

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 212**

51 Int. Cl.:

**B44C 3/02** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

**C08L 67/00** (2006.01)

**B44C 5/04** (2006.01)

**B44F 1/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2010 PCT/KR2010/009256**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO11081353**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2010 E 10841185 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2520444**

54 Título: **Producto termoplástico moldeado que comprende un material decorativo**

30 Prioridad:

**28.12.2009 KR 20090131948**

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

**13.06.2018**

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, YOO-JIN y  
KIM, JONG-RYANG**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro**

ES 2 672 212 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

Producto termoplástico moldeado que comprende un material decorativo

### 5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un producto termoplástico moldeado, y más concretamente, a un producto termoplástico moldeado que incluye un material decorativo que tiene una resistencia térmica, resistencia al impacto y resistencia a la flexión mejoradas, y por lo tanto puede usarse como sustituto del vidrio de una ventana, como tabique, panel decorativo, película decorativa, etc.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Un vidrio transparente o semitransparente se usa comúnmente como material para cubrir ventanas, como tabique, panel decorativo, etc. El vidrio puede pintarse o colorearse para obtener un efecto decorativo. Sin embargo, el vidrio tiene una alta densidad, es pesado y frágil, resulta difícil de transportar e instalar, y el vidrio no es deseable por razones de seguridad. Por lo tanto, se ha usado una resina transparente tal como cloruro de polivinilo o policarbonato como sustituto del vidrio. El cloruro de polivinilo no es deseable desde el punto de vista medioambiental porque se generan materiales indeseables durante su moldeo. En el caso del policarbonato, es necesario un proceso de secado antes del proceso de moldeo, el tiempo de procesamiento es relativamente largo con el consiguiente aumento del coste de producción y el material decorativo (película de polímero, papel, tela de fibra, alambre metálico, tela tejida de malla metálica, vegetal, mineral, etc.) puede descomponerse térmicamente en el proceso de moldeo térmico a alta temperatura, por lo que es difícil moldear el policarbonato con el material decorativo. Al tiempo, una resina de poliéster también se puede usar como sustituto del vidrio y como material (por ejemplo, una lámina) susceptible de incluir los materiales decorativos. Sin embargo, la resina de poliéster tiene una resistencia a la flexión inferior, doblándose fácilmente, por lo que no es deseable como material de construcción o decoración. Además, debido a la baja resistencia al calor de la resina de poliéster, el uso de la resina de poliéster generalmente está restringido a usos en interiores. El documento US 2004/0101687 A1 divulga un producto de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1. El documento US 6.063.464 divulga una resina de poliéster copolimerizada que tiene una estructura alterna de partes ácidas que se derivan de componentes ácidos y partes diol que se derivan de componentes diol y los componentes ácidos comprenden ácido tereftálico, y los componentes diol comprenden 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida, en donde la viscosidad intrínseca de la resina de poliéster copolimerizada es igual o mayor que 0,35 dl/g.

### 35 SUMARIO DE LA INVENCION

Es un objeto de la presente invención proporcionar un producto termoplástico moldeado que incluye un material decorativo que tiene resistencia al calor, resistencia al impacto y resistencia a la flexión mejoradas.

Para lograr estos objetos, la presente invención proporciona un producto termoplástico moldeado de acuerdo con la reivindicación 1. El producto termoplástico moldeado de acuerdo con la presente invención tiene resistencia térmica, resistencia al impacto y resistencia a la flexión superiores porque usa la lámina de resina de poliéster copolimerizada producida con 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida. El material decorativo se puede laminar fácilmente sobre la lámina de resina de poliéster copolimerizada aplicando calor y presión a la misma. Por consiguiente, el producto termoplástico moldeado de la presente invención es útil como sustituto del vidrio de una ventana, como tabique, panel decorativo, etc.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

50 Una apreciación más completa de la invención, y muchas de las ventajas concomitantes a la misma, se apreciarán mejor por referencia a la siguiente descripción detallada.

El producto termoplástico moldeado de la presente invención incluye un material decorativo, y está formado por una lámina de resina de poliéster copolimerizada y al menos un material decorativo laminado sobre la lámina de resina de poliéster copolimerizada. Además, el producto termoplástico moldeado de la presente invención puede ser un producto termoplástico moldeado que tiene una estructura de tres o más capas en el que una lámina de resina de poliéster copolimerizada (que contiene 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida) se lamina adicionalmente para interponer el material decorativo. Además, el producto termoplástico moldeado de la presente invención puede ser un producto termoplástico moldeado que tiene una estructura de tres o más capas en el que una lámina de resina de poliéster copolimerizada con 1,4-ciclohexanodimetanol se lamina adicionalmente para interponer el material decorativo entre la lámina de resina de poliéster copolimerizada (que contiene 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida) y la lámina de resina de poliéster copolimerizada con 1,4-ciclohexanodimetanol. En la resina de poliéster copolimerizada con 1,4-ciclohexanodimetanol, la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol es de 10 a 90 % en moles

con respecto a los componentes de glicol totales, y los componentes de glicol restantes aparte de 1,4-ciclohexanodimetanol pueden ser, por ejemplo, etilenglicol.

5 La lámina (o panel) de resina de poliéster copolimerizada usada en la presente invención se puede formar con una resina de poliéster copolimerizada usando un proceso de moldeo por inyección convencional o un proceso de moldeo por extrusión. La resina de poliéster copolimerizada se prepara mediante una copolimerización de componentes ácidos y componentes diol, y tiene una estructura alterna de partes ácidas que se derivan de los componentes ácidos y partes diol que se derivan de los componentes diol. Los componentes ácidos comprenden ácido tereftálico, y los componentes diol comprenden 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida. La resina de poliéster copolimerizada es generalmente amorfa y tiene una baja cristalinidad.

15 La lámina de resina de poliéster copolimerizada puede moldearse térmicamente y puede ser transparente, semitransparente u opaca. Cuando se interpone el material decorativo (es decir, en una estructura de tres capas, la primera capa y la tercera capa se forman con las láminas de resina de poliéster copolimerizadas y la segunda capa se forma con el material decorativo), las láminas de resina de poliéster copolimerizadas pueden iguales o diferentes en sus propiedades físicas, tales como color, transparencia, grosor, etc. Cuando la propiedad física de las láminas de resina de poliéster copolimerizadas es diferente, es deseable que las láminas de resina de poliéster copolimerizadas tengan una compatibilidad térmica. En este caso, la compatibilidad térmica significa que las láminas se contraen o se expanden con una misma relación para mantener su superficie plana o uniforme cuando las láminas se fusionan aplicando calor. El grosor de la lámina de resina de poliéster copolimerizada se puede variar de acuerdo con el uso, peso, coste de la misma, y es generalmente de 0,2 a 10 mm, preferiblemente de 0,4 a 6 mm. La lámina de resina de poliéster copolimerizada puede tener una superficie en alto relieve, o una superficie moldeada o estampada.

25 En la resina de poliéster copolimerizada, los componentes ácidos incluyen ácido tereftálico como componente principal. Específicamente, todos los componentes ácidos pueden ser ácido tereftálico o, si es necesario, los componentes ácidos pueden incluir parcialmente componentes ácidos de copolimerización (monómeros de copolimerización) que se seleccionan del grupo que consiste en componentes de ácido dicarboxílico aromático de 8 ~ 14 átomos de carbono, aparte el componente de ácido tereftálico y componentes de ácido dicarboxílico alifático de 4 ~ 12 átomos de carbono para mejorar las propiedades de la resina de poliéster. La cantidad preferible de los componentes ácidos de copolimerización es 0,1 ~ 40 % en moles, y por ejemplo 1 ~ 10 % en moles con respecto a los componentes ácidos totales. Si la cantidad de los componentes ácidos de copolimerización está más allá del intervalo, puede que las propiedades de la resina de poliéster copolimerizada no se mejoren lo suficiente o incluso se deterioren. Los componentes de ácido dicarboxílico aromático de 8 ~ 14 átomos de carbono pueden incluir diversos componentes de ácido dicarboxílico aromático que se usan convencionalmente para producir resina de poliéster, y ejemplos de los mismos incluyen ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico tal como ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido difenil dicarboxílico, etc. y no incluye ácido tereftálico. Los componentes de ácido dicarboxílico alifático de 4 ~ 12 átomos de carbono incluyen diversos componentes de ácido dicarboxílico lineal, ramificado o cicloalifático que se usan convencionalmente para producir resina de poliéster, y ejemplos de los mismos incluyen ácido ciclohexanodicarboxílico tal como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, etc. ácido ftálico, ácido sebásico, ácido succínico, ácido isodecilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido azelaico, etc. Un componente ácido se puede usar solo, o se pueden usar dos o más componentes ácidos en combinación. En esta especificación, el término "componente de ácido tereftálico o expresiones similares" se usa para incluir ácido tereftálico, éster alquílico del mismo (éster de alquilo inferior de 1 ~ 4 átomos de carbono tal como monometilo, monoetilo, dimetilo, dietilo, éster de dibutilo, etc.), y/o anhídrido de ácido del mismo, que pueden producir una parte de tereftaloilo cuando reaccionan con componentes de glicol. Además, en esta especificación, la parte ácida o la parte diol representa un residuo que permanece después de que los hidrógenos, grupos hidroxilo o grupos alcoxi se eliminen de los componentes ácidos o los componentes diol en una reacción convencional de polimerización de poliéster.

50 Los componentes de diol incluyen (i) 8 ~ 91 % en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol y (ii) 4 ~ 40 % en moles de isosorbida con respecto a los componentes de diol totales. En la siguiente Ecuación 1, el % en moles de ISB representa la cantidad de isosorbida, y el % en moles de CHDM representa la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol.

$$[\text{Ecuación 1}] 0.0012(\% \text{ mol CHDM})^2 - 0.2401(\% \text{ mol CHDM}) + 14.136 \leq \% \text{ mol ISB}$$

$$\leq 0.0049(\% \text{ mol CHDM})^2 - 0.2255(\% \text{ mol CHDM}) + 71.176$$

55 Los componentes restantes de los componentes diol pueden ser (iii) etilenglicol, y (iv) otros componentes diol de copolimerización (monómeros) para mejorar las propiedades de la resina de poliéster. Los otros componentes diol de copolimerización anteriormente mencionados pueden ser uno o más glicoles seleccionados del grupo que consiste en dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol (por ejemplo, 1,2-propanodiol y 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, tetrametil ciclobutanodiol y mezclas de los mismos. En los componentes diol, cuando se usan componentes diol distintos de (i) 1,4-ciclohexanodimetanol e (ii) isosorbida, el componente principal de los otros componentes diol es preferiblemente (iii) etilenglicol. Aparte etilenglicol, cuando (iv) se usan otros componentes diol de copolimerización para mejorar las propiedades de la resina de poliéster, la cantidad de (iv) otros componentes diol de copolimerización es preferiblemente de 0 ~ 50 % en moles, más preferiblemente de 0,1 ~ 40 % en moles y por ejemplo 1 ~ 10 % en moles con respecto a los componentes diol totales. En el poliéster de la presente invención, las cantidades de 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida (1,4:3,6-dianhidroglucitol) se controlan en los intervalos mencionados anteriormente, y, en los intervalos mencionados anteriormente, se descubrió que la resistencia al impacto de la resina de poliéster aumenta rápidamente a medida que aumenta la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol. Por lo tanto, en la presente invención, el 1,4-ciclohexanodimetanol y la isosorbida mejoran las propiedades (procesabilidad, etc.) de la resina de poliéster producida en comparación con un homopolímero preparado con ácido tereftálico y etilenglicol. 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 menor que 1 % en moles y la resistencia al calor de la resina de poliéster puede disminuir. Al mismo tiempo, cuando la cantidad de isosorbida es inferior a 1 % en moles, la resistencia al calor de la resina de poliéster puede ser insuficiente, y cuando la cantidad de isosorbida es más de 60 % en moles, el color de la resina de poliéster puede amarillear.

Quando la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención se moldea en una muestra de ensayo con un grosor de 3,2 mm, la resistencia al impacto Izod (método ASTM D256, temperatura de medición: 23 °C) de la muestra de ensayo es igual o superior a 50 J/m. Por otro lado, cuando se prepara una resina de poliéster copolimerizada con etilenglicol e isosorbida, la muestra de ensayo generalmente tiene una resistencia al impacto Izod inferior a 50 J/m. Cuando la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención se somete a un tratamiento de recocido a 300 °C durante 5 minutos, y se enfría a temperatura ambiente, y luego se recalienta y explora (2ª exploración) aumentando la temperatura a una velocidad de 10 °C/min, la resina de poliéster muestra una temperatura de transición vítrea (Tg) igual o superior a 90°. Mientras tanto, cuando la resina de poliéster copolimerizada 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 igual o superior a 0,40 dl/g, más preferiblemente igual o superior a 0,45 dl/g a la temperatura de 35 °C. La resina de poliéster copolimerizada tiene una resistencia al calor y resistencia al impacto superiores y, por lo tanto, la resina de poliéster es adecuada para producir productos o artículos tales como una película, una lámina, una botella de bebida, un biberón, una fibra, un producto óptico, etc.

A continuación, se describirá el método para preparar la resina de poliéster copolimerizada de la presente invención. La resina de poliéster copolimerizada se puede preparar mediante un método convencional para preparar una resina de poliéster copolimerizada.

Por ejemplo, (a) los componentes ácidos y los componentes diol se someten a una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación a la presión incrementada de 0,2 ~ 3,0 kg/cm<sup>2</sup> y a la temperatura de 200 ~ 300 °C durante un tiempo de retención promedio de 2 ~ 10 horas. Los componentes ácidos pueden incluir (i) 80 ~ 100 % en moles de componente de ácido tereftálico y (ii) 0 ~ 20 % en moles de componentes de ácido dicarboxílico que se seleccionan del grupo que consiste en componentes de ácido dicarboxílico aromático de 8 - 14 átomos de carbono y componentes de ácido dicarboxílico alifático de 4 a 12 átomos de carbono. Los componentes diol incluyen (i) 8 ~ 91 % en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol, (ii) 4 ~ 40 % en moles de isosorbida y opcionalmente (iii) etilenglicol, por lo que la cantidad total de los componentes diol alcanza el 100 % en moles. A continuación, (b) el producto de la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación se somete a una reacción de policondensación a la presión reducida de 400 - 0,1 mm Hg y a la temperatura de 240 - 300 °C durante un tiempo medio de retención de 1 - 10 horas para producir la resina de poliéster. Preferiblemente, la presión de la reacción de policondensación eventualmente llega a menos de 2,0 mm Hg, y la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación y la reacción de policondensación se llevan a cabo bajo una atmósfera de gas inerte.

El material decorativo utilizado en la presente invención se usa para impartir un efecto decorativo al producto termoplástico moldeado, y un ejemplo del mismo incluye una película de polímero, un papel, una tela de fibra, un hilo metálico, una tela tejida de malla metálica, una vegetal, un mineral, etc. Cuando se usa película de polímero y papel, etc. como material decorativo, pueden imprimirse varias imágenes decorativas en uno o ambos lados de los mismos, y las imágenes pueden ser vistas o visionadas a través de la lámina de resina de poliéster copolimerizada superior y/o inferior. Cuando se utilizan el hilo metálico y la tela tejida de malla metálica como material decorativo, los materiales pueden reforzar el producto termoplástico moldeado al tiempo que imparten el efecto de decoración.

En el producto termoplástico moldeado que contiene el material decorativo, una lámina de resina de poliéster copolimerizada de 1,4-ciclohexanodimetanol (en la que la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol es de 10 a 90 % en

moles, por ejemplo de 20 a 80 % en moles con respecto a los componentes de glicol totales, y los otros componentes de glicol aparte 1,4-ciclohexanodimetanol es, por ejemplo, etilenglicol) puede reemplazar la lámina de resina de poliéster copolimerizada (lámina de resina de tercera capa). En este caso, es preferible que la lámina de resina de poliéster copolimerizada de 1,4-ciclohexanodimetanol tenga una compatibilidad térmica con la lámina de resina de poliéster copolimerizada que forma la primera capa. El espesor de la lámina de resina de poliéster copolimerizada de 1,4-ciclohexanodimetanol puede variarse de acuerdo con su uso, peso y coste, y por ejemplo es de 0,2 a 10 mm, preferiblemente de 0,4 a 6 mm. Además, la lámina de resina de poliéster copolimerizada de 1,4-ciclohexanodimetanol puede tener una superficie en alto relieve, o una superficie moldeada o estampada.

Entre la lámina de resina de poliéster copolimerizada (la primera capa) y el material decorativo (la segunda capa) y/o entre el material decorativo (la segunda capa) y la lámina de resina de poliéster copolimerizada o la lámina de resina de poliéster copolimerizada de 1,4-ciclohexanodimetanol (la tercera capa), se puede formar una capa auxiliar como una capa potenciadora de la laminación para evitar la formación de bolsas de aire o para evitar la adhesión irregular. Como capa auxiliar, se puede usar una lámina de polímero convencional tal como cloruro de polivinilo, poliéster, etc., y la capa auxiliar preferiblemente tiene compatibilidad térmica con la lámina de resina de poliéster copolimerizada.

En el producto termoplástico moldeado de la presente invención, la laminación de la lámina de resina de poliéster copolimerizada, uno o más materiales decorativos, la lámina de resina de poliéster copolimerizada de 1,4-ciclohexanodimetanol, etc., se puede llevar a cabo apilando la lámina de resina de poliéster copolimerizada, los materiales decorativos, la lámina de resina de poliéster copolimerizada de 1,4-ciclohexanodimetanol, etc. en estructuras de 2 capas o 3 capas y aplicando luego calor y presión a las mismas. En general, el laminado (el producto termoplástico moldeado de la presente invención) se produce aplicando calor de 90 a 900 °C y presión de 0,6 a 3,5 MPa, que puede variar según el tipo de material decorativo, etc.

El producto termoplástico moldeado de la presente invención, se puede recubrir con una composición de revestimiento u otra lámina de resina se puede laminar adicionalmente sobre el producto termoplástico moldeado para mejorar la fortaleza y la resistencia a la abrasión del producto termoplástico moldeado. La composición de revestimiento puede contener poliuretano, silicona, etc. La lámina de resina puede estar hecha de cloruro de polivinilo, tereftalato de polietileno, metacrilato de polimetilo, policarbonato, etc.

En el producto termoplástico moldeado de la presente invención, se puede añadir además un estabilizador térmico durante una reacción de polimerización de la resina de poliéster copolimerizada o durante un proceso de moldeo por inyección o un proceso de moldeo por extrusión. El estabilizador térmico se agrega para evitar la decoloración del producto debido al calor durante el proceso de moldeo o durante el uso del producto moldeado. Como estabilizador térmico pueden usarse estabilizadores térmicos calor convencionales, por ejemplo, estabilizador térmico fenólico, estabilizador térmico monofenólico, estabilizador térmico bisfenólico, estabilizador térmico fenólico tipo polímero, estabilizador térmico a base de amina, estabilizador térmico basado en tiol, estabilizador térmico basado en fósforo, etc. La cantidad de estabilizador térmico se puede variar según el tipo de estabilizador térmico.

Además, al producto termoplástico moldeado de la presente invención, se le puede añadir adicionalmente un agente de ramificación durante una reacción de polimerización de la resina de poliéster copolimerizada o durante un proceso de moldeo por inyección o un proceso de moldeo por extrusión. El agente de ramificación se agrega para mejorar la resistencia a la flexión del producto. Como agente de ramificación, se puede usar un agente de ramificación convencional que tiene 3 grupos funcionales, por ejemplo, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, etc. La cantidad del agente de ramificación se puede variar de acuerdo con el tipo de agente de ramificación.

A continuación, se proporcionan ejemplos y ejemplos comparativos para ilustrar la presente invención con más detalle, pero la presente invención no está restringida o limitada por los siguientes ejemplos.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, TPA representa ácido tereftálico, IPA representa ácido isoftálico, ISB representa isosorbida (1,4: 3,6-dianhidroglucitol), CHDM representa 1,4-ciclohexanodimetanol, y EG representa etilenglicol. Las propiedades del polímero se evalúan de la siguiente manera.

(1) Viscosidad intrínseca (IV): IV de un polímero se mide con un viscosímetro Ubbelohde en un termostato de 35 °C, después de disolver el polímero en ortoclorofenol a 150 °C a la concentración de 0,12 %.

(2) Resistencia térmica (temperatura de transición vidrio-caucho: Tg): una resina de poliéster se temple a 300 °C durante 5 minutos, se enfría a temperatura ambiente y se calienta de nuevo aumentando la temperatura a una velocidad de 10 °C/min (2ª exploración). La Tg de la resina de poliéster se mide durante la 2ª exploración.

(3) Resistencia al impacto: una muestra de prueba con un grosor de 3,2 mm se prepara con una resina de poliéster. La muestra de prueba se mella, y la resistencia al impacto Izod de la resina de poliéster se mide a 23 °C de acuerdo con ASTM D256.

(4) Resistencia a la flexión: una muestra de prueba con un grosor de 3,2 mm se prepara con una resina de poliéster. La resistencia a la flexión de la resina de poliéster se mide con un comprobador de resistencia a la flexión de acuerdo con ASTM D256.

5 (5) Procesabilidad (moldeabilidad): se prepara una lámina de un grosor de 3 mm con una resina de poliéster utilizando una extrusora. La lámina se mantiene al 50 % de humedad relativa y a 60 °C durante 2 semanas, y luego se termoforma usando moldes Famale (potencia de calentamiento: 50/25 %) con una relación de estiramiento de 2.5: 1. Después de la termoformación, las ampollas formadas en la lámina se cuentan a simple vista y la resina de poliéster se clasifica en “Estado disponible (○; el número de ampollas es igual o inferior a 2” o “Estado no disponible (X; el número de ampollas es igual o superior a 3).”

10

[Ejemplo Comparativo 1] Preparación de resina de poliéster copolimerizada

15 Se introdujeron TPA, ISB y EG en un reactor de volumen de 7 L con las cantidades mostradas en la Tabla 1, y el reactor se calentó a 240 ~ 300 °C. Se añadieron al reactor un catalizador, un estabilizador, un colorante, etc. y se llevaron a cabo una reacción de esterificación y una reacción de policondensación. La reacción de polimerización se llevó a cabo hasta que la viscosidad del poliéster producido alcanzó un valor predeterminado. Como se muestra en la Tabla 1, en la resina de poliéster copolimerizada final, el componente ácido era solo TPA, y los componentes de glicol eran 4 % en moles de ISB, 0 % en moles de CHDM, 94 % en moles de EG y 2 % en moles de DEG, la viscosidad intrínseca (grado de polimerización) fue de 0,74 dl/g, la resistencia al calor (Tg) fue de 85 °C, la resistencia al impacto Izod según ASTM D256 fue de 38 J/m, y la resistencia a la flexión fue de 81 MPa.

20

[Ejemplos Comparativos 2-5] Preparación de resina de poliéster copolimerizada

25 Excepto por el uso de TPA, IPA, ISB, CHDM y EG en las cantidades que se muestran en la Tabla 1, se preparó una resina de poliéster copolimerizada de la misma manera descrita en el Ejemplo Comparativo 1. La viscosidad intrínseca, la resistencia al calor (Tg) y la resistencia al impacto Izod, la resistencia a la flexión y la moldeabilidad de la resina de poliéster producida se midieron con los métodos descritos anteriormente, y se representaron en la Tabla 1.

30

[Ejemplos 1-7] Preparación de resina de poliéster copolimerizada

35 Excepto por el uso de TPA, IPA, ISB, CHDM y EG en las cantidades que se muestran en la Tabla 1, se preparó una resina de poliéster copolimerizada de la misma manera que se describe en el Ejemplo Comparativo 1. La viscosidad intrínseca, la resistencia al calor (Tg) y la resistencia al impacto Izod, la resistencia a la flexión y la moldeabilidad de la resina de poliéster producida se midieron con los métodos descritos anteriormente, y se representaron en la Tabla 1.

40

[Tabla 1]

	Ejemplos							Ejemplos comparativos				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
TPA (%)	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100	90	100
IPA (%)				10							10	
ISB (%)	4	9	38	19	20	40	18	4	10	39	20	0
CHDM (%)	8	91	22	42	58	55	21	0	0	0	0	60
EG (%)	88	0	40	39	22	5	61	96	90	61	80	40
IV (dl/g)	0,75	0,66	0,59	0,63	0,69	0,55	0,70	0,74	0,65	0,58	0,63	0,75
Resistencia al calor (Tg, °C)	85	92	123	104	107	130	102	85	93	124	104	85
Resistencia al impacto (J/m)	55	90	68	129	N.B	302	91	38	37	30	32	N.B
Resistencia a la flexión (MPa)	80	75	92	82	85	90	84	81	71	88	80	67
Moldeabilidad (○,X)	○	○	○	○	○	○	○	X	X	X	X	X

En el Ejemplo 5 y el Ejemplo Comparativo 5, la resistencia al impacto no se pudo medir debido a que el poliéster no se rompió (No-Break: N.B) debido a su alta resistencia mecánica. Como se muestra en la Tabla 1, en comparación con las resinas de poliéster anteriores, las resinas de poliéster copolimerizadas de la presente invención tienen una

resistencia a la flexión igual o superior, pero tienen una resistencia al impacto muy superior. Por consiguiente, el producto de la presente invención es útil para diversas aplicaciones tales como un producto para exteriores, lo que no era posible debido a una resistencia térmica inferior. El producto de la presente invención tiene una resistencia al impacto superior y, por lo tanto, el producto no se rompe fácilmente cuando se procesa y utiliza el producto. Además, se mejora la resistencia a la flexión del producto de la presente invención, y así el producto moldeado (tal como una lámina) se curva menos fácilmente, y el producto moldeado se puede preparar de gran tamaño, y el tiempo de vida del mismo también aumenta.

5

En la moldeabilidad de la lámina de resina de poliéster copolimerizada, no se produjeron ampollas en el proceso de moldeo térmico de las láminas de resina de poliéster copolimerizadas de los Ejemplos 1 a 7. Por el contrario, se produjeron ampollas en el proceso de moldeo térmico de las láminas de resina de poliéster copolimerizada de los Ejemplos Comparativos 1 a 5. Por lo tanto, las láminas de resina de los Ejemplos Comparativos 1 a 5 no son adecuadas como producto termoplástico moldeado que contiene materiales decorativos que requiere un proceso de moldeo térmico para formar el producto.

10

15

20

## REIVINDICACIONES

- 5
1. Un producto termoplástico moldeado que comprende:
- 10 una primera lámina de resina de poliéster copolimerizada; y  
al menos un material decorativo laminado sobre la primera lámina de resina de poliéster copolimerizada,  
donde el material decorativo se lamina aplicando calor y presión a la lámina de resina de poliéster  
copolimerizada y al material decorativo, y **caracterizado por que** la primera lámina de resina de  
poliéster copolimerizada se forma con una resina de poliéster copolimerizada que tiene una estructura  
alterna de partes ácidas que se derivan de componentes ácidos y partes diol que se derivan de  
15 componentes diol, y los componentes ácidos comprenden ácido tereftálico, y los componentes diol  
comprenden 8-91 % en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol y 4-40 % en moles de isosorbida con  
respecto a los componentes diol totales, y en donde la temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina  
de poliéster copolimerizada es igual o mayor que 90 °C, y la resistencia al impacto Izod es igual o mayor  
que 50 J/m, y la viscosidad intrínseca de la resina de poliéster copolimerizada es igual o mayor que 0,35  
20 dl/g, y la viscosidad intrínseca se mide a la temperatura de 35 °C mientras la resina de poliéster  
copolimerizada se disuelve con ortoclorofenol a una concentración de 1,2 g/dl.
2. El producto termoplástico moldeado de la reivindicación 1, que comprende además una segunda lámina de  
resina de poliéster copolimerizada que contiene 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida o una segunda lámina de  
25 resina de poliéster copolimerizada con 1,4-ciclohexanodimetanol que está laminada sobre el material decorativo,  
para interponer el material decorativo.
3. El producto termoplástico moldeado de la reivindicación 1, en el que los componentes ácidos comprenden  
30 (i) el ácido tereftálico y además comprenden (ii) uno o más componentes ácidos de copolimerización que se  
seleccionan del grupo que consiste en componentes de ácido dicarboxílico aromático de 8 ~ 14 átomos de carbono,  
y componentes de ácido dicarboxílico alifático de 4 ~ 12 átomos de carbono, en la cantidad de 0,1-40 % en moles  
con respecto a los componentes ácidos totales.
- 35
4. El producto termoplástico moldeado de la reivindicación 1, en el que la primera lámina de resina de poliéster  
copolimerizada se prepara mediante un moldeo por inyección o un moldeo por extrusión de la resina de poliéster  
copolimerizada.
- 40
5. El producto termoplástico moldeado de la reivindicación 1, en el que el material decorativo se selecciona del  
grupo que consiste en una película de polímero, un papel, una tela de fibra, un alambre metálico, una tela tejida de  
malla de metal, un vegetal y un mineral.