

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 004 611**

51 Int. Cl.:

C08G 18/80	(2006.01)	C08L 67/04	(2006.01)
C07C 267/00	(2006.01)		
C08K 5/29	(2006.01)		
C08L 67/00	(2006.01)		
C08G 18/02	(2006.01)		
C08G 18/28	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/76	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		
C08L 67/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2019 PCT/JP2019/042099**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2020 WO20090702**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2019 E 19878137 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2024 EP 3875448**

54 Título: **Compuesto de policarbodiimida y composición de resina de poliéster y modificador de resina de poliéster en los que se usa el mismo**

30 Prioridad:

31.10.2018 JP 2018205562

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2025

73 Titular/es:

**NISSHINBO CHEMICAL INC. (100.00%)
2-31-11 Ningyo-cho, Nihonbashi, Chuo-ku
Tokyo 103-8650, JP**

72 Inventor/es:

**YANAGISAWA, KENICHI;
SASAKI, TAKAHIRO y
KOTANI, SAORI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 004 611 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

Compuesto de polycarbodiimida y composición de resina de poliéster y modificador de resina de poliéster en los que se usa el mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un compuesto de polycarbodiimida que puede usarse preferiblemente para mejorar la resistencia a la hidrólisis de resinas de poliéster y a una composición de resina de poliéster y un modificador de resina de poliéster en los que se utiliza el compuesto de polycarbodiimida.

Antecedentes de la técnica

10 Las resinas de poliéster son generalmente excelentes en cuanto a transparencia, resistencia mecánica, procesabilidad, resistencia a los disolventes y similares. Por lo tanto, las resinas de poliéster se usan ampliamente para fibras, películas, láminas y similares y también se utilizan en el reciclaje.

Sin embargo, las resinas de poliéster son propensas a experimentar hidrólisis debido a la degradación con el tiempo y, por lo tanto, a veces se añade a las mismas un compuesto de carbodiimida como modificador de la resina de poliéster con el fin de suprimir la hidrólisis y mejorar la resistencia a la hidrólisis.

15 Por ejemplo, los documentos PLT 1 y PTL 2 indican que una determinada carbodiimida modificada con urea tiene buena compatibilidad con las resinas de poliéster y es capaz de mejorar la resistencia a la hidrólisis de las resinas de poliéster. Específicamente, como ejemplo práctico, se describe una carbodiimida modificada con urea en la que se introducen enlaces de urea mediante di-n-butilamina (punto de ebullición a 1 atm: 159°C) y que tiene un número de grupos carbodiimida (grado de polimerización de los grupos carbodiimida) de 1 o 3. Además, se describe una
20 carbodiimida modificada con urea en la que la n-butilamina introduce enlaces de urea (punto de ebullición a 1 atm: 78°C) y que tiene un número de grupos carbodiimida (grado de polimerización de los grupos carbodiimida) de 10.

Lista de citas**Bibliografía de patentes**

PLT1: JP 08-81533 A

25 PLT2: JP 08-27092 A

Sumario de la invención**Problema técnico**

30 Como se describió anteriormente, la carbodiimida modificada con urea descrita en los documentos PLT 1 y PLT 2 es una carbodiimida modificada con urea en la que se introducen enlaces de urea utilizando un compuesto de amina que tiene un punto de ebullición de hasta 150°C o más, o una carbodiimida modificada con urea que tiene un grado de polimerización de grupos carbodiimida de 10 cuando se utiliza un compuesto de amina que tiene un punto de ebullición inferior a 150°C.

35 Sin embargo, cuando se utiliza un compuesto de amina que tiene un punto de ebullición alto como materia prima, es probable que el compuesto de amina sin reaccionar permanezca en la carbodiimida modificada con urea obtenida sin ser eliminado por destilación. Además, los enlaces de urea a veces se rompen por calentamiento durante el amasado en estado fundido con resinas de poliéster, lo que hace que se libere el compuesto de amina, y el compuesto de amina puede permanecer en una composición de resina de poliéster, incluida la carbodiimida modificada con urea sin vaporizar. Dicha amina residual puede afectar adversamente al rendimiento de las resinas de poliéster a las que se añade la carbodiimida modificada con urea.

40 Además, incluso en el caso en que la n-butilamina, que tiene un punto de ebullición inferior al de la di-n-butilamina, se utilice como compuesto de amina, la carbodiimida modificada con urea que tiene un grado de polimerización de grupos carbodiimida de 10 aumenta la viscosidad en estado fundido de una composición de resina de poliéster, incluida la carbodiimida modificada con urea, y empeora la procesabilidad.

45 Por lo tanto, se requiere que el compuesto de polycarbodiimida que se va a añadir a las resinas de poliéster tenga una cantidad de amina residual lo más baja posible y que cuente con una buena procesabilidad en el amasado y el moldeo, sin deteriorar la resistencia a la hidrólisis impartida a las resinas de poliéster mediante la adición del compuesto de polycarbodiimida.

50 La presente invención se ha realizado de manera que resuelva los problemas anteriores y tiene como objetivo proporcionar un compuesto de polycarbodiimida que tenga una pequeña cantidad de amina residual y que cuente con una buena procesabilidad cuando el compuesto de polycarbodiimida se añade a la resina de poliéster mientras se mantiene la resistencia a la hidrólisis de la resina de poliéster que se le confiere mediante la adición del compuesto de

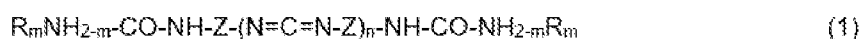
policarbodiimida y proporcionar una composición de resina de poliéster y un modificador de resina de poliéster utilizando el compuesto de policarbodiimida.

Solución al problema

5 La presente invención se basa en el siguiente hallazgo: un compuesto de policarbodiimida en el que los grupos isocianato terminales están protegidos por un compuesto de amina que tiene un punto de ebullición predeterminado y que tiene un grado predeterminado de polimerización de los grupos carbodiimida es excelente como modificador de la resina de poliéster en términos de resistencia a la hidrólisis y procesabilidad.

Es decir, la presente invención proporciona los puntos [1] a [9] siguientes, según se define en las reivindicaciones adjuntas.

10 [1] Un compuesto de policarbodiimida representado por la siguiente fórmula general (1):



en donde R_m es un residuo de hidrocarburo de un compuesto de amina que está representado por R_mNH_{3-m} y m es 1 o 2, y el compuesto de amina es uno o más seleccionados entre ciclohexilamina y diisopropilamina;

15 Z es un residuo obtenido al eliminar dos grupos isocianato de un compuesto de diisocianato alifático; y n es cualquier número entero de 2 a 7.

[2] El compuesto de policarbodiimida según el [1] anterior, en donde el compuesto de diisocianato alifático es uno o más seleccionados entre 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de isoforona y diisocianato de tetrametilxileno.

20 [3] El compuesto de policarbodiimida según cualquiera de los [1] a [2] anteriores, en donde n es cualquier número entero de 3 a 6.

[4] Un modificador de resina de poliéster que comprende el compuesto de policarbodiimida según cualquiera de los [1] a [3] anteriores.

[5] El modificador de resina de poliéster según el [4] anterior, que es un compatibilizador para una resina de poliéster.

25 [6] El modificador de resina de poliéster según el [5] anterior en donde el compatibilizador es un compatibilizador que compatibiliza una resina de poliéster (A) con una resina de poliéster (B) distinta de la resina de poliéster (A), y la diferencia entre los parámetros de solubilidad de la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) obtenidos por el procedimiento de Fedors es de $0,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más.

30 [7] El modificador de resina de poliéster según el [5] anterior, en donde el compatibilizador es un compatibilizador que compatibiliza una resina de poliéster con una resina de poliamida.

[8] Una composición de resina de poliéster, que comprende el compuesto de policarbodiimida según cualquiera de los [1] a [3] anteriores y una resina de poliéster.

[9] La composición de resina de poliéster según el [8] anterior, en donde el contenido del compuesto de policarbodiimida es de 0,2 a 5,0 partes en masa con base en 100 partes en masa en total de la resina de poliéster.

35 Efectos ventajosos de la invención

El compuesto de policarbodiimida de la presente invención tiene una pequeña cantidad de amina residual derivada de la materia prima y se puede obtener con alta calidad. Además, gracias a la adición del compuesto de policarbodiimida a las resinas de poliéster, se proporciona una buena procesabilidad en el amasado y el moldeo sin deteriorar la resistencia a la hidrólisis impartida a las resinas de poliéster.

40 Por consiguiente, una composición de resina de poliéster que utiliza el compuesto de policarbodiimida tiene buena resistencia a la hidrólisis y es excelente en cuanto a procesabilidad.

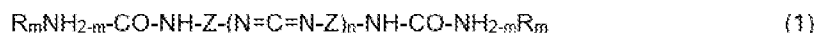
Además, según la presente invención, se proporciona un modificador de resina de poliéster capaz de conferir con éxito resistencia a la hidrólisis a las resinas de poliéster mediante el uso del compuesto de policarbodiimida.

Descripción de las realizaciones

45 A continuación se describirá en detalle un compuesto de policarbodiimida, y una composición de resina de poliéster y un modificador de resina de poliéster que utiliza el compuesto de policarbodiimida según la presente invención.

[Compuesto de policarbodiimida]

El compuesto de policarbodiimida de la presente invención está representado por la siguiente fórmula general (1):



en donde R_m es un residuo de hidrocarburo de un compuesto de amina que está representado por R_mNH_{3-m} y m es 1 o 2, y el compuesto de amina es uno o más seleccionados entre ciclohexilamina y diisopropilamina;

5 Z es un residuo obtenido al eliminar dos grupos isocianato de un compuesto de diisocianato alifático; y n es cualquier número entero de 2 a 7.

(Compuesto de amina)

10 El compuesto de amina constituye los dos extremos del compuesto de policarbodiimida representado por la fórmula (1) anterior, protege los grupos isocianato terminales e introduce enlaces de urea. El compuesto de amina está representado por R_mNH_{3-m} , y m es 1 o 2. Es decir, el compuesto de amina es una amina primaria (RNH_2) o una amina secundaria (R_2NH). R es un grupo hidrocarbonado, y dos R en la amina secundaria pueden ser iguales o diferentes entre sí. Además, los R en ambos extremos representados en la fórmula (1) anterior pueden ser iguales o diferentes entre sí.

15 El compuesto de amina es un compuesto que tiene un punto de ebullición a 1 atm (en lo sucesivo denominado simplemente "punto de ebullición") de 150°C o inferior, que tiene preferiblemente un punto de ebullición de 80°C a 150°C y, más preferiblemente, que tiene un punto de ebullición de 80°C a 140°C.

20 Cuando se utiliza un compuesto de amina que tiene un punto de ebullición alto que supera los 150°C como materia prima para sintetizar el compuesto de policarbodiimida, es probable que el compuesto de amina sin reaccionar permanezca en el compuesto de policarbodiimida sin ser eliminado por destilación. Un compuesto de policarbodiimida con una gran cantidad de amina residual puede afectar adversamente al rendimiento de las resinas de poliéster a las que se añade el compuesto de policarbodiimida.

Además, es probable que los enlaces de urea en el compuesto de policarbodiimida se rompan entre aproximadamente 150°C y 200°C, también es probable que los enlaces de urea se rompan, por ejemplo, calentando durante el amasado en estado fundido con resinas de poliéster, lo que hace que el compuesto de amina se libere, y el compuesto de amina liberado puede permanecer sin vaporizarse.

25 Por el contrario, es probable que un compuesto de amina con un punto de ebullición de 150°C o inferior se vaporice, y cuando dicho compuesto de amina se utiliza como materia prima para sintetizar el compuesto de policarbodiimida, es menos probable que el compuesto de amina permanezca en el compuesto de policarbodiimida, y se obtiene un compuesto de policarbodiimida de alta calidad con una pequeña cantidad de amina residual. Además, es preferible un punto de ebullición de 80°C o superior para obtener una reactividad suficiente en la reacción para proteger los grupos isocianato terminales en el momento de sintetizar el compuesto de policarbodiimida.

30 Los ejemplos del compuesto de amina incluyen una amina alifática que tiene un punto de ebullición de 150°C o inferior. Los ejemplos específicos del mismo incluyen aminas primarias tales como n-propilamina (punto de ebullición: 49°C), n-butilamina (punto de ebullición: 78°C), isobutilamina (punto de ebullición: 63°C), sec-butilamina (punto de ebullición: 63°C), terc-butilamina (punto de ebullición: 46°C) y ciclohexilamina (punto de ebullición: 135°C); y aminas secundarias tales como dietilamina (punto de ebullición: 55°C) y diisopropilamina (punto de ebullición: 84°C). Se puede utilizar en solitario uno de ellos o se pueden utilizar en combinación dos o más de los mismos. Entre estos, desde el punto de vista, por ejemplo, de la facilidad de mezcla uniforme en el momento de añadir el compuesto de policarbodiimida a las resinas de poliéster, el compuesto de amina es uno o más seleccionados entre ciclohexilamina y diisopropilamina, y es preferible la ciclohexilamina.

40 (Compuesto de diisocianato alifático)

Z en la fórmula (1) anterior es un residuo obtenido al eliminar dos grupos isocianato de un compuesto de diisocianato alifático. Un compuesto de diisocianato es un compuesto que tiene dos grupos isocianato.

45 La expresión "compuesto de diisocianato alifático" utilizada en esta invención significa un compuesto de diisocianato que no es un compuesto en el que los átomos de carbono unidos directamente a los grupos isocianato constituyen un anillo aromático. Es decir, el grupo hidrocarbonado unido a los grupos isocianato puede ser lineal o cíclico y también incluye un grupo hidrocarbonado en el que un átomo de carbono no unido directamente a un grupo isocianato constituye un grupo aromático.

50 Cuando el Z descrito anteriormente es un compuesto en el que los átomos de carbono unidos directamente a los grupos isocianato constituyen un anillo aromático, es decir, un compuesto derivado de un compuesto de isocianato aromático, es menos probable que el compuesto de policarbodiimida imparta suficiente resistencia a la hidrólisis a las resinas de poliéster, las resinas de poliéster a las que se añade el compuesto de policarbodiimida tienen una alta viscosidad y la procesabilidad en el amasado y el moldeo se vuelve deficiente.

5 Los ejemplos del compuesto de diisocianato alifático incluyen diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de metilciclohexano, 1,3-bis (isocianatometil)ciclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (otro nombre: diisocianato de isoforona), diisocianato de xilileno y 1,3-bis(2-isocianato-2-propil)benceno (otro nombre: diisocianato de tetrametilxilileno). Uno de ellos se puede utilizar en solitario, o se pueden incluir dos o más de los mismos. Entre estos, son preferibles el 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, el diisocianato de isoforona y el diisocianato de tetrametilxilileno desde el punto de vista de la seguridad, con el efecto de mejorar la resistencia a la hidrólisis de la resina de poliéster.

(Grado de polimerización de los grupos carbodiimida)

10 El símbolo n en la fórmula (1) anterior representa el número de grupos carbodiimida contenidos en el compuesto de policarbodiimida y en esta invención se refiere como "grado de polimerización de los grupos carbodiimida".

El símbolo n anterior es cualquier número entero de 2 a 7, preferiblemente de 3 a 6, y más preferiblemente de 4 a 6.

15 El compuesto de policarbodiimida añadido a las resinas de poliéster puede conferir resistencia a la hidrólisis en virtud de sus grupos carbodiimida. Cuando el n anterior es inferior a 2, no se puede proporcionar suficiente resistencia a la hidrólisis. Además, cuando el n anterior es 7 o menos, se permite que el compuesto de policarbodiimida tenga una viscosidad adecuada a una temperatura de calentamiento en el amasado en estado fundido con resina de poliéster, la compatibilidad se vuelve aceptable y es probable que se obtenga una mezcla uniforme con la resina de poliéster. Por consiguiente, dicho compuesto de policarbodiimida tiene una buena procesabilidad en el amasado y el moldeo.

(Procedimiento para producir un compuesto de policarbodiimida)

20 El procedimiento para producir el compuesto de policarbodiimida no está particularmente limitado y el compuesto de policarbodiimida se puede producir mediante un procedimiento de producción conocido. Por ejemplo, el compuesto de policarbodiimida se puede producir mediante un procedimiento de producción que comprende la etapa de someter el compuesto de diisocianato alifático a una reacción de carbodiimidización utilizando un catalizador de carbodiimidización para obtener una policarbodiimida terminada en isocianato, y la etapa de realizar la reacción para proteger un grupo isocianato terminal de la policarbodiimida terminada en isocianato utilizando el compuesto de amina para obtener el compuesto de policarbodiimida. El procedimiento mostrado en los ejemplos siguientes se ejemplifica como un procedimiento de producción específico.

30 El catalizador de carbodiimidización ejerce la acción de promover la reacción de condensación por descarboxilación del compuesto de diisocianato alifático. Los ejemplos del mismo incluyen un compuesto de fósforo orgánico tal como un compuesto de fosfoleno y un compuesto de éster fosfórico; y un compuesto organometálico tal como un alcóxido metálico, un complejo de carbonilo metálico y un complejo de acetilacetato metálico. Los óxidos de fosfoleno son preferibles como compuesto de fósforo orgánico desde el punto de vista de la actividad catalítica. Además, los alcóxidos de titanio, hafnio y circonio son preferibles como compuesto organometálico.

35 Los óxidos de fosfoleno son más preferibles, y sus ejemplos específicos incluyen 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, 3-metil-1-etil-1-fosfoleno-1-óxido, 1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-etil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-metil-2-fosfoleno-1-óxido e isómeros de 3-fosfoleno de los mismos. Entre estos, el 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido es más preferible desde el punto de vista de la actividad catalítica y la disponibilidad.

40 La cantidad del catalizador de carbodiimidización que se va a utilizar para la reacción de carbodiimidización puede ser una cantidad de catalizador requerida habitualmente para promover la reacción de carbodiimidización y se establece adecuadamente según el tipo de compuesto de diisocianato, que es la materia prima de la reacción, la temperatura y el tiempo de la reacción de carbodiimidización y el grado de polimerización de los grupos carbodiimida en un compuesto de policarbodiimida que se va a obtener. Normalmente, dicha cantidad es de 0,01 a 2,0 partes en masa, preferiblemente de 0,05 a 1,8 partes en masa, y más preferiblemente de 0,1 a 1,5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del compuesto de diisocianato alifático.

45 La temperatura de reacción para la reacción de carbodiimidización se establece adecuadamente según la promoción adecuada de la reacción y el grado de polimerización de los grupos carbodiimida en un compuesto de policarbodiimida que se va a obtener. Normalmente, la temperatura de reacción es preferiblemente de 80°C a 220°C, más preferiblemente de 90°C a 200°C, y aún más preferiblemente de 100°C a 195°C.

50 El tiempo de reacción para la reacción de carbodiimidización se establece adecuadamente según la temperatura de la reacción y el grado de polimerización de los grupos carbodiimida en un compuesto de policarbodiimida que se va a obtener. Normalmente, el tiempo de reacción es preferiblemente de 1,0 a 36,0 horas, más preferiblemente de 2,0 a 30,0 horas, y aún más preferiblemente de 3,0 a 25,0 horas.

55 La temperatura de reacción para la reacción para proteger un grupo isocianato terminal de la policarbodiimida terminada en isocianato se establece adecuadamente, según el tipo de compuesto de amina usado para proteger dentro de un intervalo capaz de promover la reacción sin provocar una reacción secundaria. Normalmente, la temperatura de reacción es preferiblemente de 20°C a 200°C, más preferiblemente de 30°C a 190°C, y aún más preferiblemente de 50°C a 180°C.

El tiempo de reacción para la reacción para proteger un grupo isocianato terminal de la policarbodiimida terminada en isocianato se establece adecuadamente según la temperatura de reacción y el tipo del compuesto de amina. Normalmente, el tiempo de reacción es preferiblemente de 0,1 a 3,0 horas, más preferiblemente de 0,2 a 2,0 horas, y aún más preferiblemente de 0,3 a 1,5 horas.

5 [Composición de resina de poliéster]

La composición de resina de poliéster de la presente invención comprende el compuesto de policarbodiimida y la resina de poliéster descritos anteriormente.

Desde el punto de vista del rendimiento requerido para su aplicación, la composición de resina de poliéster puede comprender un aditivo conocido aplicado a las resinas de poliéster, tal como un antioxidante, un retardante de llama, un absorbente de ultravioleta y un colorante, por ejemplo, siempre que no perjudique el efecto de la presente invención según sea necesario.

Las resinas de poliéster son resinas que tienen, como constitución básica, un policondensado de un ácido policarboxílico y un alcohol polihídrico, un policondensado de un hidroxácido, y se pueden utilizar resinas de poliéster bien conocidas.

15 Los ejemplos de resinas de poliéster incluyen politereftalato de etileno (PET), politereftalato de butileno (PBT), polisuccinato de butileno (PBS), poliadipato de succinato de butileno (PBSA), politereftalato de adipato de butileno (PBAT), un poliácido hidroxialcanoico (PHA) tal como el poliácido láctico (PLA) y el poliácido hidroxibutírico (PHB), policaprolactona (PCL), polinaftalato de etileno, poliarilato y un copolímero de tereftalato de etileno e isoftalato. Se puede utilizar en solitario uno de ellos o se pueden utilizar en combinación dos o más de los mismos. Entre estos, se usan preferiblemente PET, PBT, PBS, PBSA, PLA y PHB desde el punto de vista de la disponibilidad industrial y la reciclabilidad. Desde el punto de vista del plástico de biomasa, son preferibles el PLA y el PHB, por ejemplo.

20 En la composición de resina de poliéster, el contenido del compuesto de policarbodiimida es preferiblemente de 0,2 a 5,0 partes en masa, más preferiblemente de 0,3 a 3,0 partes en masa, y aún más preferiblemente de 0,5 a 2,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliéster.

25 Cuando el contenido es de 0,2 partes en masa o más, se puede conferir suficiente resistencia a la hidrólisis a la resina de poliéster. Además, cuando el contenido es de 5,0 partes en masa o menos, se puede evitar el deterioro de la procesabilidad durante el amasado y el moldeo provocado por la adición excesiva del compuesto de policarbodiimida, y se puede suprimir la reducción de la resistencia de un artículo moldeado formado a partir de la composición de resina de poliéster.

30 La composición de resina de poliéster se puede obtener fundiendo y amasando el compuesto de policarbodiimida y la resina de poliéster, por ejemplo. En este momento, una mezcla obtenida mezclando previamente el compuesto de policarbodiimida y la resina de poliéster se puede fundir y amasar, o el compuesto de policarbodiimida se puede añadir a la resina de poliéster que se ha fundido y después se ha amasado. Además, una vez que se prepara un compuesto de resina, tal como una mezcla madre, el compuesto de resina y la resina de poliéster se pueden fundir y amasar mediante cualquiera de los procedimientos anteriores. Debe observarse que los aditivos descritos anteriormente pueden añadirse además del compuesto de policarbodiimida siempre que no perjudiquen el efecto de la presente invención.

35 Los medios de fusión y amasado no están particularmente limitados, y se puede utilizar una amasadora conocida. Los ejemplos de la amasadora incluyen una extrusora de un solo husillo, una extrusora de doble husillo y una mezcladora de laminación.

40 La producción de un producto de resina de poliéster utilizando la composición de resina de poliéster se puede llevar a cabo mediante moldeo utilizando un procedimiento conocido, tal como un procedimiento de moldeo por inyección, un procedimiento de moldeo de película, un procedimiento de moldeo por soplado y un procedimiento de moldeo de espuma. La composición de resina de poliéster se puede moldear en diversas formas, tales como una forma de película, una forma de lámina y una forma de bloque a una temperatura igual o superior al punto de fusión de la resina de poliéster utilizada.

45 [Modificador de resina de poliéster]

Un modificador de resina de poliéster de la presente invención incluye el compuesto de policarbodiimida descrito anteriormente.

50 Como se describió anteriormente, el compuesto de policarbodiimida de la presente invención es capaz de conferir con éxito resistencia a la hidrólisis añadiendo el compuesto de policarbodiimida a resinas de poliéster y, por lo tanto, se puede utilizar preferiblemente como modificador de resina de poliéster.

El modificador de resina de poliéster incluye un compatibilizador que tiene la función de mejorar la compatibilidad de las resinas de poliéster. Al menos una de las resinas a las que se añade el compatibilizador es resina de poliéster. El compatibilizador puede compatibilizar con éxito diferentes tipos de resinas de poliéster entre sí o compatibilizar con éxito resinas de poliéster y resinas de poliamida.

Se puede obtener una composición de resina de poliéster con buena compatibilidad, también en el caso en que el modificador de resina de poliéster sea un compatibilizador de este tipo, mediante la misma operación que el amasado en estado fundido para obtener la composición de resina de poliéster descrita anteriormente utilizando diferentes tipos de resinas de poliéster o utilizando resinas de poliéster y resinas de poliamida.

5 Las resinas de poliéster a las que se añade el compatibilizador pueden seleccionarse entre las resinas de poliéster enumeradas en la descripción de la composición de resina de poliéster.

10 En el caso en que una composición de resina de poliéster se prepare utilizando diferentes tipos de resina de poliéster en combinación, la compatibilidad suele ser deficiente cuando la diferencia entre los parámetros de solubilidad (valores de SP) de la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B), que son diferentes entre sí, obtenidos por el procedimiento de Fedors es de 0,20 (cal/cm³)^{1/2} o más. Por ejemplo, se ejemplifican PLA (11,10) y PBS (10,85), PLA (11,10) y PBSA (10,44 a 10,85), PET (12,39) y PLA (11,10), PLA (11,10) y PCL (10,16) (los valores numéricos entre paréntesis son valores SP [(cal/cm³)^{1/2}]).

15 Si bien el compatibilizador se puede aplicar a cualquier tipo de resina de poliéster, el compatibilizador es especialmente eficaz para mejorar la compatibilidad entre diferentes tipos de resina de poliéster, ya que la diferencia entre los valores de SP de los mismos es de hasta 0,20 (cal/cm³)^{1/2} o más.

Además, aunque los ejemplos de resinas de poliamida no están particularmente limitados, los ejemplos de las mismas incluyen el nailon 6 y el nailon 66, que son resinas de uso general. Incluso en el caso en que se utilice una resina de poliéster y una resina de poliamida en combinación para preparar una composición de resina de poliéster, el compatibilizador puede mejorar eficazmente la compatibilidad entre las mismas.

20 Es posible determinar si la compatibilidad entre los diferentes tipos de resinas utilizadas en combinación para una composición de resina de poliéster a la que se añade el compatibilizador es adecuada o deficiente utilizando, como índice, la opacidad de una pieza moldeada en forma de lámina (muestra) de la composición de resina de poliéster. La turbidez se puede medir, en particular, mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos descritos más adelante utilizando un valor medido mediante un procedimiento según la norma JIS K 7136:2000, es decir, de la luz transmitida que pasa a través de una muestra, un porcentaje de luz transmitida que se desvía de la luz incidente en 2,5° o más debido a la dispersión hacia adelante. Con una disminución en el valor de la turbidez, la dispersión de la luz se reduce y la transmitancia de la muestra mejora. Como tal, la compatibilidad entre los diferentes tipos de resinas utilizadas en combinación para la composición de resina de poliéster se considera adecuada cuando la transmitancia es adecuada.

30 En un caso en el que el modificador de resina de poliéster sea el compatibilizador, el compuesto de policarbodiimida en una composición de resina de poliéster también puede ejercer una buena compatibilidad con el mismo contenido que se describe anteriormente.

35 El modificador de resina de poliéster puede incluir de manera preliminar, además del compuesto de policarbodiimida, los mismos aditivos descritos en la descripción de la composición de resina de poliéster según sea apropiado según su aplicación, siempre que no perjudique el efecto de la presente invención. Cuando se utiliza un modificador de resina de poliéster de este tipo para producir la composición de resina de poliéster descrita anteriormente, se puede ahorrar esfuerzo para añadir los aditivos por separado y se puede mejorar la eficiencia operativa.

Cabe señalar que, si bien las características del modificador no están particularmente limitadas, el modificador se encuentra preferiblemente en forma sólida, especialmente, en forma de polvo o gránulo desde el punto de vista de la facilidad de manejo.

40 Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos.

[Síntesis del compuesto de policarbodiimida]

A continuación se muestran los detalles de los compuestos de materia prima utilizados para sintetizar compuestos de policarbodiimida en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos descritos seguidamente.

45 <Compuesto de diisocianato>

HMDI: 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano; peso molecular: 262,35

TMXDI: diisocianato de tetrametilxilileno; peso molecular: 244,29

IPDI: diisocianato de isoforona; peso molecular: 222,29

MDI: 4,4'-difenilmetanodiisocianato; peso molecular: 250,26

50 <Compuesto de amina>

ES 3 004 611 T3

CHA: ciclohexilamina; peso molecular: 99,18, punto de ebullición: 135°C

DIPA: diisopropilamina; peso molecular: 101,19, punto de ebullición: 84°C

BA: n-butilamina; peso molecular: 73,14, punto de ebullición: 78°C

PA: n-propilamina; peso molecular: 59,11, punto de ebullición: 49°C

5 DBA: di-n-butilamina; peso molecular: 129,24, punto de ebullición: 159°C

DCCHA: diciticlohexilamina; peso molecular: 181,32, punto de ebullición: 256°C

Los análisis y las mediciones en la síntesis de compuestos de policarbodiimida se realizaron mediante los aparatos o procedimientos que se muestran a continuación.

<Medición del espectro en infrarrojo (IR)>

10 Aparato utilizado: Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier "FTIR-8200PC" (fabricado por SHIMADZU CORPORATION)

<Grado de polimerización de los grupos carbodiimida>

Aparato utilizado: dispositivo automático de titulación "COM-900" (fabricado por HIRANUMA Co., Ltd.)

15 Se mezcló una solución de DBA en tolueno con una concentración conocida con una policarbodiimida terminada en isocianato obtenida mediante una reacción de policarbodiimidización, se hizo reaccionar el grupo isocianato terminal y el DBA, el DBA restante se sometió a titulación de neutralización con una solución estándar de ácido clorhídrico y la cantidad de grupos isocianato restantes (cantidad de NCO terminal [% en masa]) se calculó mediante un procedimiento de titulación potenciométrica. El grado de polimerización n de los grupos carbodiimida se obtuvo a partir de esta cantidad de NCO terminal.

20 (Ejemplo 1)

A un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo y un agitador se le añadieron 100 partes en masa de HMDI y 0,5 partes en masa de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido como catalizador de carbodiimidización, seguido de agitación y mezcla a 185°C durante 6,5 horas en una corriente de nitrógeno para llevar a cabo la reacción de carbodiimidización y obtener una policarbodiimida terminada en isocianato.

25 Con respecto a la policarbodiimida terminada en isocianato obtenida, se observó un pico de absorción alrededor de la longitud de onda de 2.150 cm^{-1} derivado de los grupos carbodiimida mediante la medición del espectro IR. Además, la cantidad de NCO terminal fue del 12,02% en masa y el grado de polimerización de los grupos carbodiimida fue de 2.

30 Posteriormente, bajo una corriente de nitrógeno, se añadieron 25,2 partes en masa (una cantidad equivalente a la cantidad de grupos isocianato terminales en la policarbodiimida terminada en isocianato en términos de moles) de CHA a la policarbodiimida terminada en isocianato a 150°C, seguido de agitación y mezcla durante 0,5 horas para llevar a cabo la reacción de protección para los grupos isocianato terminales.

35 Tras confirmarse que el pico de absorción a la longitud de onda de 2.200 a 2.300 cm^{-1} derivado de los grupos isocianato había desaparecido mediante la medición del espectro IR, se extrajo el producto de reacción del recipiente de reacción y se enfrió a temperatura ambiente para obtener un compuesto de policarbodiimida sólido transparente de color amarillo claro.

(Ejemplos 2 a 10 y Ejemplos comparativos 1 a 8)

40 Cada compuesto de policarbodiimida que tiene el grado predeterminado de polimerización n mostrado en la Tabla 1 mostrada más adelante se sintetizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la salvedad de que el compuesto de diisocianato, el compuesto de amina y las condiciones de reacción (temperatura y tiempo) de la reacción de carbodiimidización se cambiaron respectivamente como se muestra en la Tabla 1 posterior en el Ejemplo 1.

(Ejemplo comparativo 9)

45 A un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo y un agitador se le añadieron 100 partes en masa de MDI y 13,2 partes en masa de CHA, seguido de agitación y mezcla a temperatura ambiente (25°C) durante 0,5 horas en una corriente de nitrógeno para llevar a cabo la reacción de protección para los grupos isocianato terminales de MDI. Posteriormente, se añadieron 0,5 partes en masa de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido como catalizador de carbodiimidización, seguido de agitación y mezcla a 110°C durante 2,0 horas para llevar a cabo la reacción de carbodiimidización, y se obtuvo un compuesto de policarbodiimida sólido transparente de color amarillo claro.

[Preparación de la composición de resina de poliéster]

ES 3 004 611 T3

Cada composición de resina de poliéster se preparó utilizando el compuesto de policarbodiimida sintetizado en cada uno de los Ejemplos y los Ejemplos comparativos descritos anteriormente y las resinas de poliéster (y una resina de poliamida) que se muestran a continuación.

<Resina de poliéster>

- 5 PBSA: poliadipato de succinato de butileno; "BioPBS (R) FD-92PM", fabricado por PTT MCC Biochem Co., Ltd.
PLA: poliácido láctico; "biopolímero Ingeo (R) 4032D", fabricado por Nature Works LLC
PBS: polisuccinato de butileno
PET: politereftalato de etileno; "TRN-8550FF", fabricado por TEIJIN LIMITED

<Resina de poliamida>

- 10 Ny6: nailon 6; "UNITIKA nailon 6 A1030BRL", fabricado por UNITIKA LTD.

(Preparación de la composición de resina de poliéster (1))

- 15 Después de fundir 100 partes en masa de PBSA a 170°C utilizando una mezcladora de laboratorio ("mezcladora de segmentos KF70V", fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., LABO PLASTOMILL (R)); lo mismo se aplica en adelante), se añadieron 1,0 partes en masa del compuesto de policarbodiimida y después se amasó durante tres minutos para preparar la composición de resina de poliéster (1).

(Preparación de la composición de resina de poliéster (2))

Después de fundir 90 partes en masa de PLA y 10 partes en masa de PBSA a 210°C utilizando una mezcladora de laboratorio, se añadieron 0,5 partes en masa del compuesto de policarbodiimida y, a continuación, se amasó durante tres minutos para preparar la composición de resina de poliéster (2) (PET/PBSA).

- 20 (Preparación de la composición de resina de poliéster (3))

Después de fundir 80 partes en masa de PLA y 20 partes en masa de PBS a 210°C utilizando una mezcladora de laboratorio, se añadieron 0,5 partes en masa del compuesto de policarbodiimida y, a continuación, se amasó durante tres minutos para preparar la composición de resina de poliéster (3) (PET/PBS).

(Preparación de la composición de resina de poliéster (4))

- 25 Después de fundir 80 partes en masa de PET y 20 partes en masa de Ny6 a 260°C utilizando una mezcladora de laboratorio, se añadieron 0,5 partes en masa del compuesto de policarbodiimida y, a continuación, se amasó durante tres minutos para preparar la composición de resina de poliéster (4) (PET/Ny6).

[Evaluación del compuesto de policarbodiimida y la composición de la resina de poliéster]

- 30 Cada una de las composiciones de compuestos de policarbodiimida y resina de poliéster obtenidas anteriormente se evaluó en términos de los siguientes puntos. Los resultados de la evaluación de los mismos se resumen y se muestran en la Tabla 1 mostrada más adelante.

(Cantidad de amina residual)

- 35 El compuesto de policarbodiimida se disolvió en tetrahidrofurano y posteriormente se mezcló con acetonitrilo para precipitar el compuesto de policarbodiimida seguido de filtración. La cantidad del compuesto de amina sin reaccionar que quedaba en el filtrado se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Las condiciones de medición de la HPLC son las siguientes.

<Condiciones de medición>

- 40 Columna: ACQUITY UPLC BEH C18 (fabricada por Waters Corporation, diámetro interior 2,1 mm × longitud 100 mm, diámetro de partícula: 1,7 µm)
Temperatura de la columna: 40°C
Fase móvil: ácido fórmico/metanol = 0,1/99,9 (relación volumétrica), velocidad de flujo: 0,4 ml/min
Detector: MS/MS (espectrometría de masas en tándem)

- 45 En la Tabla 1 que se muestra a continuación se recogen los resultados de la evaluación en los que el caso en que la cantidad de amina residual es inferior a 20 ppm se designa como "A", y el caso en que la cantidad de amina residual es de 20 ppm o más se designa como "B".

ES 3 004 611 T3

(Resistencia a la hidrólisis)

Se moldeó la composición de resina de poliéster (1) en forma de lámina con un espesor de aproximadamente 300 μm mediante prensado en caliente a 170°C, y posteriormente se preparó una muestra en forma de tira con una anchura de 10 mm y una longitud de 10 cm.

5 Se realizó una prueba de tracción inmediatamente después de la preparación (etapa inicial) y después del tratamiento térmico húmedo. El tratamiento térmico húmedo se llevó a cabo exponiendo la muestra a una temperatura de 70°C y una humedad relativa del 90% durante 200 horas utilizando un medidor de calor húmedo.

10 El ensayo de tracción se llevó a cabo midiendo el alargamiento por tracción en el momento de la rotura de la muestra en condiciones de una longitud de calibre de 30 mm y una velocidad de tracción de 100 mm/min utilizando un medidor de tracción ("3365" fabricado por Instron Corporation). La relación relativa del alargamiento por tracción después del tratamiento térmico húmedo se calculó basándose en el alargamiento por tracción en la etapa inicial como 100.

Con un aumento en la relación relativa de alargamiento por tracción, el grado de disminución del alargamiento por tracción antes y después del tratamiento térmico húmedo se reduce, y se puede decir que la resistencia a la hidrólisis es excelente.

15 En la Tabla 1 mostrada más adelante se recogen los resultados de la evaluación en los que el caso en que la relación relativa de alargamiento por tracción es 80 o más se designa como "A", el caso en que la relación relativa de alargamiento por tracción es 60 o más y menos de 80 se designa como "B", y el caso en que la relación relativa de alargamiento por tracción es inferior a 60 se designa como "C". Por otra parte, como referencia comparativa, también se llevó a cabo el mismo ensayo de tracción descrito anteriormente en el caso en que no se añadió ningún compuesto de policarbodiimida y el resultado de la evaluación del mismo fue "C".

20 (Procesabilidad)

La viscosidad en estado fundido de la composición de resina de poliéster (1) se midió a 170°C mediante un reómetro capilar ("medidor de flujo CFT-500D", fabricado por SHIMADZU CORPORATION) utilizando un orificio con un diámetro de 1,0 mm x 10,0 mm.

25 Se puede decir que con una disminución en la viscosidad de la masa fundida, la procesabilidad al mezclar uniformemente la composición de resina de poliéster (1) mejora, y el moldeo es más fácil y la procesabilidad es excelente.

30 En la Tabla 1 mostrada más adelante se recogen los resultados de la evaluación en los que el caso en que la viscosidad de la masa fundida es inferior a 1.200 Pa·s se designa como "A", el caso en que la viscosidad de la masa fundida es de 1.200 Pa·s o más e inferior a 1.600 Pa·s se designa como "B", y el caso en que la viscosidad de la masa fundida es de 1.600 Pa·s o más se designa como "C".

(Compatibilidad)

35 Cada una de las composiciones de resina de poliéster obtenidas (2) a (4) se moldeó en forma de lámina con un espesor de 150 a 200 μm mediante prensado en caliente para preparar una muestra (50 mm x 50 mm). La temperatura de prensado en caliente se ajustó a 210°C para las composiciones de resina de poliéster (2) y (3) y a 260°C para la composición de resina de poliéster (4).

Además, cada muestra en blanco se preparó de la misma manera que la muestra descrita anteriormente utilizando cada composición de resina de poliéster obtenida realizando la misma operación, con la salvedad de que el compuesto de policarbodiimida no se añadió al preparar las composiciones de resina de poliéster (2) a (4).

40 La turbidez de cada una de las muestras y muestras en blanco se midió mediante un procedimiento según la norma JIS K 7136:2000, utilizando un medidor de turbidez ("NDH5000", fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.).

45 A medida que el valor de la turbidez disminuye, la dispersión de la luz se hace más pequeña y la transmitancia de la muestra mejora. Cuando la compatibilidad entre dos tipos de resinas entre las composiciones de resina de poliéster (2) a (4) es buena, la transmitancia de la muestra es adecuada y el valor de turbidez disminuye. Por lo tanto, el valor de turbidez se usó como índice de compatibilidad.

Se puede decir que con un aumento en la diferencia (ΔH) obtenida al restar el valor de turbidez de la muestra del valor de turbidez (valor de referencia) de la muestra en blanco, el efecto del compuesto de policarbodiimida añadido como compatibilizador es superior.

50 En la Tabla 1 mostrada a continuación se recogen los resultados de la evaluación en los que el caso en que ΔH es del 10% o más se designa como "A", el caso en que ΔH es del 5% o más y menos del 10% se designa como "B" y el caso en que ΔH es inferior al 5% se designa como "C". Los Ejemplos 9 y 10 son ejemplos de referencia.

Tabla 1

		Compuesto de diisocianato	Carbodiimidización			Compuesto de amina	Cantidad de amina residual	Resistencia a la hidrólisis	Procesabilidad	Compatibilidad		
			Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Grado de polimerización					(PLA/PBSA)	(PLA/PBS)	(PET/Ny6)
Ejemplos	1	HMDI	185	6,5	2	CHA	A	B	A	B	B	A
	2	HMDI	185	8,3	3	CHA	A	B	A	A	A	A
	3	HMDI	185	9,7	4	CHA	A	A	A	A	A	A
	4	HMDI	185	11,9	6	CHA	A	A	A	A	A	A
	5	HMDI	185	12,7	7	CHA	A	A	B	B	B	B
	6	TMXDI	185	23,9	5	CHA	A	A	A	A	A	A
	7	IPDI	140	7,0	5	CHA	A	A	A	A	A	A
	8	HMDI	185	10,8	5	DIPA	A	A	A	A	A	A
	9	HMDI	185	10,8	5	BA	A	A	B	A	A	A
	10	HMDI	185	10,8	5	PA	A	A	B	A	A	A
Ejemplos comparativos	1	HMDI	185	4,0	1	CHA	A	C	A	C	C	C
	2	HMDI	185	13,5	8	CHA	A	A	C	C	C	C
	3	HMDI	185	15,9	12	CHA	A	A	C	C	C	C
	4	TMXDI	185	34,7	12	CHA	A	A	C	C	C	C
	5	IPDI	140	18,0	10	CHA	A	A	C	C	C	C
	6	HMDI	185	10,8	5	DBA	B	A	A	A	A	A
	7	HMDI	185	10,8	5	DCHA	B	A	A	A	A	A
	8	HMDI	185	17,0	10	BA	A	A	C	C	C	C
	9	MDI	110	2,0	5	CHA	A	C	C	B	B	B

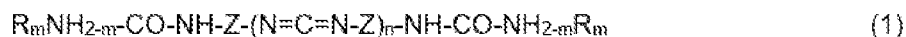
5 Como se ve a partir de los resultados de la evaluación en la Tabla 1, se puede decir que el compuesto de policarbodiimida obtenido según la presente invención tiene una pequeña cantidad de amina residual derivada de la materia prima, y su calidad es alta.

Además, el resultado de la resistencia a la hidrólisis de la composición de resina de poliéster (1) obtenida utilizando el compuesto de policarbodiimida también es aceptable, la procesabilidad de la misma también es excelente y se ha confirmado que el compuesto de policarbodiimida proporciona un buen efecto como modificador de la resina de poliéster.

10 Además, también se ha confirmado que el compuesto de policarbodiimida puede mejorar la compatibilidad entre diferentes tipos de resinas en una composición de resina de poliéster y proporciona un buen efecto como compatibilizador para la resina de poliéster.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de polycarbodiimida representado por la siguiente fórmula general (1):



- 5 en donde R_m es un residuo de hidrocarburo de un compuesto de amina que está representado por R_mNH_{3-m} y m es 1 o 2, y el compuesto de amina es uno o más seleccionados entre ciclohexilamina y diisopropilamina;
- Z es un residuo obtenido al eliminar dos grupos isocianato de un compuesto de diisocianato alifático; y
- n es cualquier número entero de 2 a 7, y n se determina según el procedimiento especificado en la memoria descriptiva.
- 10 2. El compuesto de polycarbodiimida de la reivindicación 1, en donde el compuesto de diisocianato alifático es uno o más seleccionados entre 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de isoforona y diisocianato de tetrametilxilileno.
3. El compuesto de polycarbodiimida de la reivindicación 1 o 2, en donde n es cualquier número entero de 3 a 6.
4. Un modificador de resina de poliéster, comprendiendo el compuesto de polycarbodiimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 15 5. El modificador de resina de poliéster de la reivindicación 4, que es un compatibilizador para una resina de poliéster.
6. El modificador de resina de poliéster de la reivindicación 5, en donde el compatibilizador es un compatibilizador que compatibiliza una resina de poliéster (A) con una resina de poliéster (B), y una diferencia entre los parámetros de solubilidad de la resina de poliéster (A) y la resina de poliéster (B) obtenida por el procedimiento de Fedors es $0,41 \text{ MPa}^{1/2}$ ($0,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) o más.
- 20 7. El modificador de resina de poliéster de la reivindicación 5, en donde el compatibilizador es un compatibilizador que compatibiliza una resina de poliéster con una resina de poliamida.
8. Una composición de resina de poliéster, que comprende el compuesto de polycarbodiimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y una resina de poliéster.
- 25 9. La composición de resina de poliéster de la reivindicación 8, en donde el contenido del compuesto de polycarbodiimida es de 0,2 a 5,0 partes en masa con base en 100 partes en masa en total de la resina de poliéster.