

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 355**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2014 PCT/KR2014/001029**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14123373**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2014 E 14749357 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2955204**

54 Título: **Composición de resina de polímero que presenta una resistencia al impacto o una resistencia al calor excelentes**

30 Prioridad:

06.02.2013 KR 20130013450

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

04.02.2019

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
Sampyeong-dong, 310 Pangyo-ro Bundang-gu
Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-400, KR**

72 Inventor/es:

**SOHN, DONG-CHEOL;
AHN, BYUNG-WOO;
SHIN, JONG-WOOK y
KIM, JONG-RYANG**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 698 355 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de polímero que presenta una resistencia al impacto o una resistencia al calor excelentes.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina de polímero, y más particularmente, a una composición de resina de polímero que puede proporcionar una resina sintética que muestra propiedades físicas de resistencia al calor o resistencia al impacto mejorada.

10

Antecedentes de la técnica

15

Las resinas de poliéster se utilizan ampliamente en plásticos reforzados, pinturas, películas y resinas para moldear, y también se utilizan como materiales textiles para producir prendas de vestir debido a las propiedades de resistencia al calor, resistencia mecánica y resistencia elástica superiores.

20

Recientemente, la utilización de resinas de poliéster en los campos de materiales de construcción de interiores o paneles de señales moldeados está aumentando debido a las propiedades físicas características. Sin embargo, las resinas de poliéster presentan una resistencia al calor menor que otros materiales de polímero, por ejemplo, materiales acrílicos o materiales de policarbonato, y por tanto existe el problema de que las resinas de poliéster no son adecuadas para materiales de construcción de exteriores bajo un cambio intenso de temperaturas estacionales.

25

Mientras tanto, se utilizan resinas de policarbonato en una variedad de campos de materiales de construcción y carcasas para productos electrónicos, materiales de envasado, fundas, cajas y materiales de construcción de interiores/exteriores debido a sus excelentes propiedades de resistencia al impacto o resistencia al calor. La demanda de tales resinas de policarbonato están aumentando debido a sus excelentes propiedades mecánicas, pero existen problemas porque puede producirse alteración del color o agrietamiento de los productos de policarbonato por limpiadores, cosméticos para mujeres o desinfectantes de manos para niños frecuentemente utilizados, o puede producirse deterioro de los productos de policarbonato por diversos productos químicos domésticos.

30

Ha habido muchos intentos de solucionar los problemas de las resinas de poliéster o resinas de policarbonato, y se han realizado estudios sobre la combinación de las resinas de poliéster con las resinas de policarbonato.

35

Además, se ha desarrollado una técnica de mejora de la resistencia al impacto y resistencia al calor combinando un polímero de injerto a base de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con una resina de policarbonato, pero existe la limitación de que el producto no es un producto de biomasa respetuoso con el medio ambiente.

40

El documento WO 99/54399 da a conocer una combinación de polímeros que incluye un poliéster y otro polímero termoplástico. El poliéster incluye restos de tereftoilo y, opcionalmente, otros restos de diácidos aromáticos; y restos de etilenglicol; opcionalmente restos de dietilenglicol; restos de isosorbida; y, opcionalmente uno o más de otros restos de diol.

45

Mientras tanto, puesto que la resina de poliéster y la resina de policarbonato son diferentes entre sí en cuanto a punto de fusión y estructura molecular, es difícil mejorar la resistencia al calor sólo mediante la simple combinación de las mismas. Además, se han utilizado muchos métodos con el fin de mejorar la resistencia química al tiempo que se mantienen las propiedades mecánicas de un policarbonato, en particular, resistencia al calor, pero existían problemas de que la mejora de la resistencia química no era suficiente como para poder aplicarse industrialmente de manera práctica, y el aspecto de los productos de resina se deteriora. Además, se ha intentado un método de combinar adicionalmente uno o más materiales con el fin de mejorar la resistencia al calor y la resistencia química al mismo tiempo, pero era difícil obtener una resistencia química satisfactoria.

50

Por lo tanto, es necesario desarrollar una composición de resina respetuosa con el medio ambiente que muestre una excelente resistencia al calor o resistencia al impacto mediante la combinación de estas resinas.

55

Descripción detallada de la invención[Problema técnico]

60

La presente invención proporciona una composición de resina de polímero que puede proporcionar una resina sintética que muestra propiedades físicas de resistencia al calor o resistencia al impacto mejorada.

[Solución técnica]

65

La presente invención proporciona una composición de resina de polímero que incluye: un tetrapolímero de

poliéster que contiene un residuo de un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico y un residuo de un componente de diol que contiene dianhidrohexitol; y uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y un terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo, en la que la composición de resina de polímero comprende además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en un compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-vinilo aromático-nitrilo insaturado y un compatibilizador a base de anhídrido maleico-vinilo aromático-nitrilo insaturado.

La composición de resina de polímero puede incluir del 5 al 90% en peso del tetrapolímero de poliéster, y del 1 al 80% en peso de uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y un terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo.

La composición de resina de polímero puede incluir del 5 al 90% en peso de policarbonato.

La composición de resina de polímero puede incluir además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de anhídrido maleico-maleimida aromática-vinilo aromático, un terpolímero de maleimida aromática-nitrilo insaturado-vinilo aromático, un terpolímero de α -metilvinilo aromático-vinilo aromático y un terpolímero de α -metilvinilo aromático-nitrilo insaturado-vinilo aromático.

El tetrapolímero de poliéster puede presentar un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 100.000 y una temperatura de transición vítrea de 0 a 200°C.

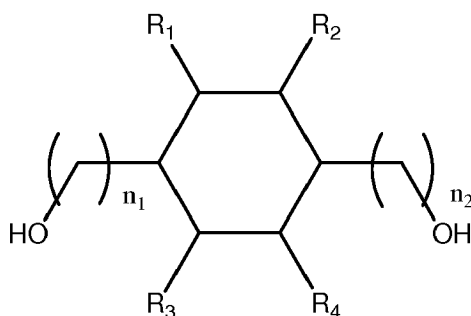
En el tetrapolímero de poliéster, el componente de ácido dicarboxílico puede incluir además uno o más seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido dicarboxílico aromático que presenta de 8 a 20 átomos de carbono y ácido dicarboxílico alifático que presenta de 4 a 20 átomos de carbono.

En el tetrapolímero de poliéster, el dianhidrohexitol puede ser isosorbida.

En el tetrapolímero de poliéster, el contenido de dianhidrohexitol puede ser del 5 al 60% en moles, basándose en el contenido total del componente de diol.

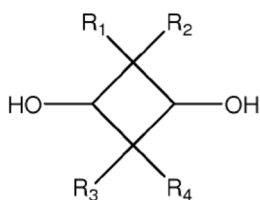
En el tetrapolímero de poliéster, el componente de diol puede incluir además uno o más seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos representados por las siguientes fórmulas químicas 1, 2 y 3.

[Fórmula química 1]



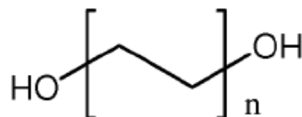
En la presente memoria, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta de 1 a 5 átomos de carbono, y n_1 y n_2 son cada uno independientemente un número entero de 0 a 3.

[Fórmula química 2]



En la presente memoria, R₁, R₂, R₃, y R₄ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta de 1 a 5 átomos de carbono.

5 [Fórmula química 3]



En la presente memoria, n es un número entero de 1 a 7.

En el tetrapolímero de poliéster, el componente de diol puede incluir además 1,4-ciclohexanodiol y etilenglicol.

El terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado puede ser un caucho de núcleo-envoltura, en el que su tamaño de partícula medio puede ser de 0,01 a 5 µm, su razón de injerto puede ser del 5 al 90%, la temperatura de transición vítrea del núcleo puede ser de -20°C o inferior y la temperatura de transición vítrea de la envoltura puede ser de 20°C o superior.

En el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, el nitrilo insaturado puede ser uno o más seleccionado de entre el grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, fenilacrilonitrilo y α-cloroacrilonitrilo.

En el terpolímero de injerto, el caucho a base de dieno puede ser un caucho de tipo butadieno o un caucho de tipo isopreno.

En el terpolímero de injerto, el vinilo aromático puede ser uno o más seleccionado de entre el grupo que consiste en estireno, α-metilestirenovinitolueno, t-butilestireno, estireno sustituido con halógeno, 1,3-dimetilestireno, 2,4-dimetilestireno y etilestireno.

El terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado puede ser un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

El terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo puede ser un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno.

El terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo puede ser un terpolímero de injerto de acrilato de butilo/silicona-metacrilato de metilo.

El policarbonato puede presentar una temperatura de transición vítrea de 50 a 200°C y un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 200.000.

La composición de resina de polímero incluye uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de vinilo aromático-nitrilo insaturado, un compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-vinilo aromático-nitrilo insaturado, un compatibilizador a base de anhídrido maleico-vinilo aromático-nitrilo insaturado, un compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-acrilato de alquilo-etileno saturado y un agente anti-hidrólisis a base de carbodiimida.

La composición de resina de polímero puede incluir el 10% en peso o menos de uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo que consiste en un antioxidante, un lubricante, un fotoestabilizador, un absorbente de luz, un inhibidor de la transesterificación y un agente anti-hidrólisis, basándose en el peso total de la composición.

[Efectos ventajosos]

Según la presente invención, se proporcionan una composición de resina respetuosa con el medio ambiente que puede proporcionar una resina sintética que muestra propiedades físicas de resistencia al calor o resistencia al impacto mejorada, y una resina sintética o un artículo moldeado de resina obtenido utilizando la misma.

Descripción detallada de las formas de realización

La presente invención proporciona una composición de resina de polímero que incluye: un tetrapolímero de

poliéster que contiene un residuo de un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico y un residuo de un componente de diol que contiene dianhidrohexitol; y uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y un terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo, en la que la composición de resina de polímero comprende además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en un compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-vinilo aromático-nitrilo insaturado y un compatibilizador a base de anhídrido maleico-vinilo aromático-nitrilo insaturado.

A continuación en la presente memoria, la composición de resina de polímero según formas de realización específicas de la presente invención se describirá en más detalle.

Según una forma de realización de la presente invención, se proporciona una composición de resina de polímero que incluye: un tetrapolímero de poliéster que contiene un residuo de un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico y un residuo de un componente de diol que contiene dianhidrohexitol; y uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y un terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo.

Convencionalmente, se ha desarrollado una técnica de mejora de la resistencia al impacto y resistencia al calor combinando un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con una resina de policarbonato, pero existe la limitación de que el producto no es un producto de biomasa respetuoso con el medio ambiente.

Por lo tanto, en el contexto de la presente invención se evalúa una composición de resina respetuosa con el medio ambiente que presenta excelente resistencia al calor o resistencia al impacto, y se descubre que una composición de resina de polímero que incluye un tetrapolímero de poliéster particular, y uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y un terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo, presenta propiedades físicas de excelente resistencia al calor o resistencia al impacto, completando de ese modo la presente invención.

En el procedimiento de preparación de la composición de resina de polímero, un método y un aparato utilizados generalmente en la preparación de una combinación o mezcla de resinas de polímero puede utilizarse sin limitación. Por ejemplo, el tetrapolímero de poliéster y uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y un terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo, se ponen en una combinadora, mezcladora o tambor general, y se combinan entre sí mediante una extrusora de amasado de doble husillo para proporcionar la composición de resina de polímero. En el procedimiento de preparación de la composición de resina de polímero, se utilizan preferentemente las respectivas resinas que se secan suficientemente.

La composición de resina de polímero puede incluir del 5 al 90% en peso del tetrapolímero de poliéster, y del 1 al 80% en peso de uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y el terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo.

La composición de resina de polímero puede incluir además del 5 al 90% en peso de un policarbonato.

Además, la composición de resina de polímero puede incluir además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de anhídrido maleico-maleimida aromática-vinilo aromático, un terpolímero de maleimida aromática-nitrilo insaturado-vinilo aromático, un terpolímero de α -metilvinilo aromático-vinilo aromático y un terpolímero de α -metilvinilo aromático-nitrilo insaturado-vinilo aromático. Si estos componentes se incluyen en una cantidad del 1 al 80% en peso, puede mejorarse la resistencia al calor de la composición de resina de polímero.

La composición de resina de polímero según la presente invención puede diseñarse para que presente excelente resistencia al impacto y resistencia al calor de 85 ~ 90°C cuando se utiliza para resistencia al impacto alta general, para que presente una resistencia al calor de 90 ~ 100°C cuando se utiliza para resistencia al calor y resistencia al impacto alta, y para que presente una resistencia al calor de 100°C o superior cuando se utiliza para resistencia al calor alta y resistencia al impacto alta. Según tal utilización, se utiliza un policarbonato para resistencia al calor alta de 100°C o superior, pero puede utilizarse uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de anhídrido maleico-maleimida aromática-vinilo aromático, un terpolímero de maleimida aromática-nitrilo insaturado-vinilo aromático, un terpolímero de α -metilvinilo aromático-vinilo aromático

y un terpolímero de α -metilvinilo aromático-nitrilo insaturado-vinilo aromático en lugar de un policarbonato para resistencia al impacto alta general, y para resistencia al calor y resistencia al impacto alta.

5 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término 'residuo' significa un resto o una unidad que está contenido en el producto de una reacción química de un compuesto específico y se deriva del compuesto específico. Por ejemplo, cada uno del 'residuo' del componente de ácido dicarboxílico y el 'residuo' del componente de diol significa o bien un resto derivado del componente de ácido dicarboxílico o el componente de diol de poliéster formado por esterificación o policondensación.

10 El 'componente de ácido dicarboxílico' significa que incluye un ácido dicarboxílico tal como ácido tereftálico, un éster alquílico del mismo (por ejemplo, un éster alquílico inferior que presenta de 1 a 4 átomos de carbono tales como éster monometílico, monoetílico, dimetílico, dietílico o dibutílico), y/o un anhídrido de ácido del mismo, y puede reaccionar con el componente de diol para formar un resto ácido de dicarboxílico tal como un resto de tereftaloilo.

15 El componente de ácido dicarboxílico utilizado en la síntesis de poliéster contiene ácido tereftálico, mejorando de ese modo las propiedades físicas de la resina de poliéster que va a prepararse, tal como resistencia al calor, resistencia química o resistencia a la intemperie (por ejemplo, prevención de una reducción en el peso molecular o amarilleamiento debido a UV).

20 El componente de ácido dicarboxílico puede incluir además un componente de ácido dicarboxílico aromático, un componente de ácido dicarboxílico alifático o una mezcla de los mismos como otro componente de ácido dicarboxílico. En este sentido, 'otro componente de ácido dicarboxílico' significa un componente que excluye ácido tereftálico entre los componentes de ácido dicarboxílico.

25 Mientras tanto, en el tetrapolímero de poliéster, el componente de ácido dicarboxílico puede incluir además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos que presentan de 8 a 20 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos alifáticos que presentan de 4 a 20 átomos de carbono.

30 El componente de ácido dicarboxílico aromático puede ser ácidos dicarboxílicos aromáticos que presentan de 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos. Los ejemplos del ácido dicarboxílico aromático pueden incluir ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico tal como ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido difenildicarboxílico, ácido, 4,4'-estilbenodicarboxílico, ácido 2,5-furandicarboxílico y ácido 2,5-tiofenodicarboxílico, pero los ejemplos específicos del ácido dicarboxílico aromático no se limitan a los mismos.

35 El componente de ácido dicarboxílico alifático puede ser un componente de ácido dicarboxílico alifático que presenta de 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos. Los ejemplos del ácido dicarboxílico alifático pueden incluir ácido ciclohexanodicarboxílico tal como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, o componentes de ácido dicarboxílico alifático lineal o cíclico tales como ácido ftálico, ácido sebácico, ácido succínico, ácido isodecilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido glutárico o ácido azelaico, pero los ejemplos específicos del ácido dicarboxílico alifático no se limitan a los mismos.

45 El componente de ácido dicarboxílico puede incluir del 50 al 100% en moles, preferentemente del 70 al 100% en moles, de ácido tereftálico, y del 0 al 50% en moles, preferentemente del 0 al 30% en moles, de uno o más ácidos dicarboxílicos seleccionados de entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos. Si el contenido de ácido tereftálico en el componente de ácido dicarboxílico es demasiado bajo o alto, las propiedades físicas de la resina de poliéster, tal como resistencia al calor, resistencia química o resistencia a la intemperie, pueden reducirse.

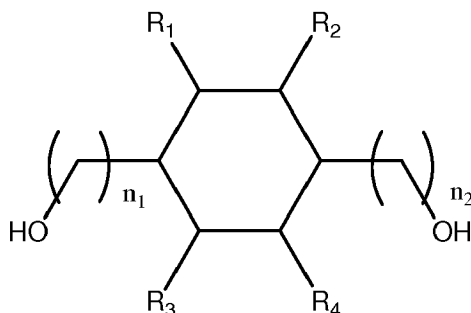
50 El componente de diol utilizado en la síntesis de poliéster puede incluir dianhidrohexitol a del 5 al 60% en moles, ciclohexanodimetanol a del 5 al 80% en moles y otro compuesto de diol a una cantidad residual.

55 El componente de diol contiene preferentemente isosorbida (1,4:3,6-dianhidroglucitol) como dianhidrohexitol, mejorando de ese modo las propiedades físicas de resistencia química así como resistencia al calor de la resina de poliéster que va a prepararse. A medida que el contenido de ciclohexanodimetanol (por ejemplo, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol o 1,4-ciclohexanodimetanol) aumenta en el componente de diol, la resistencia al impacto de la resina de poliéster que va a prepararse puede aumentarse enormemente.

60 El componente de diol puede incluir además otros componentes de diol además de isosorbida y ciclohexanodimetanol. 'Otros componentes de diol' significa componentes de diol excluyendo isosorbida y ciclohexanodimetanol, y por ejemplo, puede ser diol alifático, diol aromático, o una mezcla de los mismos.

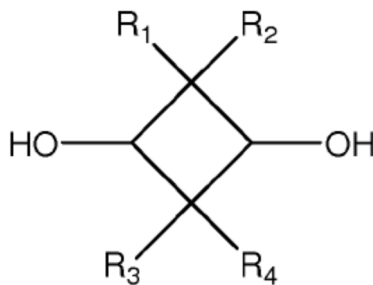
65 En el tetrapolímero de poliéster, el componente de diol puede incluir además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas químicas 1, 2 y 3.

[Fórmula química 1]



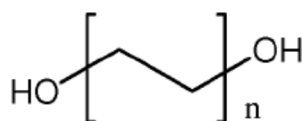
5 En la presente memoria, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta de 1 a 5 átomos de carbono, y n_1 y n_2 son cada uno independientemente un número entero de 0 a 3.

10 [Fórmula química 2]



15 En la presente memoria, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta de 1 a 5 átomos de carbono.

[Fórmula química 3]



20 En la presente memoria, n es un número entero de 1 a 7.

25 Tal como se describió anteriormente, el componente de diol de la resina de poliéster puede incluir del 5 al 60% en moles de dianhidrohexitol. Si el contenido de dianhidrohexitol en el componente de diol es menor del 5% en moles, la resistencia al calor o resistencia química de la resina de poliéster que va a prepararse será insuficiente, y la propiedad de viscosidad en fusión de la resina de poliéster descrita anteriormente puede no obtenerse. Además, si el contenido de dianhidrohexitol es de más del 60% en moles, el aspecto de la resina de poliéster o el producto puede deteriorarse o puede producirse amarilleamiento.

30 El tetrapolímero de poliéster puede presentar un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 100.000 y una temperatura de transición vítrea de 0 a 200°C.

35 La resina de poliéster puede proporcionarse mediante un método de preparación de la resina de poliéster que incluye las etapas de: esterificar un componente de diol que contiene del 5 al 60% en moles de isosorbida como dianhidrohexitol, del 5 al 80% en moles de ciclohexanodimetanol y una cantidad residual de otro compuesto de diol con un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico; añadir un estabilizador a base de fósforo cuando el grado de esterificación alcanza al menos el 80%; y someter el producto de esterificación a policondensación.

Según el método de preparación de la resina de poliéster, se utiliza un catalizador que incluye un compuesto de cinc para la reacción de esterificación, se añade un estabilizador a base de fósforo a la disolución de reacción al final de la reacción de esterificación, por ejemplo, cuando el grado de esterificación alcanza al menos el 80%, y el producto de esterificación resultante se somete a policondensación, proporcionando de ese modo una resina de poliéster que presenta propiedades físicas de alta resistencia al calor, retardancia de la llama y resistencia al impacto, y presenta una excelente propiedad de aspecto, alta transparencia y una excelente propiedad de moldeo.

Las descripciones detalladas del componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico, ciclohexanodimetanol, isosorbida y otros compuestos de diol son las mismas que se describieron anteriormente.

La reacción de esterificación entre los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol puede llevarse a cabo a una presión de 0 a 10,0 kg/cm² y una temperatura de 150 a 300°C. Las condiciones de la reacción de esterificación pueden variarse apropiadamente dependiendo de las características específicas del poliéster final, la razón molar entre los componentes de ácido dicarboxílico y glicol, o las condiciones de procesamiento. Las condiciones a modo de ejemplo preferidas para la reacción de esterificación incluyen una presión de 0 a 5,0 kg/cm², más preferentemente de 0,1 a 3,0 kg/cm² y una temperatura de 200 a 270°C, más preferentemente de 240 a 260°C.

La reacción de esterificación puede llevarse a cabo de una manera discontinua o continua. Las materias primas respectivas pueden añadirse por separado, pero se añaden preferentemente en forma de una suspensión mezclando los componentes de diol con los componentes de ácido dicarboxílico. La suspensión puede prepararse disolviendo los componentes de diol tales como dianhidrohexitol en forma de un sólido a temperatura ambiente en agua o etilenglicol, y luego mezclando la disolución con los componentes de ácido dicarboxílico que contienen ácido tereftálico. Alternativamente, la suspensión puede prepararse fundiendo dianhidrohexitol a 60°C o más, y luego mezclando el dianhidrohexitol fundido con los componentes de ácido dicarboxílico que contienen ácido tereftálico y otros componentes de diol. Puede añadirse agua a la suspensión de los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes terpolimerizados de diol de dianhidrohexitol y etilenglicol, potenciando de ese modo la fluidez de la suspensión.

La razón molar entre los componentes de ácido dicarboxílico y los componentes de diol que participan en la reacción de esterificación puede ser de 1:1,05 a 1:3,0. Si la razón molar del componente de ácido dicarboxílico:componente de diol es menor de 1:1,05, los componentes de ácido dicarboxílico pueden permanecer sin reaccionar tras la polimerización, provocando una mala transparencia de la resina. Además, si la razón molar excede de 1:3,0, la tasa de polimerización puede reducirse o la productividad de la resina puede deteriorarse.

La etapa de reacción de policondensación de los productos de esterificación puede incluir la etapa de hacer reaccionar los productos de esterificación del componente de ácido dicarboxílico y el componente de diol a una temperatura de 150 a 300°C y una presión reducida de 600 a 0,01 mmHg durante de 1 a 24 horas.

La reacción de policondensación puede llevarse a cabo a una temperatura de 150 a 300°C, preferentemente de 200 a 290°C, y más preferentemente de 260 a 280°C, y una presión reducida de 600 a 0,01 mmHg, preferentemente de 200 a 0,05 mmHg, y más preferentemente de 100 a 0,1 mmHg. La condición de presión reducida de la reacción de policondensación permite la eliminación de glicol, que es un subproducto de la reacción de policondensación, del sistema. Si la reacción de policondensación se lleva a cabo fuera del intervalo de presión reducida de 400 a 0,01 mmHg, la eliminación del subproducto puede ser insuficiente.

Si la reacción de policondensación se lleva a cabo fuera del intervalo de temperatura de 150 a 300°C, es decir, si la reacción de policondensación se lleva a cabo a una temperatura de menos de 150°C, el glicol, que es un subproducto de la reacción de policondensación, no puede eliminarse eficazmente del sistema, y como resultado, la viscosidad intrínseca del producto de reacción final puede reducirse, lo que deteriora las propiedades físicas de la resina de poliéster, y si la reacción se lleva a cabo a una temperatura de más de 300°C, hay una alta posibilidad de que pueda producirse amarilleamiento en el aspecto de la resina de poliéster. La reacción de policondensación puede llevarse a cabo durante un tiempo necesario para que la viscosidad intrínseca del producto de reacción final alcance un nivel apropiado, por ejemplo, durante un tiempo de retención promedio de 1 a 24 horas.

El método de preparación de la composición de resina de poliéster puede incluir además la etapa de añadir un catalizador de policondensación. El catalizador de policondensación puede añadirse al producto de reacción de esterificación o transesterificación antes del inicio de la reacción de policondensación. Alternativamente, el catalizador de policondensación puede añadirse a una mezcla que contiene los componentes de diol y los componentes de ácido dicarboxílico antes o durante la reacción de esterificación.

Como catalizador de policondensación, puede utilizarse un compuesto de titanio, un compuesto de germanio, un compuesto de antimonio, un compuesto de aluminio, un compuesto de estaño, o una mezcla de los mismos.

Ejemplos del compuesto de titanio y el compuesto de germanio son los mismos que los descritos anteriormente.

La composición de resina de polímero según la presente invención incluye uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y un terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo.

El terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado puede ser un caucho de núcleo-envoltura, en el que su tamaño de partícula medio puede ser de 0,01 a 5 μm , su razón de injerto puede ser del 5 al 90%, la temperatura de transición vítrea del núcleo puede ser de -20°C o inferior y la temperatura de transición vítrea de la envoltura puede ser de 20°C o superior.

El terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado es un caucho de núcleo-envoltura preparado mediante un procedimiento de polimerización en masa o polimerización en emulsión, en el que su tamaño de partícula medio puede ser de 0,01 a 5 μm , su razón de injerto puede ser del 5 al 90%, la temperatura de transición vítrea del núcleo puede ser de -20°C o inferior y la temperatura de transición vítrea de la envoltura puede ser de 20°C o superior, y opcionalmente, la envoltura puede contener o no un grupo funcional tal como metacrilato de glicidilo o anhídrido maleico.

En el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, el nitrilo insaturado puede ser uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, fenilacrilonitrilo y α -cloroacrilonitrilo.

En los terpolímeros de injerto anteriores, el caucho a base de dieno puede ser un caucho de tipo butadieno o un caucho de tipo isopreno.

Además, en los terpolímeros de injerto anteriores, el vinilo aromático puede ser uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en estireno, α -metilestirenovinitolueno, t-butilestireno, estireno sustituido con halógeno, 1,3-dimetilestireno, 2,4-dimetilestireno y etilestireno.

Los cauchos de núcleo-envoltura pueden presentar opcionalmente una morfología con distribución monomodal de un tamaño de partícula medio de 0,01 a 5 μm o una morfología con distribución multimodal de un tamaño de partícula medio de 0,01 a 5 μm .

El metacrilato de alquilo puede ser uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo y metacrilato de butilo.

Preferentemente, el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado puede ser un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno, y el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo puede ser un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno. Además, el terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo puede ser un terpolímero de injerto de acrilato de butilo/silicona-metacrilato de metilo.

El policarbonato puede presentar una temperatura de transición vítrea de 50 a 200°C y un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 200.000.

La composición de resina de polímero puede incluir además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de vinilo aromático-nitrilo insaturado, un compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-vinilo aromático-nitrilo insaturado, un compatibilizador a base de anhídrido maleico-vinilo aromático-nitrilo insaturado, un compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-acrilato de alquilo-etileno saturado y un agente anti-hidrólisis a base de carbodiimida.

La composición de resina de polímero puede incluir el 80% en peso o menos del terpolímero de nitrilo insaturado-vinilo aromático, el 50% en peso o menos del compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-vinilo aromático-nitrilo insaturado, el 50% en peso o menos del compatibilizador a base de anhídrido maleico-vinilo aromático-nitrilo insaturado, el 50% en peso o menos del compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-acrilato de alquilo-etileno saturado y 30% en peso o menos del agente anti-hidrólisis a base de carbodiimida.

El acrilato de alquilo puede ser uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo.

El terpolímero de nitrilo insaturado-vinilo aromático puede presentar una temperatura de transición vítrea de 50 a 200°C y un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 5.000.000.

El compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-vinilo aromático-nitrilo insaturado puede presentar una temperatura de transición vítrea de 20 a 200°C y un peso molecular promedio en peso de 200 a 300.000, y opcionalmente, puede reemplazarse por vinilo aromático-metacrilato de glicidilo.

5 El compatibilizador a base de anhídrido maleico-vinilo aromático-nitrilo insaturado puede presentar una temperatura de transición vítrea de 20 a 200°C y un peso molecular promedio en peso de 200 a 300.000, y el compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-acrilato de alquilo-etileno saturado puede presentar una temperatura de transición vítrea de -150 a 200°C y un peso molecular promedio en peso de 200 a 300.000.

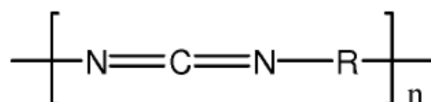
10 Además, el agente anti-hidrólisis a base de carbodiimida puede presentar un peso molecular promedio en peso de 50 a 300.000 y puede estar representado por la siguiente fórmula química 4 o fórmula química 5.

[Fórmula química 4]

15
$$R_1-N=C=N-R_2$$

En la presente memoria, R_1 y R_2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que presenta de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que presenta de 6 a 36 átomos de carbono.

20 [Fórmula química 5]



25 En la presente memoria, R es un grupo alquilo que presenta de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que presenta de 6 a 36 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 30.000 y representa un grado de polimerización promedio.

La composición de resina de polímero puede incluir: el 10% en peso o menos de uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo que consiste en un antioxidante, un lubricante, un fotoestabilizador, un absorbente de luz, un inhibidor de la transesterificación y un agente anti-hidrólisis, basándose en la composición de resina total que se compone de un tetrapolímero de poliéster que incluye un residuo de un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico y un residuo de un componente de diol que contiene dianhidrohexitol; y uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y un terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo.

El antioxidante fenólico impedido puede presentar un peso molecular promedio en peso de 50 a 300.000.

40 El antioxidante a base de fosfito puede seleccionarse del grupo que consiste en la siguiente fórmula química 6, fórmula química 7 y fórmula química 8.

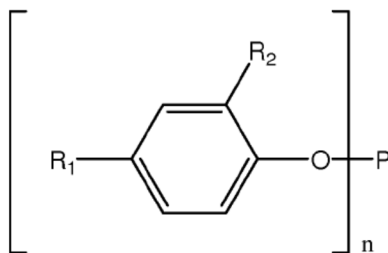
[Fórmula química 6]



45 En la presente memoria, R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta de 1 a 40 átomos de carbono o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta de 6 a 40 átomos de carbono.

50

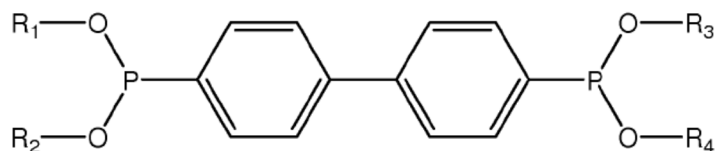
[Fórmula química 7]



- 5 En la presente memoria, R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta de 1 a 40 átomos de carbono o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta de 6 a 40 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 o más y representa una unidad de repetición sustituida.

[Fórmula química 8]

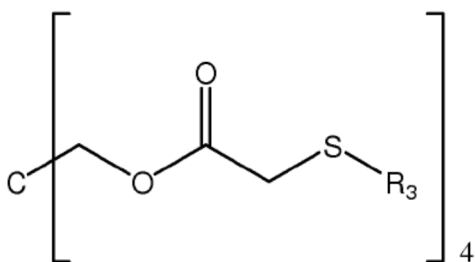
10



- 15 En la presente memoria, R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 son cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta de 1 a 40 átomos de carbono o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta de 6 a 40 átomos de carbono.

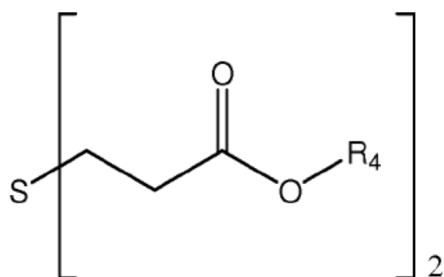
El antioxidante a base de tioéster puede ser un compuesto representado por la siguiente fórmula química 9 o fórmula química 10.

20 [Fórmula química 9]



[Fórmula química 10]

25



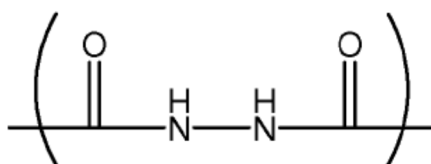
- 30 En la presente memoria, R_3 y R_4 son cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta de 1 a 40 átomos de carbono o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta de 6 a 40 átomos de carbono.

El lubricante puede ser uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en un lubricante a base de estearato de metal, un lubricante a base de amida, un lubricante a base de parafina y un lubricante a base de éster.

El fotoestabilizador y el absorbente de luz puede ser un fotoestabilizador a base de HALS, un absorbente de luz a base de benzotriazol o un absorbente de luz a base de benzofenona.

El inhibidor de la transesterificación puede ser un compuesto de fósforo que contiene al menos un grupo funcional hidroxilo y un grupo funcional éster alquílico o un compuesto de hidrazina que contiene una unidad representada por la siguiente fórmula química 11.

[Fórmula química 11]



Además, la composición de resina de polímero según la presente invención puede incluir además un aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste en un extensor de cadena o un agente de acoplamiento que contiene una unidad de metacrilato de glicidilo, un aditivo inorgánico, una carga, un colorante, un pigmento y un agente de coloración.

A continuación en la presente memoria, se explicarán ejemplos preferidos de la presente invención con mayor detalle. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan a título ilustrativo y no limitativo del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

Se añadieron juntos el 3% en peso de acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 70% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 140°C, peso molecular promedio en peso: 40.000), el 10% en peso de un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno, el 5% en peso de un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno y el 15% en peso de policarbonato, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

En este sentido, el poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol era una resina respetuosa con el medio ambiente que presentaba alta resistencia al impacto, ECOZEN disponible de SK Chemicals (Corea), el terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno era un injerto de tipo caucho de núcleo-envoltura ABS, HR-181 disponible de Kumho Petrochemical Co., el terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno era un injerto de tipo caucho de núcleo-envoltura MBS, M-511 disponible de KANEKA Co. (Japón), el policarbonato era 3020PJ disponible de Samyang Corp., el acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo era SAG-001 disponible de SUNNY FC (China), el antioxidante primario fenólico era AO-60 disponible de ADEKA Corp. (Japón) y el antioxidante secundario a base de fosfito era S-9228 disponible de DOVER Chemical Corp. (EE.UU.).

Ejemplo 2

Se añadieron juntos el 3% en peso de acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 70% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 130°C, peso molecular promedio en peso: 40.000), el 10% en peso de un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno, el 5% en peso de un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno y el 15% en peso de policarbonato, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

Ejemplo 3

Se añadieron juntos el 3% en peso de acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 70% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 120°C, peso molecular promedio en peso: 50.000), el 5% en peso de un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno, el 10% en peso de un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno y el 15% en peso de policarbonato, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

Ejemplo 4

Se añadieron juntos el 2% en peso de acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 70% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 130°C, peso molecular promedio en peso: 40000), el 15% en peso de un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno y el 15% en peso de policarbonato, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

Ejemplo 5

Se añadieron juntos el 3% en peso de acrilonitrilo-estireno-anhídrido maleico, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 70% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 130°C, peso molecular promedio en peso: 40.000), el 15% en peso de un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno y el 15% en peso de policarbonato, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

En este sentido, el acrilonitrilo-estireno-anhídrido maleico era SAM-002 disponible de SUNNY FC (China).

Ejemplo 6

Se añadieron juntos el 3% en peso de acrilonitrilo-estireno-anhídrido maleico, el 0,5% en peso de un agente anti-hidrólisis a base de carbodiimida, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 70% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 130°C, peso molecular promedio en peso: 40.000), el 15% en peso de un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno y el 15% en peso de policarbonato, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

En este sentido, el agente anti-hidrólisis a base de carbodiimida era 9000 disponible de Raschig GmbH (Alemania).

Ejemplo 7

Se añadieron juntos el 3% en peso de acrilonitrilo-estireno-anhídrido maleico, el 0,5% en peso de un agente anti-hidrólisis a base de carbodiimida, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 65% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 130°C, peso molecular promedio en peso: 40.000), el 15% en peso de un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno y el 20% en peso de policarbonato, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

Ejemplo 8

Se añadieron juntos el 2% en peso de acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 70% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 140°C, peso molecular promedio en peso: 40.000), el 20% en peso de un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno y el 10% en peso de un

terpolímero de acrilonitrilo-estireno, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

5 En este sentido, el terpolímero de acrilonitrilo-estireno era un producto de SAN a granel, SAN-326 disponible de Kumho Petrochemical Co., y el antioxidante secundario a base de fosfito era Igarfos 168 y P-EPQ disponible de Clariant Chemicals (Suiza).

Ejemplo 9

10 Se añadieron juntos el 3% en peso de acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 70% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 120°C, peso molecular promedio en peso: 50.000), el 15% en peso de un terpolímero de injerto de acrilato de butilo/silicona-metacrilato de metilo y el 15% en peso de policarbonato, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

20 En este sentido, el terpolímero de injerto de acrilato de butilo/silicona-metacrilato de metilo era un injerto de tipo caucho de núcleo-envoltura MBS, S-2001 disponible de Mitsubishi Rayon Co. (Japón).

Ejemplo 10

25 Se añadieron juntos el 3% en peso de acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 70% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 120°C, peso molecular promedio en peso: 50.000), el 10% en peso de un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno, el 5% en peso de un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno, el 10% en peso de policarbonato general y el 5% en peso de policarbonato de polímero, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

30 En este sentido, el policarbonato general era 3020PJ disponible de Samyang Corp., y el policarbonato de polímero era 3030PJ disponible de Samyang Corp.

Ejemplo 11

35 Se añadieron juntos el 2% en peso de acrilonitrilo-estireno-anhídrido maleico, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 60% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 120°C, peso molecular promedio en peso: 50.000), el 10% en peso de un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno, el 23% en peso de policarbonato y el 7% en peso de estireno-N-fenilmaleimida-anhídrido maleico, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

45 En este sentido, el policarbonato era 3030PJ disponible de Samyang Corp., el estireno-N-fenilmaleimida-anhídrido maleico era MS-NI disponible de DENKI KAGAKU (Japón) y el acrilonitrilo-estireno-anhídrido maleico era un compatibilizador SAM-002 disponible de SUNNY FC (China).

Ejemplo 12

50 Se añadieron juntos el 2% en peso de acrilonitrilo-estireno-anhídrido maleico, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 60% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 120°C, peso molecular promedio en peso: 50.000), el 10% en peso de un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno, el 23% en peso de policarbonato y el 7% en peso de estireno-N-fenilmaleimida-anhídrido maleico, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

60 En este sentido, el policarbonato era 3030PJ disponible de Samyang Corp., el estireno-N-fenilmaleimida-anhídrido maleico era MS-NI disponible de DENKI KAGAKU (Japón) y el acrilonitrilo-estireno-anhídrido maleico era un compatibilizador SAM-002 disponible de SUNNY FC (China).

Ejemplo 13

Se añadieron juntos el 2% en peso de acrilonitrilo-estireno-anhídrido maleico, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 60% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 120°C, peso molecular promedio en peso: 50.000), el 10% en peso de un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno, el 23% en peso de policarbonato y el 7% en peso de estireno-acrilonitrilo-N-fenilmaleimida, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

En este sentido, el policarbonato era 3030PJ disponible de Samyang Corp., el estireno-acrilonitrilo-N-fenilmaleimida era P-1460 disponible de NIPPON SHOKUBAI (Japón) y el acrilonitrilo-estireno-anhídrido maleico era un compatibilizador SAM-002 disponible de SUNNY FC (China).

Ejemplo 14

Se añadieron el 0,5% en peso de acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 50% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 95°C, peso molecular promedio en peso: 50.000), el 20% en peso de un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno y el 30% en peso de acrilonitrilo- α -metilestireno, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

En este sentido, el acrilonitrilo- α -metilestireno era VLS disponible de STYROLUTION (Alemania), y el acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo era un compatibilizador SAG-005 disponible de SUNNY FC (China).

Ejemplo 15

Se añadieron juntos el 0,5% en peso de acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo, el 0,2% en peso de un antioxidante primario fenólico y el 0,2% en peso de un antioxidante secundario a base de fosfito, basándose en el 100% en peso de una resina que consiste en el 50% en peso de poliéster de tetrapolímero de ácido tereftálico-isosorbida-1,4-ciclohexanodiol-etilenglicol (Tg: 110°C, peso molecular promedio en peso: 50.000), el 20% en peso de un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno y el 30% en peso de acrilonitrilo- α -metilestireno, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar un gránulo.

En este sentido, el acrilonitrilo- α -metilestireno era VLS disponible de STYROLUTION (Alemania), y el acrilonitrilo-estireno-metacrilato de glicidilo era un compatibilizador SAG-005 disponible de SUNNY FC (China).

Ejemplos comparativos 1 a 5

Se añadieron juntos los componentes tal como se facilitan en la siguiente tabla 4, y se llevó a cabo uniformemente la extrusión por amasado utilizando una prensa extrusora de amasado de doble husillo (Φ : 40 mm, L/D = 40) para preparar gránulos.

<Ejemplos experimentales: Prueba de propiedades físicas de artículos moldeados fabricados a partir de una composición de resina de polímero>

Se inyectaron los gránulos preparados según los ejemplos 1 a 15 y ejemplos comparativos 1 a 5 utilizando una máquina de inyección a una temperatura de inyección de 250°C en las mismas condiciones, y luego se ajustaron las muestras de prueba inyectadas en condiciones de 23±2°C y humedad relativa del 50±5%. Se midieron sus propiedades mecánicas tal como sigue. Los resultados de prueba se facilitan en las siguientes tablas 1 a 4.

Ejemplo experimental 1: Prueba de resistencia al impacto

Se prepararon muestras de prueba según la norma ASTM D 256, y se midió su resistencia al impacto utilizando un instrumento de prueba de impacto Izod (Toyoseiki).

Ejemplo experimental 2: Prueba de la propiedad de tracción

Se prepararon muestras de prueba según la norma ASTM D 638, y se midieron su resistencia a la tracción y elongación utilizando una máquina de pruebas universal (Zwick Roell Z010).

Ejemplo experimental 3: Prueba de la propiedad de flexión

Se prepararon muestras de prueba según la norma ASTM D 790, y se midieron su resistencia a la flexión y módulo de flexión utilizando una máquina de pruebas universal (Zwick Roell Z010).

Ejemplo experimental 4: Prueba de resistencia al calor

Se prepararon muestras de prueba según la norma ASTM D 648, y se midió su resistencia al calor utilizando un instrumento de prueba de resistencia al calor (HDT Tester, Toyoseiki).

Ejemplo experimental 5: Prueba de índice de fusión

Se prepararon muestras de prueba según la norma ASTM D1238, y se midió su índice de fusión utilizando un medidor del índice de flujo en estado fundido (Davenport).

[Tabla 1]

Sección	Unidad	Ejemplo				
		1	2	3	4	5
Resistencia al impacto Izod (1/8")	J/m	600	700	850	680	650
Resistencia al impacto Izod (1/4")	J/m	450	500	650	520	510
Resistencia a la tracción	kg/cm ²	550	530	530	535	530
Elongación	%	110	80	135	85	80
Fluidez	250°C, 2,16 kg	5,0	6,0	7,5	5,5	5,5
Resistencia al calor (1,82 MPa)	°C	123	113	108	113	112
Resistencia a la flexión	kg/cm ²	850	800	780	810	815
Módulo de flexión		19.800	19.500	19.400	19.200	19.300

[Tabla 2]

Sección	Unidad	Ejemplo				
		6	7	8	9	10
Resistencia al impacto Izod (1/8")	J/m	690	710	610	840	830
Resistencia al impacto Izod (1/4")	J/m	500	520	460	640	630
Resistencia a la tracción	kg/cm ²	530	540	560	525	535
Elongación	%	85	80	100	140	145
Fluidez	250°C, 2,16 kg	7,0	6,5	5,5	7,5	6,5
Resistencia al calor (1,82 MPa)	°C	113	113	115	108	109
Resistencia a la flexión	kg/cm ²	820	830	860	790	800
Módulo de flexión	kg/cm ²	19.300	19.200	20.000	19.300	19.500

[Tabla 3]

Sección	Unidad	Ejemplo				
		11	12	13	14	15
resistencia al impacto Izod (1/8")	J/m	680	670	685	600	610
resistencia al impacto Izod (1/4")	J/m	450	440	460	430	430
Resistencia a la tracción	kg/cm ²	540	550	545	515	520
Elongación	%	110	105	105	100	110
Resistencia al calor (1,82 MPa)	°C	105	108	106	90	95
Resistencia a la flexión	kg/cm ²	810	800	805	780	790
Módulo de flexión	kg/cm ²	20.500	20.300	20.400	20.000	20.200

[Tabla 4]

Sección	Unidad	Ejemplo comparativo				
		1	2	3	4	5
PLA	% en peso	50	25	45		30
PLLA					70	
PDLA					30	
PP			55			65
PC				7		
Elastómero de PE						5
ABS		20		45		

Sección	Unidad	Ejemplo comparativo				
		1	2	3	4	5
SAN		25				
SMMA		10				
PET				3		
Compatibilizador a base de MA			5			
PLA-g-MA			5			
PE-GMA			5		8	3
PP-g-MA						3
Nano-arcilla					1	
Isocianato de triarilo					4	
Talco			5			
MMA-talco		20				
HI-WAX		0,5				
I-245		0,5				
Resistencia al impacto Izod (1/8")	J/m	342	190	87	69	74
Resistencia a la tracción	kg/cm ²	488	291	711	700	
Elongación	%	27	590			
Resistencia al calor	°C	69	120	100	95	78
Resistencia a la flexión	kg/cm ²	786				
Módulo de flexión	kg/cm ²	28,230	13,000			17,800
*nota) - PLA: resina de poli(ácido láctico), 3001 D disponible de NatureWorks LLC (EE.UU.) - PLLA: resina de poli(ácido láctico) de tipo L, Ingeo 3251 D disponible de NatureWorks LLC (EE.UU.) - PDLA: resina de poli(ácido láctico) disponible de Purac (Países Bajos) - PP: terpolímero de bloque de polipropileno disponible de Honam Petrochemical Corp. - PC: resina de policarbonato de baja viscosidad - Elastómero de PE: elastómero a base de poliolefina - ABS: terpolímero de injerto a base de acrilonitrilo-butadieno-estireno - SAN: resina de estireno-acrilonitrilo - SMMA: terpolímero a base de metacrilato de metilo-acrilonitrilo-estireno - PET: resina de poli(tereftalato de etileno) - Compatibilizador a base de MA: terpolímero de injerto de anhídrido maleico-etileno-octeno - PLA-g-MA: resina de poli(ácido láctico) de injerto de anhídrido maleico - PE-GMA: resina de polietileno-metacrilato de glicidilo disponible de Aldrich (EE.UU.) - PP-g-MA: terpolímero de injerto de polipropileno-anhídrido maleico disponible de Honam Petrochemical Corp. - Nano-arcilla: arcilla modificada orgánicamente Cloisite 20A disponible de Southern Clay Products (EE.UU.) - Isocianato de triarilo: isocianato de triarilo disponible de Tokyo Chemical Industry Co. (Japón) - Talco: KC-3000 disponible de Koch Co. - MMA-talco: talco recubierto con metacrilato de metilo - HI-WAX: polietileno de bajo peso molecular 200P disponible de Mitsui Chemicals (Japón) - I-245: antioxidante fenólico impedido Irganox 245 disponible de SongWon Industrial Co.						

Tal como se muestra en los resultados de prueba, los ejemplos mostraron una excelente resistencia al calor o resistencia al impacto, en comparación con los ejemplos comparativos, lo que indica que la composición de resina de polímero según la presente invención presenta propiedades físicas de resistencia al calor o resistencia al impacto mejorada al tiempo que los componentes de la misma son respetuosos con el medio ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de polímero, que comprende:

un tetrapolímero de poliéster que incluye un residuo de un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico y un residuo de un componente de diol que contiene dianhidrohexitol; y

uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, un terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y un terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo,

en la que la composición de resina de polímero comprende además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en un compatibilizador a base de metacrilato de glicidilo-vinilo aromático-nitrilo insaturado y un compatibilizador a base de anhídrido maleico-vinilo aromático-nitrilo insaturado.

2. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, que comprende 5 a 90% en peso del tetrapolímero de poliéster y 1 a 80% en peso de uno o más terpolímeros seleccionados de entre el grupo que consiste en el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo y el terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo.

3. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, que comprende además 5 a 90% en peso de policarbonato.

4. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, que comprende además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en un terpolímero de anhídrido maleico-maleimida aromática-vinilo aromático, un terpolímero de maleimida aromática-nitrilo insaturado-vinilo aromático, un terpolímero de α -metilvinilo aromático-vinilo aromático y un terpolímero de α -metilvinilo aromático-nitrilo insaturado-vinilo aromático.

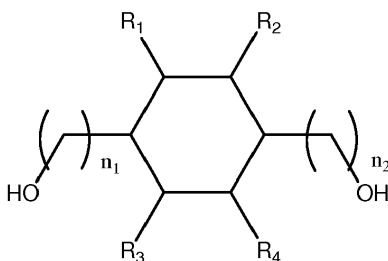
5. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que en el tetrapolímero de poliéster, el componente de ácido dicarboxílico incluye además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos que presentan 8 a 20 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos alifáticos que presentan 4 a 20 átomos de carbono.

6. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que en el tetrapolímero de poliéster, el dianhidrohexitol es isosorbida.

7. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que en el tetrapolímero de poliéster, el contenido de dianhidrohexitol es 5 a 60% en moles, basándose en el contenido total del componente de diol.

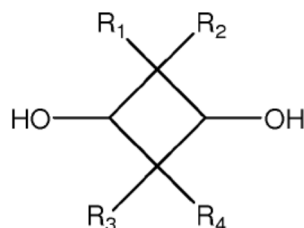
8. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que en el tetrapolímero de poliéster, el componente de diol incluye además uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas químicas 1, 2 y 3 siguientes:

[Fórmula química 1]



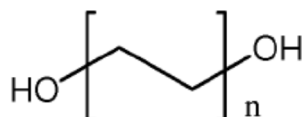
en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta 1 a 5 átomos de carbono, y n_1 y n_2 son cada uno independientemente un número entero de 0 a 3;

[Fórmula química 2]



- 5 en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta 1 a 5 átomos de carbono; y

[Fórmula química 3]



10

en la que n es un número entero de 1 a 7.

- 15 9. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que en el tetrapolímero de poliéster, el componente de diol incluye además 1,4-ciclohexanodiol y etilenglicol.

- 20 10. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado es un caucho de núcleo-envoltura, su tamaño de partícula medio es 0,01 a 5 μm , su razón de injerto es 5 a 90%, una temperatura de transición vítrea del núcleo es -20°C o inferior y una temperatura de transición vítrea de la envoltura es 20°C o superior.

- 25 11. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que en el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado, el nitrilo insaturado es uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, fenilacrilonitrilo y α -cloroacrilonitrilo.

12. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que en el terpolímero de injerto, el caucho a base de dieno es un caucho de tipo butadieno o un caucho de tipo isopreno.

- 30 13. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que en el terpolímero de injerto, el vinilo aromático es uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en estireno, α -metilestirenoviniltolueno, t-butilestireno, estireno sustituido con halógeno, 1,3-dimetilestireno, 2,4-dimetilestireno y etilestireno.

- 35 14. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-nitrilo insaturado es un terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

- 40 15. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que el terpolímero de injerto de vinilo aromático-caucho a base de dieno-metacrilato de alquilo es un terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno.

16. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, en la que el terpolímero de injerto de acrilato de alquilo/silicona-metacrilato de alquilo es un terpolímero de injerto de acrilato de butilo/silicona-metacrilato de metilo.

- 45 17. Composición de resina de polímero según la reivindicación 1, que comprende además uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo que consiste en un antioxidante, un lubricante, un fotoestabilizador, un fotoabsorbedor, un inhibidor de la transesterificación y un agente antihidrólisis.