(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 774 951**

(51) Int. Cl.:

***C08L 67/03*** (2006.01)
***C08L 69/00*** (2006.01)
***C08K 3/08*** (2006.01)
***C08J 5/00*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2011 PCT/KR2011/008131**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12057566**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2011 E 11836658 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 2634216**

(54) Título: **Mezcla de poliéster/policarbonato con excelente estabilidad térmica y estabilidad cromática**

(30) Prioridad:

**28.10.2010 KR 20100105841**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**23.07.2020**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**HWANG, DONG-JUNE;**
**HWANG, JEOUNG-JUN;**
**LIM, JAE-BONG;**
**KIM,TAE-YOUNG y**
**BAE, SUNG-SU**

(74) Agente/Representante:

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

**Observaciones:**

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

ES 2 774 951 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Mezcla de poliéster/policarbonato con excelente estabilidad térmica y estabilidad cromática

[Campo técnico]

La presente invención se refiere a una mezcla de poliéster/policarbonato y, más en particular, a una mezcla de poliéster/policarbonato que presenta una estabilidad térmica y una estabilidad cromática superiores.

[Antecedentes de la invención]

Puesto que la resina de poliéster presenta superior resistencia mecánica, resistencia al calor, transparencia y efecto barrera para los gases, la resina de poliéster resulta adecuada para un recipiente para bebidas tales como zumos, refrescos o bebidas carbonatadas, una película de embalaje o un material de película de audio/vídeo y, por lo tanto, se utiliza en gran cantidad. Las láminas o tableros de poliéster tienen buena transparencia y excelente resistencia mecánica, por lo que se utilizan ampliamente como materiales para estuches, cajas, tabiques, anaqueles, paneles de protección, envases tipo blíster, materiales de construcción, materiales para interiores o materiales de acabado, etc. Recientemente, como nuevo uso de la resina de poliéster, la resina de poliéster se moldea en una lámina de plástico gruesa y la lámina producida se utiliza para la producción de un tablero de decoración de interiores, un letrero, etc. Sin embargo, el poliéster presenta una resistencia al calor relativamente baja en comparación con los materiales convencionales de formación de láminas, tales como el acrílico (PMMA: polimetilmetacrilato) o el policarbonato (PC) y no es aconsejable para un uso en exteriores, en el que la temperatura varía mucho de acuerdo con el cambio de estaciones. Por lo tanto, para mejorar la resistencia al calor de la resina de poliéster, se han realizado varias investigaciones y uno de los procedimientos representativos es la mezcla con PC.

Sin embargo, el tereftalato de polietileno (PET), un ejemplo representativo de poliéster y PC, son diferentes entre sí en cuanto a la viscosidad de la masa fundida y la estructura molecular. Por lo tanto, la simple mezcla de PET y PC no puede mejorar la resistencia al calor. El PET, un polímero cristalino representativo, debido a su estructura cristalina, aumenta la resistencia mecánica de la mezcla y confiere tenacidad a una cadena principal del polímero completo. Entre los PET cristalinos, un homopoliéster tiene una velocidad de cristalización relativamente rápida en comparación con un copoliéster, por lo que el homopoliéster tiene una alta temperatura de distorsión térmica (HDT), y el homopoliéster se distribuye como dominios que tienen tamaños de varias decenas a varios cientos de nanómetros en la matriz de la mezcla. De este modo, aumenta la resistencia al calor de la mezcla. Cuando se reduce el tamaño del dominio y se aumentan las cantidades de distribución del dominio, se mejoran la transparencia y la resistencia al calor de la mezcla. La resistencia al calor se ve fuertemente afectada por la distribución del dominio.

Para resolver un problema sobre la resistencia al calor de la mezcla de poliéster/policarbonato, se desarrollan diversos copolímeros o diversos catalizadores complejos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 3.864.428 divulga una composición de mezcla de poliéster y PC, la patente de Estados Unidos n.º 4.879.355 divulga un procedimiento de introducción de copolímero de PET/bisfenol-A en una mezcla de PET y PC para mejorar la transparencia y la resistencia al calor de la mezcla. Y recientemente, la patente de Estados Unidos n.º 5.942.585 divulga la mezcla de PC y poliéster copolimerizado con 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) (por ejemplo P(ET-CT): [poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno)]. Además, la patente de Estados Unidos n.º 6.723.768 B2 divulga que la estabilidad del color de la mezcla de poliéster/policarbonato se mejora cuando la cantidad de titanio es inferior a 30 ppm y el amarilleamiento de la mezcla está estrechamente relacionado con la cantidad de titanio contenida en cada polímero. Los documentos WO 2009/005318 A1 y WO 2009/028817 A1 divulgan composiciones que comprenden P(ET-CT; PET; y policarbonato.

El P(ET-CT) es un copoliéster que tiene una estructura fundamental de ácido tereftálico, etilenglicol y CHDM, y se denomina PCTG [poli(tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno modificado con glicol)] o PETG (tereftalato de polietileno modificado con CHDM). El P(ET-CT), que solo ha sido producido comercialmente en el mundo por Eastman Chemical Company en EE. UU. y SK Chemicals CO., Ltd, en Corea del Sur, no contiene materiales nocivos para los seres humanos, es ecológico y tiene una capacidad de moldeo, procesabilidad y transparencia superiores. El P(ET-CT) puede fabricarse mediante el uso de varios catalizadores, sin embargo, para la producción comercial, se utiliza un catalizador basado en titanio. El catalizador basado en titanio tiene una excelente reactividad de polimerización en comparación con otros catalizadores, sin embargo, presenta el inconveniente de que reduce la estabilidad del color (amarilleamiento) de la mezcla de acuerdo con la cantidad de titanio utilizado.

Con respecto a la mezcla P(ET-CT)/PC, desde la década de 1980 se ha llevado a cabo de forma activa un estudio para mejorar la compatibilidad entre dos resinas. La mezcla P(ET-CT)/PC muestra nuevas propiedades físicas que se complementan mutuamente de acuerdo con la composición de cada componente. Sin embargo, la resistencia al calor de la mezcla no aumenta aunque la cantidad de P(ET-CT) aumente y solo cuando la cantidad de P(ET-CT) es pequeña, la resistencia al calor (estabilidad térmica) de la mezcla es proporcional a la cantidad de P(ET-CT). Además, cuando la cantidad de P(ET-CT) aumenta, el catalizador de titanio cambia el color de la mezcla P(ET-CT)/PC y, por lo tanto, el uso de la mezcla se restringe de forma indeseable. Cuando se usa una cantidad excesiva

de P(ET-CT), es inevitable utilizar un aditivo para suprimir la actividad del catalizador. Además de la mejora de la resistencia al calor, existe una limitación para complementar mutuamente la propiedad física.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una mezcla de poliéster/policarbonato que presente una estabilidad térmica y una estabilidad cromática superiores.

[Solución técnica]

Para lograr el objeto, la presente invención proporciona una mezcla de poliéster/policarbonato que comprende: (a) P(ET-CT) [poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno)] que se copolimeriza con 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) de 40 a 90 % en moles con respecto al total de componentes de diol, (b) tereftalato de polietileno (PET), (c) policarbonato (PC) y (d) germanio de 1 a 100 ppm (relación en peso) con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato, en donde con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato, la suma de la cantidad de P(ET-CT) y PET es de 50 a 90 % en peso, la cantidad de PET es de 1 a 6 veces en relación de peso con respecto al P(ET-CT) y la cantidad de PC es del 10 al 50 % en peso y en donde el germanio está contenido como catalizador en la polimerización de P(ET-CT) y una cantidad del catalizador es de 20 a 200 ppm (relación en peso) con respecto al P(ET-CT) polimerizado.

[Efectos ventajosos]

La mezcla de poliéster/policarbonato de la presente invención contiene el P(ET-CT) que se copolimeriza con 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) de 40 a 90 % en moles con respecto al total de componentes de diol utilizando el catalizador de germanio, el PET y el PC, de modo que el color-b (amarilleamiento) es 4 o menos, y la estabilidad del color (transparencia) es buena y la estabilidad térmica (resistencia al calor) también es excelente. Además, la mezcla de poliéster/policarbonato de la presente invención es más económica ya que la cantidad de PET es de 1 a 6 veces (relación en peso) la del P(ET-CT), que es relativamente costoso.

[Modo de llevar a cabo la invención]

Una apreciación más completa de la invención y muchas de las ventajas que conlleva, se percibirán mejor con referencia a la siguiente descripción detallada.

La mezcla de poliéster/policarbonato de la presente invención sirve para mejorar la estabilidad térmica y la estabilidad cromática, y comprende (a) P(ET-CT) [poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno)] que se compolimeriza con 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) de 40 a 90 % en moles con respecto al total de componentes de diol, (b) tereftalato de polietileno (PET), (c) policarbonato (PC) y (d) germanio.

El P(ET-CT) que se copolimeriza con 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) de 40 a 90 % en moles con respecto al total de componentes de diol utilizado en la presente invención es copoliéster polimerizado con componente ácido y componente de diol, en donde el componente de ácido tereftálico se usa como el componente ácido, y 1,4-CHDM de 40 a 90 % en moles, preferiblemente de 50 a 70 % en moles y etilenglicol de 10 a 60 % en moles, preferiblemente de 30 a 50 % en moles, se utilizan como componente de diol. En la presente memoria descriptiva, la expresión "componente de ácido tereftálico" incluye ácido tereftálico, éster alquílico (éster de alquilo inferior (1-4 carbonos) tal como éster monometílico, monoetílico, dimetílico, dietílico o dibutílico) de ácido tereftálico, y anhídrido ácido, etc. del mismo, que producen la mitad de tereftaloilo cuando reacciona con el componente de diol (componente de glicol). Cuando la cantidad de 1,4-CHDM es demasiado pequeña en el P(ET-CT), puede producirse turbidez. Mientras que una excesiva cantidad de 1,4-CHDM en el P(ET-CT) resulta antieconómica sin aportar ventajas especiales. El peso molecular promedio en peso (Mw) del P(ET-CT) es, por ejemplo, de 40.000 a 55.000.

El PET utilizado en la presente invención contiene un PET convencional que se polimeriza con un componente de ácido tereftálico como componente ácido y etilenglicol como componente de diol. Dependiendo de la necesidad, el PET de la presente invención puede contener ácido tereftálico, etilenglicol y/o alquilenglicol que tienen de 3 a 6 átomos de carbono, para copolimerizarse con otros pocos componentes. De manera alternativa, el ácido isoftálico, 1,4-CHDM o el dietilenglicol pueden copolimerizarse con el componente de PET copolimerizado. Cuando el ácido isoftálico se copolimeriza, la cantidad del mismo es del 1 al 10 % en moles con respecto al total del componente de ácido, y cuando se copolimerizan 1,4-CHDM o el dietilenglicol, la cantidad de los mismos es del 1 al 10 % en moles con respecto al total del componente de diol. El Mw de PET es, por ejemplo, de 30.000 a 55.000.

Con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato, la suma de la cantidad de P(ET-CT) y PET es del 50 al 90 % en peso, preferiblemente del 60 al 80 % en peso. La cantidad de PET es, en relación en peso, de 1 a 6 veces, preferiblemente de 2 a 4 veces, con respecto al P(ET-CT). Cuando la cantidad de P(ET-CT) y PET es inferior al 50 % en peso, la transparencia de la mezcla puede degradarse y cuando la cantidad de P(ET-CT) y PET es superior al

90 % en peso, la resistencia al calor de la mezcla puede reducirse. Cuando la cantidad de PET es inferior a 1 vez en relación en peso con respecto al P(ET-CT), no resulta rentable y cuando la cantidad de PET es de más de 6 veces, la transparencia de la mezcla puede degradarse.

Como componente de policarbonato (PC) en la presente invención, se puede usar un policarbonato convencional utilizado en una mezcla de poliéster/policarbonato. Por ejemplo, el policarbonato de grado de moldeo por inyección y/o moldeo por extrusión, que se prepara básicamente con bisfenol-A como componente principal, puede utilizarse de diversas maneras. La cantidad de PC es del 10 al 50 % en peso, preferiblemente del 20 al 40 % en peso con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato. Cuando la cantidad de PC es inferior al 10 % en peso con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato, la resistencia al calor puede reducirse. Cuando la cantidad de PC es superior al 50 % en peso, no se puede obtener el efecto de la mezcla de poliéster/policarbonato y se puede degradar la transparencia. El Mw del PC es, por ejemplo, de 35.000 a 60.000.

El germanio utilizado en la presente invención se añade para mejorar el amarilleamiento de la mezcla de poliéster/policarbonato copolimerizado de 1,4-CHDM. La cantidad de germanio es de 1 a 100 ppm (relación en peso), preferiblemente de 5 a 50 ppm (relación en peso) con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato. Cuando la cantidad de germanio es inferior a 1 ppm con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato, el color de la mezcla de poliéster/policarbonato puede modificarse (amarillearse), y cuando la cantidad de germanio es superior a 100 ppm con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato, resulta antieconómico sin aportar ventajas especiales, puesto que el caro germanio aumenta el coste de fabricación de la mezcla.

El germanio está contenido como catalizador en la polimerización de P(ET-CT). La cantidad de catalizador añadido es de 20 a 200 ppm (relación en peso), preferiblemente de 30 a 150 ppm (relación en peso) con respecto al P(ET-CT) polimerizado. Cuando la cantidad de catalizador de germanio es inferior a 20 ppm, la dosis de germanio no funciona suficientemente como catalizador en una reacción de esterificación o una reacción de transestrificación del componente ácido y del componente de diol o una reacción de policondensación para que la velocidad de reacción pueda reducirse. Cuando la cantidad de catalizador de germanio es inferior a 1 ppm (relación en peso) con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato y superior a 200 ppm, resulta antieconómico sin ventajas especiales puesto que el caro germanio aumenta el coste de fabricación de la mezcla.

El P(ET-CT) se puede producir mediante un procedimiento convencional para preparar resina de poliéster copolimérico, con la excepción que se debe utilizar el catalizador de germanio. Por ejemplo, en primer lugar, (i) los componentes ácidos y los componentes de diol están sujetos a una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación en presencia de catalizador de germanio a una presión en aumento de 0,2 ~ 3,0 kg/cm$^2$ y a la temperatura de 200 ~ 300 °C durante un tiempo de retención promedio de 2~10 horas. Preferiblemente, los componentes ácidos incluyen el componente ácido tereftálico. Los componentes de diol incluyen 40~90 % en moles de 1,4-ciclohexano dimetanol y de 10 a 60 % en moles de etilenglicol, siendo la cantidad de 1,4-ciclohexano dimetanol y etilenglicol 100 % en moles. A continuación, (ii) el producto de la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación se somete a una reacción de policondensación a una presión en reducción de 400 ~ 0,1 mm Hg y a la temperatura de 240 ~ 300 °C durante un tiempo de retención promedio de 1 - 10 horas para producir el P(ET-CT) de la presente invención. Preferiblemente, la presión de la reacción de policondensación alcanza eventualmente 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.

La mezcla de poliéster/policarbonato de la presente invención se puede preparar utilizando procedimientos de mezcla convencionales tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión y proceso de composición. El Color-b (amarilleamiento) de la mezcla de poliéster/policarbonato, basado en una muestra que tiene un espesor de 3 mm de acuerdo con la presente invención es de 4 o menos, preferiblemente de 1 a 3. En la mezcla de poliéster/policarbonato fabricada utilizando el P(ET-TC) preparado en presencia de un catalizador de titanio convencional, el 1,4-CHDM que tiene una estabilidad térmica relativamente débil aparte de los otros tipos de componentes de diol, se decolora por el componente de titanio y, por lo tanto, la mezcla puede decolorarse y amarillearse. Sin embargo, dado que la mezcla de poliéster/policarbonato de la presente invención que utiliza el P(ET-CT) preparado en presencia del catalizador de germanio tiene un Color-b de 4 o menos, la mezcla de poliéster/policarbonato de la presente invención no se decolora, aumentando así el color-L (luminosidad) y la transparencia de la mezcla.

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

[Ejemplo de fabricación] <u>Preparación de P(ET-CT) [poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno)]</u>

Se añadieron 3440 g de ácido tereftálico como componente ácido, 2949 g de 1,4-ciclohexanodimetanol (60 % en moles) y etilenglicol (40 % en moles) como componentes de diol al reactor de 7 litros de volumen y se calentaron a 240 a 300 °C. Luego se añadieron 0,0064 g de catalizador de germanio al reactor y luego se llevó a cabo una

reacción de esterificación o transesterificación a una presión de 0,2 a 3,0 kg/cm$^2$ y a una temperatura de 200 a 300 °C durante un tiempo de retención promedio de 2 a 10 horas. El producto de la reacción de esterificación o reacción de transesterificación se policondensó a presión reducida de 400 a 0,1 mm Hg y a una temperatura de 240 a 300 °C durante el tiempo de retención promedio de 1 a 10 horas para obtener 4.000 g de P(ET-CT).

[Ejemplos 1 a 6] Preparación de la mezcla de poliéster/policarbonato y evaluación de la misma

De acuerdo con la cantidad descrita en la Tabla 1, PC (LG-DOW, MI: 30) que se secó a 120 °C durante 5 horas con un secador deshumidificador, P(ET-CT) (ejemplo de fabricación) que se secó a 80 °C durante 5 horas con el secador deshumidificador, PET (tereftalato de polietileno) (nombre de marca: SKYPET, SK Chemicals Co., Ltd.) que se secó a 70 °C durante 80 horas con el secador deshumidificador se agregaron en un reactor bien deshumidificado y luego se revolvió durante 3 minutos para mezclar. La mezcla de poliéster/policarbonato se moldeó por inyección con un molde de tipo de canal frío (refrigeración por agua) que puede producir muestras de 3,0 mm de espesor / 40 mm X 40 mm de tamaño y un muestras de 3 mm de espesor / 12 mm X 120 mm de tamaño, para producir muestras de 3,0 mm de espesor. En la máquina de moldeo por inyección, la relación L/D (Longitud/diámetro) del tornillo era de 23 y la relación de compresión era de 3. El Color-b de la muestra se midió con un instrumento de medición de color (Nippon Denshoku, 300A) y la temperatura de deformación térmica (HDT) se midió a 0,45 Mpa de presión con un dispositivo de medición HDT (Ceast, HDT-VICAT). Los resultados de los mismos se enumeran en la siguiente Tabla 1.

[Tabla 1]

| | PC (% en peso) | P(ET-CT) (% en peso) | PET (% en peso) | Catalizador de Ge (ppm) | Color-b | HDT (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ejemplo 1 | 20 | 20 | 60 | 100 | 0,9 | 80 |
| Ejemplo 2 | 20 | 40 | 40 | 100 | 1,5 | 80 |
| Ejemplo 3 | 30 | 10 | 60 | 100 | 1,3 | 85 |
| Ejemplo 4 | 30 | 20 | 50 | 100 | 1,7 | 85 |
| Ejemplo 5 | 40 | 10 | 50 | 100 | 2,9 | 90 |
| Ejemplo 6 | 40 | 20 | 40 | 100 | 3,8 | 90 |

De la Tabla 1, la mezcla de poliéster/policarbonato del presente tiene un Color-b de 4 o menos, por lo que tiene una estabilidad cromática superior (transparencia). Además, la mezcla de poliéster/policarbonato de la presente invención tiene un HDT de 80 °C o más para tener una estabilidad térmica superior. La cantidad utilizada de PET es de 1 a 6 veces (relación en peso) con respecto al P(ET-CT), que es relativamente caro. Por lo tanto, la mezcla de poliéster/policarbonato de la presente invención es económica en comparación con la mezcla de poliéster/policarbonato que contiene solo el P(ET-CT) como componente de poliéster.

**REIVINDICACIONES**

1. Mezcla de poliéster/policarbonato que comprende:

(a) P(ET-CT) [poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno)] que se copolimeriza con 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) de 40 a 90 % en moles con respecto al total de componentes de diol;
(b) tereftalato de polietileno (PET);
(c) policarbonato (PC); y
(d) germanio de 1 a 100 ppm (relación en peso) con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato,

en donde, con respecto a la mezcla total de poliéster/policarbonato, la suma de las cantidades de P(ET-CT) y PET es de 50 a 90 en peso %, la cantidad de PET, en relación en peso, es de 1 a 6 veces con respecto a la de P(ET-CT), y la cantidad de PC es de 10 a 50 % en peso y
en donde el germanio está contenido como catalizador en la polimerización de P(ET-CT) y una cantidad del catalizador es de 20 a 200 ppm (relación en peso) con respecto al P(ET-CT) polimerizado.

2. Mezcla de poliéster/policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la mezcla de poliéster/policarbonato se moldea por un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en moldeo por inyección, moldeo por extrusión y proceso de composición, y en donde un Color-b (amarilleamiento) de la mezcla de poliéster/ policarbonato, basado en una muestra con un espesor de 3 mm, es de 4 o menos.