftálico y un componente de diol que incluye de 5 a 99% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol y de 1 a 60% en moles de isosorbida, y tiene una estructura repetida de una porción de ácido derivada del componente ácido y una porción de diol derivada del componente de diol, en el que la resistencia al impacto Izod de la mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster es igual o superior a 30 J/m, medida a 23 °C con una máquina de medición de resistencia al impacto Izod de acuerdo con el método ASTM D256, y la resina de copoliéster muestra una temperatura de transición vítrea (Tg) igual o superior a 90 °C. Además, la presente invención proporciona un artículo moldeado que se produce mediante el moldeo de la mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster.

[Efectos ventajosos]

La mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster de acuerdo con la presente invención se prepara mediante la mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster que incluye isosorbida (bio-monómero). Por lo tanto, incluso cuando aumenta la cantidad de resina de copoliéster, la cantidad total de los bio-materiales (resina de ácido poliláctico e isosorbida) en la mezcla se mantiene relativamente grande, lo que hace que la mezcla sea respetuosa con el medio ambiente y también compensa (aumenta) la baja resistencia al impacto y al calor de la resina de ácido poliláctico. En comparación con una mezcla que incluya otras resinas convencionales derivadas del petróleo, la mezcla de la presente invención puede evitar la formación de burbujas de aire durante el proceso de

termoconformado. Por lo tanto, no es necesario el proceso de secado adicional de los artículos moldeados y es ventajoso económicamente y en ahorro de tiempo.

[Modo de la invención]

En adelante se explicará la presente invención con más detalle.

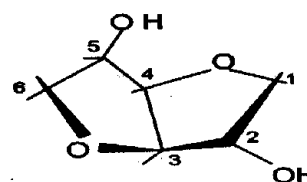
La mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster de acuerdo con la presente invención comprende resina de ácido poliláctico (PLA) y resina de copoliéster que contiene isosorbida (bio-monómero).

La resina de ácido poliláctico utilizada en la presente invención incluye resina de ácido poliláctico convencional y en concreto resina de ácido poliláctico disponible comercialmente. Generalmente, la resina de ácido poliláctico puede prepararse a partir de monómeros derivados de ácido L-láctico y/o ácido D-láctico. Si el efecto ventajoso de la presente invención no se deteriora, la resina de ácido poliláctico puede incluir (es decir, se puede preparar con) una cierta cantidad de otros monómeros que no se deriven de ácido L-láctico y/o ácido D-láctico. La resina de ácido poliláctico se puede preparar mediante diversos métodos. El método más característico es una polimerización por apertura de anillo de lactida que se produce a partir del ácido láctico. Sin embargo, el método para la preparación de ácido poliláctico no se limita a este método, y el ácido poliláctico se puede preparar también por policondensación directa del ácido láctico. La resina de ácido poliláctico preparada con monómero derivado del ácido L-láctico o ácido D-láctico es un polímero cristalino que tiene un punto de fusión alto. Sin embargo, cuando la resina de ácido poliláctico se prepara con L-lactida, D-lactida y meso-lactida derivada del ácido L-láctico y el ácido D-láctico, la cristalinidad y el punto de fusión del ácido poliláctico pueden variar de acuerdo con las cantidades de L-lactida, D-lactida y meso-lactida. Por lo tanto, la cantidad de cada componente se puede determinar de acuerdo con el uso del ácido poliláctico.

El número de peso molecular medio de la resina de ácido poliláctico utilizada en la presente invención es de 10.000 a 500.000, y preferiblemente de 10.000 a 300.000. Cuando el número de peso molecular medio de la resina de ácido poliláctico es inferior a 10.000, las propiedades físicas tales como la resistencia al impacto pueden ser insuficientes. Cuando el número de peso molecular medio de la resina de ácido poliláctico es superior a 500.000, es difícil moldear el ácido poliláctico, debido a su alto peso molecular.

En la presente invención, la resina de copoliéster se utiliza no sólo para mejorar la resistencia al impacto y la resistencia al calor de la mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster, sino también para aumentar la cantidad de bio-materiales en la mezcla. La resina de copoliéster es un producto de copolimerización de un componente ácido que incluye ácido tereftálico y un componente de diol que incluye de 5 a 99% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol y de 1 a 60% en moles de isosorbida (fórmula química 1), y tiene una estructura repetida de una porción de ácido derivada del componente ácido y una porción de diol derivada del componente diol.

< Fórmula química 1 >



El componente ácido incluye ácido tereftálico como componente principal. Específicamente, el componente ácido puede consistir en ácido tereftálico solamente, o puede consistir en ácido tereftálico y uno o más componentes de ácido de copolimerización (monómeros de copolimerización) para mejorar las propiedades físicas de la resina de poliéster. El componente de ácido de copolimerización se puede seleccionar del grupo que consiste en componente de ácido dicarboxílico aromático de 8 a 14 átomos de carbono y componente de ácido dicarboxílico alifático de 4 a 12 átomos de carbono. La cantidad del componente de ácido de copolimerización es preferiblemente de 0 a 50% en moles, por ejemplo, de 0,1 a 40% en moles, y más preferiblemente de 0,1 a 10% en moles con respecto al componente ácido total. Si la cantidad del componente de ácido de copolimerización es inferior o mayor que el intervalo mencionado anteriormente, la mejora de las propiedades físicas de la resina de poliéster puede ser insuficiente, o incluso las propiedades físicas originales de la resina de poliéster se pueden deteriorar. El componente de ácido dicarboxílico aromático de 8 a 14 átomos de carbono incluye componentes de ácido dicarboxílico aromáticos convencionales para preparar resina de poliéster, a excepción del componente de ácido tereftálico, y sus ejemplos incluyen ácido isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico tal como ácido naftaleno 2,6-dicarboxílico, ácido difenil dicarboxílico, y otros. El componente de ácido dicarboxílico alifático de 4 a 12 átomos de carbono incluye componentes convencionales de ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos para la preparación de resina de poliéster, y ejemplos de los mismos incluyen ácido ciclohexano dicarboxílico tal como

ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexano dicarboxílico, y demás, ácido ftálico, ácido sebácico, ácido succínico, ácido succínico isodecilo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido azelaico, y otros. El componente ácido puede consistir en un solo componente o en dos o más componentes mezclados. En esta memoria descriptiva, el término "componente de ácido tereftálico" incluye el ácido tereftálico, éster de alquilo (alquilo inferior (de 1 a 4 átomos de carbono) de éster tales como monometil, monoetil, dimetilo, dietilo o éster de dibutilo) del mismo, y/o anhídrido de ácido del mismo, que reaccionan con el componente glicol para formar una fracción de tereftaloilo. El componente ácido y el componente diol reaccionan entre sí en la reacción de polimerización convencional, y el hidrógeno, el grupo hidroxilo o el grupo alcoxi se eliminan del componente ácido y del componente diol para permanecer como residuos. En esta memoria descriptiva, los términos "porción de ácido" y "porción diol" significan los residuos del componente de ácido y del componente diol.

El componente de diol incluye (i) de 5 a 99% en moles, preferiblemente de 5 a 95% en moles, más preferiblemente de 8 a 91% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol y (ii) de 1 a 60% en moles, preferiblemente rango % en moles de la siguiente Ecuación 1 e igual o menos al 60% en moles, más preferiblemente de 4 a 40% en moles de isosorbida con respecto al componente de diol total. En la siguiente ecuación 1, ISB mol% representa la cantidad de isosorbida, y CHDM mol% representa la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol.

$$[\text{Ecuación 1}] \quad 0,0012 (\text{CHDM mol}\%)^2 - 0,2401 (\text{CHDM mol}\%) + 14,136 \leq \text{ISB mol}\% \\ \leq 0,0049 (\text{CHDM mol}\%)^2 - 0,2255 (\text{CHDM mol}\%) + 71,176$$

Además de (i) 1,4-ciclohexanodimetanol y (ii) isosorbida, el componente diol puede incluir además (iii) etilenglicol y (iv) otro componente diol de copolimerización (monómero) para mejorar las propiedades físicas de la resina de poliéster. El componente diol de copolimerización puede ser seleccionado de entre dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol (por ejemplo, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol), 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol (por ejemplo, 1,6-hexanodiol), neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol), 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, tetrametilciclobutanodiol mezclas de los mismos, y otros. A excepción de (i) 1,4-ciclohexanodimetanol y (ii) de isosorbida, si se utiliza otro componente diol, el principal componente del otro componente diol es preferiblemente (iii) etilenglicol. La cantidad de (iv) el otro componente diol de copolimerización para mejorar las propiedades físicas de la resina de poliéster es preferiblemente de 0 a 50% en moles, por ejemplo 0,1 a 40% en moles, y más preferiblemente de 0,1 a 10% en moles con respecto al componente total de diol. En la resina de poliéster de la presente invención, mediante el control de las cantidades de 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida (1,4:3,6-dianhidroglucitol) como se ha indicado anteriormente, la resistencia al impacto de la resina de poliéster aumenta rápidamente en proporción a la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol. Por lo tanto, en la presente invención, 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida mejoran las propiedades físicas, tales como capacidad de moldeo de un homopolímero preparado con ácido tereftálico y etilenglicol solamente. Cuando la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol es menor que 5% en moles, la resistencia al impacto de la resina de poliéster puede ser insuficiente. Cuando la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol es más de 99% en moles, la cantidad de isosorbida es menos de 1% en moles y la resistencia al calor de la resina de poliéster puede disminuir. Mientras que, cuando la cantidad de isosorbida es menos de 1% en moles, la resistencia al calor de la resina de poliéster puede ser insuficiente, cuando la cantidad de isosorbida es más de 60% en moles, el color de la resina de poliéster puede volverse de color amarillo.

Cuando la resina de poliéster se moldea en una muestra de ensayo de un grosor de 3,2 mm, la resistencia al impacto Izod (método ASTM D256, medición de la temperatura: 23 °C) de la muestra de ensayo es preferiblemente igual o superior a 50 J/m. Por otro lado, cuando una resina de copoliéster se prepara con sólo el etilenglicol e isosorbida, la muestra de ensayo tiene en general una resistencia al impacto Izod igual o inferior a 50 J/m. Cuando la resina de poliéster utilizada en la presente invención se recuece a 300 °C durante 5 minutos, y se enfría a temperatura ambiente, y luego se vuelve a calentar (segunda exploración) con una velocidad creciente de temperatura de 10°C/min, la resina de poliéster muestra preferentemente una temperatura de transición vítrea (Tg) igual o superior a 90°C. Mientras tanto, cuando la resina de poliéster utilizada en la presente invención se disuelve con ortoclorofenol (OCP) a una concentración de 1,2 g/dL, la resina de poliéster muestra una viscosidad intrínseca igual o superior a 0,35 dL/g, preferiblemente superior a 0,40 dL/g, y más preferiblemente de 0,45 dL/g, a la temperatura de 35 °C. La resina de poliéster utilizada en la presente invención tiene una resistencia al calor y al impacto superiores. Por lo tanto, cuando la resina de poliéster se mezcla con resina de ácido poliláctico, la resina de poliéster compensa la baja resistencia al impacto y al calor del ácido poliláctico.

La resina de copoliéster se puede preparar mediante una reacción de esterificación (Paso 1) y una reacción de policondensación (Paso 2). La reacción de esterificación (Paso 1) puede llevarse a cabo de manera discontinua o de manera continua. Cada reactivo (componente ácido y componente diol) puede ser introducido en un reactor por separado, pero es preferible introducir una suspensión incluyendo el componente diol y el componente ácido en el reactor.

Se explicará el método de polimerización de la resina de copoliéster con más detalle. En primer lugar, el componente diol y el componente ácido se introducen en el reactor de modo que la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol es de 10 a 90 partes peso, preferiblemente 20 a 80 partes de peso con respecto a 100 partes de peso del componente ácido, y la reacción de esterificación se lleva a cabo a 200-300 °C, preferiblemente a 240-260 °C, y más preferiblemente a 245-255 °C y por un aumento de la presión de 0,1 a 3,0 kg/cm², preferiblemente de 0,2 a 3,0 kg/cm². Si la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol es menor que 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del componente ácido, el componente ácido sin reaccionar puede permanecer después de la reacción de polimerización y la transparencia de la resina se puede deteriorar. Si la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol es más de 90 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del componente ácido, la velocidad de reacción de polimerización puede llegar a ser demasiado lenta, y la productividad de la resina puede ser insatisfactoria. El tiempo de reacción de la reacción de esterificación (tiempo medio de retención) es generalmente de 100 minutos a 10 horas, preferiblemente de 2 horas a 500 minutos, pudiendo variar de acuerdo con la temperatura de reacción, la presión de reacción, la proporción de componente diol y el componente de ácido, y demás. Cuando el proceso para la preparación de resina de poliéster se divide en la reacción de esterificación (Paso 1) y la reacción de policondensación (Paso 2), la reacción de esterificación no requiere un catalizador, pero el catalizador se puede utilizar para reducir el tiempo de reacción.

Después de la terminación de la reacción de esterificación (Paso 1), se lleva a cabo la reacción de policondensación (Paso 2). Antes del inicio de la reacción de policondensación (Paso 2), un catalizador de policondensación, un estabilizador, un agente abrillantador y otros aditivos se pueden añadir al producto de la reacción de esterificación. El catalizador de policondensación se puede seleccionar de entre un catalizador convencional a base de titanio, un catalizador a base de germanio, un catalizador a base de antimonio, un catalizador a base de aluminio, un catalizador a base de estaño, y mezclas de los mismos.

Los ejemplos preferibles de catalizador a base de titanio incluyen titanato de tetraetilo, titanato de acetiltripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de polibutilo, titanato de 2-etilhexilo, titanato de octileno glicol, titanato de lactato, titanato de trietanolamina, titanato de acetilacetato, titanato de éster etilacetoacético, titanato de isoestearilo, dióxido de titanio, coprecipitados de dióxido de titanio/dióxido de silicio, coprecipitados de dióxido de titanio/dióxido de circonio, y demás. Ejemplos del catalizador a base de germanio preferiblemente incluyen dióxido de germanio y coprecipitados de dióxido de germanio. Como estabilizador para la reacción de policondensación, pueden utilizarse los estabilizantes convencionales a base de fósforo, tales como ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, y demás. Preferiblemente, se añade el estabilizador de modo que la cantidad de fósforo del estabilizador es de 10 a 100 ppm con respecto al peso total del polímero producido. Cuando la cantidad de fósforo del estabilizador es menor de 10 ppm, la resina de poliéster puede no ser suficientemente estabilizada y el polímero puede llegar a ser de color amarillo. Cuando la cantidad de fósforo es más de 100 ppm, el grado de polimerización del polímero puede ser insuficiente. El agente abrillantador se añade para mejorar la propiedad de color del polímero. Ejemplos de agente abrillantador incluyen agente abrillantador convencional, tal como acetato de cobalto, propionato de cobalto, y otros. Si es necesario, se puede utilizar como agente abrillantador un agente abrillantador orgánico. La cantidad preferible del agente abrillantador es de 0 a 100 ppm con respecto al peso total del polímero producido. Generalmente, la reacción de policondensación se lleva a cabo a una temperatura de 260 a 290 °C, preferiblemente de 260 a 280 °C, y más preferiblemente de 265 a 275 °C y a una presión reducida de 400 a 0,1 mmHg. La presión reducida de 400 a 0,1 mmHg se mantiene con el fin de eliminar el subproducto (glicol) de la reacción de policondensación. La reacción de policondensación puede llevarse a cabo hasta que la resina de poliéster alcance la viscosidad intrínseca deseada y, por ejemplo, puede llevarse a cabo durante un tiempo medio de retención de 1 a 10 horas.

La mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster de acuerdo con la presente invención incluye de 5 a 95% en peso, preferiblemente de 10 a 90% en peso de resina de ácido poliláctico; y de 5 a 95% en peso, preferiblemente de 5 a 90% en peso, y más preferiblemente de 10 a 85% en peso de resina de poliéster. En la mezcla, cuando la cantidad de la resina de ácido poliláctico es inferior al 5% en peso, o la cantidad de la resina de copoliéster es superior al 90% en peso, las ventajas de la resina de ácido poliláctico, específicamente, la biodegradabilidad, el ahorro de los recursos de petróleo, la reducción de la descarga de gas ácido carbónico, y demás pueden no ser alcanzadas. Cuando la cantidad de la resina de ácido poliláctico es superior al 95% en peso, o la cantidad de la resina de copoliéster es menor al 5% en peso, la resistencia al impacto y la resistencia al calor de la mezcla se deterioran, y la mezcla no se puede utilizar para la producción de varios tipos artículos moldeados. Si es necesario, además de la resina de ácido poliláctico y la resina de copoliéster, se pueden utilizar en la mezcla de 0 a 40 partes en peso, por ejemplo, de 1 a 30 partes en peso de otra resina con respecto a 100 partes en peso de la mezcla.

La resina de ácido poliláctico y la resina de copoliéster pueden ser simplemente mezcladas y luego extruidas o moldeadas por inyección directa. Además, se puede realizar la mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster y la extrusión del compuesto para producir pellets, y el chip de mezcla en forma de pellets se enfría y se cristaliza y se puede utilizar para la extrusión o el moldeo por inyección de artículos.

Cuando la mezcla de la presente invención se moldea en una muestra de ensayo de un grosor de 3,0 mm, la resistencia al impacto Izod (método ASTM D256, medición de la temperatura: 23 °C) de la muestra es igual o superior a 30 J/m, y preferiblemente, igual o superior a 50 J/m.

La mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster de acuerdo con la presente invención se puede utilizar para producir artículos moldeados que presenten las formas deseadas (por ejemplo, una lámina) mediante procesos de moldeo convencionales, tales como moldeo por inyección, extrusión, moldeo por extrusión-soplado, moldeo por inyección-soplado, una extrusión de perfil, y demás y, si es necesario, mediante procesos de post-procesamiento tales como procesos de termoconformado.

[Realización preferida]

A continuación, se proporcionan ejemplos y ejemplos comparativos para ilustrar la presente invención con más detalle, sin que la presente invención limitada por los siguientes ejemplos.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, las evaluaciones del polímero (mezcla) se llevan a cabo de la siguiente manera.

(1) Resistencia al calor (Tg): temperatura de transición vítrea (Tg). Un polímero (mezcla) se recuece a 300 °C durante 5 minutos y se enfría a temperatura ambiente. A continuación, el polímero se calienta a una velocidad creciente de temperatura de 10 °C/min (2ª exploración), y Tg se mide durante la segunda exploración..

(2) Resistencia al impacto: Una muestra de ensayo que tiene un espesor de 3,0 mm se prepara con un polímero (mezcla). La muestra de ensayo se mella de acuerdo con ASTM D256, y la resistencia al impacto Izod se mide a 23 °C con una máquina de medición de resistencia al impacto Izod.

(3) Formación de burbujas de aire después del proceso de termoconformado: Un polímero (mezcla) es termoconformado a una placa con forma de "SK" a 130 °C con una máquina de termoconformado Gaiss, y la formación de burbujas de aire se examina a simple vista.

(4) Inclusión de material nocivo: la inclusión de material nocivo en un polímero se examina con espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

[Ejemplo de fabricación 1] Preparación de resina de copoliéster

6 moles de ácido tereftálico (componente ácido) y 138 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 313 g de etilenglicol, y 105 g de isosorbida (componente diol) con respecto a los 6 moles de ácido tereftálico se mezclaron en un reactor de 3L que tiene un agitador y un condensador, y el reactor se calentó lentamente a 255 °C para llevar a cabo la reacción de esterificación. El agua producida durante la reacción de esterificación se eliminó del sistema de reacción. Cuando la producción y el flujo de salida de agua se completaron, los reactivos se transfirieron a un reactor de policondensación que tiene un agitador, un condensador de enfriamiento y un sistema de vacío. Un catalizador, un estabilizador y un agente abrillantador se añadieron a los reactivos de esterificación, y la temperatura interna del reactor se aumentó de 240 °C a 275 °C, la presión se redujo a 50 mmHg a partir de la presión atmosférica (primera reducción de la presión) y el etilenglicol se retiró durante 40 minutos bajo la reacción de baja presión. La presión se redujo más lentamente a 0,1 mmHg y la reacción de policondensación se llevó a cabo bajo la condición de alto vacío para producir resina de copoliéster hasta que se consiguió una viscosidad intrínseca deseada de la resina de copoliéster.

[Ejemplo de fabricación 2] Preparación de resina de copoliéster

Excepto por el uso de 6 moles de ácido tereftálico (componente ácido) y 640 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 150 g de etilenglicol, y 850 g de isosorbida (componente diol) con respecto a los 6 moles de ácido tereftálico, la resina de copoliéster se preparó de acuerdo con el método del Ejemplo de fabricación 1.

[Ejemplo 1] Preparación y evaluación de mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster

10% en peso de chip de resina de ácido poliláctico con un número de peso medio molecular de 10.000 y 90% en peso del chip de resina de copoliéster preparado en el Ejemplo de fabricación 1 se introdujeron en una máquina mezcladora Haake, y se mezclaron a una temperatura del cilindro de 260 °C, una temperatura de boquilla de 255 °C, y una velocidad de torno de 50 rpm para producir una mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster con forma de pellets. La temperatura de transición vítrea, la resistencia al impacto Izod, la formación de burbujas de aire después del proceso de termoconformado, y la inclusión de material nocivo fueron evaluados mediante los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se exponen en la siguiente Tabla 1.

[Ejemplo 2] Preparación y evaluación de mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster

40% en peso de chip de resina de ácido poliláctico con un número de peso medio molecular de 10.000 y 60% en peso del chip de resina de copoliéster preparado en el Ejemplo de fabricación 1 se introdujeron en una máquina mezcladora Haake, y se mezclaron a una temperatura del cilindro de 260 °C, una temperatura de boquilla de 255 °C, y una velocidad de torno de 50 rpm para producir una mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster con forma de pellets. La temperatura de transición vítrea, la resistencia al impacto Izod, la formación de burbujas de aire después del proceso de termoconformado, y la inclusión de material nocivo fueron evaluados mediante los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se exponen en la siguiente Tabla 1.

[Ejemplo 3] Preparación y evaluación de mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster

80% en peso de chip de resina de ácido poliláctico con un número de peso medio molecular de 10.000 y 20% en peso del chip de resina de copoliéster preparado en el Ejemplo de fabricación 1 se introdujeron en una máquina mezcladora Haake, y se mezclaron a una temperatura del cilindro de 260 °C, una temperatura de boquilla de 255 °C, y una velocidad de torno de 50 rpm para producir una mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster con forma de pellets. La temperatura de transición vítrea, la resistencia al impacto Izod, la formación de burbujas de aire después del proceso de termoconformado, y la inclusión de material nocivo fueron evaluados mediante los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se exponen en la siguiente Tabla 1.

[Ejemplo 4] Preparación y evaluación de mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster

5% en peso de chip de resina de ácido poliláctico con un número de peso medio molecular de 10.000 y 95% en peso del chip de resina de copoliéster preparado en el Ejemplo de fabricación 2 se introdujeron en una máquina mezcladora Haake, y se mezclaron a una temperatura del cilindro de 260 °C, una temperatura de boquilla de 255 °C, y una velocidad de torno de 50 rpm para producir una mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster con forma de pellets. La temperatura de transición vítrea, la resistencia al impacto Izod, la formación de burbujas de aire después del proceso de termoconformado, y la inclusión de material nocivo fueron evaluados mediante los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se exponen en la siguiente Tabla 1.

[Ejemplo comparativo 1] Preparación y evaluación de resina de ácido poliláctico con forma de pellets

Sin utilizar chip de resina de copoliéster, se preparó la resina de ácido poliláctico con forma de pellets de acuerdo con el método del Ejemplo 1. La temperatura de transición vítrea, la resistencia al impacto Izod, la formación de burbujas de aire después del proceso de termoconformado, y la inclusión de material nocivo fueron evaluados por los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se exponen en la siguiente Tabla 1.

[Ejemplo comparativo 2] Preparación y evaluación de mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de policarbonato

30% en peso de chip de resina de ácido poliláctico con un número de peso medio molecular de 10.000 y 70% en peso de chip de resina de policarbonato (PC) se introdujeron en una máquina mezcladora Haake, y se mezclaron a una temperatura del cilindro de 260 °C, una temperatura de boquilla de 255 °C, y una velocidad de torno de 50 rpm para producir una mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de policarbonato con forma de pellets. La temperatura de transición vítrea, la resistencia al impacto Izod, la formación de burbujas de aire después del proceso de termoconformado, y la inclusión de material nocivo fueron evaluados por los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se exponen en la siguiente Tabla 1.

[Ejemplo comparativo 3] Preparación y evaluación de mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de policarbonato

70% en peso de chip de resina de ácido poliláctico con un número de peso medio molecular de 10.000 y 30% en peso de chip de resina de policarbonato (PC) se introdujeron en una máquina mezcladora Haake, y se mezclaron a una temperatura del cilindro de 260 °C, una temperatura de boquilla de 255 °C, y una velocidad de tornillo de 50 rpm para producir una mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de policarbonato con forma de pellets. La temperatura de transición vítrea, la resistencia al impacto Izod, la formación de burbujas de aire después del proceso de termoconformado, y la inclusión de material nocivo fueron evaluados por los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se exponen en la siguiente Tabla 1.

<Tabla 1>

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Temperatura de transición vítrea (C)	90	80	67	90	50	120	100
Resistencia al impacto Izod (3mm, J/m)	110	100	50	120	20	100	50
Formación de burbujas de aire	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Existe	Existe
Inclusión de materiales nocivos	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Inclusión de Bisfenol-A	Inclusión de Bisfenol-A
Cantidad de bio monómeros (% de peso)	23.5% peso	49% peso	83% peso	19.25% peso	100% peso	30% peso	70% peso

- 5 Tal y como se muestra en la Tabla 1, la mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster según la presente invención tiene una resistencia al calor deseable en la que la temperatura de transición vítrea es de 67 a 90 °C, y una resistencia al impacto deseable en la que la resistencia al impacto Izod es 50 a 110 J/m. Además, no se forman burbujas de aire después del proceso de termoconformado y, de esta manera, no es necesario un proceso de secado adicional para la producción de artículos moldeados (por ejemplo, una lámina), y es ventajoso económicamente y permite ahorrar tiempo. La mezcla de la presente invención también es ventajosa desde el punto de vista medioambiental puesto que materiales perjudiciales (por ejemplo, bisfenol-A) no están incluidos en la mezcla.

[Aplicabilidad industrial]

- 10 La mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster según la presente invención es útil como materia prima para la producción de artículos moldeados deseables desde el punto de vista medioambiental (por ejemplo, una lámina, un envase, un contenedor, material interior o exterior para dispositivos electrónicos, material interior o exterior para automóviles, material interior o exterior de construcción, y demás).

Reivindicaciones

1. Mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster que comprende:

de 5 a 95% en peso de resina de ácido poliláctico; y
de 5 a 95% en peso de resina de copoliéster que es un producto de copolimerización de un componente ácido que incluye ácido tereftálico y un componente de diol que incluye de 5 a 99% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol y de 1 a 60% en moles de isosorbida, y tiene una estructura repetida de una porción de ácido derivada del componente ácido y una porción de diol derivada del componente de diol, en la que la resistencia al impacto Izod de la mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster es igual o superior a 30 J/m, medida a 23 °C con una máquina de medición de resistencia al impacto Izod de acuerdo con el método ASTM D256, y la resina de copoliéster muestra una temperatura de transición vítrea (Tg) igual o superior a 90 °C.

2. Mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster según la reivindicación 1, en la que el número de peso molecular promedio de la resina de ácido poliláctico es de 10.000 a 500.000.

3. Mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster según la reivindicación 1, en la que, además de (i) ácido tereftálico, el componente ácido incluye (ii) un componente de ácido de copolimerización que se selecciona de entre el grupo constituido por un componente de ácido dicarboxílico aromático de 8 a 14 átomos de carbono y un componente de ácido dicarboxílico alifático de 4 a 12 átomos de carbono en la cantidad de 0 a 50% en moles con respecto al componente ácido total.

4. Mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster según la reivindicación 1, en la que la cantidad de isosorbida (ISB mol%) y la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM mol%) están dentro del rango de la siguiente Ecuación 1:

$$\begin{aligned} \text{[Ecuación 1]} \quad & 0,0012 (\text{CHDM mol\%})^2 - 0,2401 (\text{CHDM mol\%}) + 14,136 \leq \text{ISB mol\%} \\ & \leq 0,0049 (\text{CHDM mol\%})^2 - 0,2255 (\text{CHDM mol \%}) + 71,176 \end{aligned}$$

5. Mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster según la reivindicación 1, en la que el componente de diol incluye (i) de 8 a 91% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol y (ii) de 4 a 40% en moles de isosorbida.

6. Mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster según la reivindicación 1, en la que, además de (i) 1,4-ciclohexanodimetanol y (ii) isosorbida, el componente diol incluye además (iii) etilenglicol y (iv) otro componente de copolimerización diol que se selecciona de entre el grupo constituido por dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol, 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol), 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, tetrametilciclobutanodiol, y mezclas de los mismos en una cantidad de 0 a 50% en moles con respecto al componente total de diol.

7. Mezcla de la resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster según la reivindicación 1, en la que la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol es 10 a 90 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del componente ácido.

8. Artículo moldeado producido mediante el moldeo de la mezcla de resina de ácido poliláctico y resina de copoliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.