



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 341 216**

② Número de solicitud: 200803591

⑤ Int. Cl.:

**C08G 63/183** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **09.12.2008**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**16.06.2010**

⑦ Solicitante/s: **Universitat Politècnica de Catalunya  
c/ Jordi Girona, 31  
08034 Barcelona, ES**

⑦ Inventor/es: **Muñoz Guerra, Sebastián;  
Martínez de Llarduya, Antxon y  
González Vidal, Nathalie**

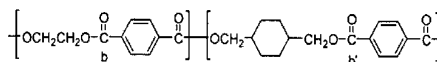
⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Copolímeros poli(etilén-co-ciclohexanodimetilén tereftalato) obtenidos mediante copolimerización por apertura de anillo.**

⑤ Resumen:

Copolímeros poli(etilén-co-ciclohexanodimetilén tereftalato) obtenidos mediante copolimerización por apertura de anillo.

La reacción de polimerización de oligómeros cíclicos de etilén tereftalato y ciclohexanodimetilén tereftalato a 280°C bajo atmósfera de nitrógeno durante 15 min. y con un catalizador de reacción como el óxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) permite la obtención, sin emisión de volátiles, de copoliésteres poli(etilén-co-ciclohexanodimetilén tereftalato) (PE<sub>x</sub>C<sub>y</sub>T) con grados de azar entre 0,77 y 0,97, pesos moleculares promedio en peso comprendidos entre 24.000 y 44.000 y temperaturas de transición vítrea entre 80 y 88°C. Las temperaturas de fusión oscilan entre 215 y 286°C, observándose que los copolímeros con intervalos de composición comprendidos entre 70/30 y 50/50 (etilén tereftalato/ciclohexanodimetilén tereftalato) resultan ser amorfos. La estabilidad térmica de los mismos es elevada y comparable a la de los obtenidos mediante reacción de policondensación. El método de obtención de los mismos los hace interesantes para su uso en tecnologías de moldeo por inyección reactiva RIM así como para la obtención de nanocompuestos *in situ*.



ES 2 341 216 A1

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros poli(etilén-co-ciclohexanodimetilén tereftalato) obtenidos mediante copolimerización por apertura de anillo.

## Sector de la técnica

Los copoliésteres derivados del PET que contienen porcentajes variables de unidades ciclohexanodimetilénicas son materiales de altas prestaciones, con buenas propiedades mecánicas, térmicas y ópticas y buena resistencia química. Estos copoliésteres son utilizados en un amplio abanico de aplicaciones que van desde campo del envasado y embalaje como pueden ser las botellas para bebidas carbónicas o los envases farmacéuticos hasta su utilización como material sustitutivo del vidrio en forma de láminas gruesas o incluso en la fabricación de cascos para ciclistas. Por otra parte las buenas propiedades de los copoliésteres  $PE_xC_yT$ , les hacen materiales idóneos para la fabricación de nanocompuestos con propiedades mecánicas y barrera mejoradas.

## Estado de la técnica

Los copoliésteres ( $PE_xC_yT$ ) derivados del PET y basados en 1,4-ciclohexanodimetanol fueron desarrollados por Eastman Chemical Co. (Turner S.R. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **42**, 5847-5852, 2004). En 1977 comercializaron un copolímero derivado del PET que contenía aproximadamente un 30% mol de unidades ciclohexanodimetilénicas con el nombre de copoliéster Kodar PETG 6763. Este copolímero era un material amorfo, transparente y con muy buenas propiedades mecánicas y ópticas. El método de obtención de este copolímero consiste en un proceso de policondensación en dos etapas. En la primera etapa de esterificación se elimina agua o metanol dependiendo de si el monómero de partida es el ácido tereftálico (PTA) o si es el dimetil tereftalato (DMT). Esta primera etapa se realiza a temperaturas entre 200 y 250°C dependiendo del monómero empleado. En la segunda etapa, la policondensación, que se lleva a cabo a temperaturas superiores y a vacío, es el etilenglicol el producto volátil que se evacúa en mayor proporción, con lo cual los oligómeros aumentan su tamaño molecular. El empleo de determinados catalizadores así como de procesos de policondensación específicos permite la obtención de un material con buenas características (Adams, V.S.; Hataway, J.E.; Roberts, K. A. US. Pat. 5,681,918, 1997. Weaver, M.A.; Pruett, W.P.; Rhodes, S.D.; Hilbert, S.D.; Parham, W.W. US. Pat. 5,372,864, 1994, US. Pat. 5,384,377, 1995).

En la literatura son varios los ejemplos de poliésteres y copoliésteres que son obtenidos mediante la polimerización por apertura de anillo de oligoésteres cíclicos (Tripathy A.R.; MacKnight W.J.; Kukureka S.N. *Macromolecules*, **37**, 6793-6800, 2004. Hodge, P.; Yang, Z.; Ben-Haida A.; McGrail C.S. *J. Mater. Chem.* **10**, 1533-1537, 2000. Brunelle D.J. in *Cyclic Polymers*, Second Edition, J. A: Semlyn (ed.), 2000, Kluwer Academic Publishers (Netherlands), pp. 185-228. Wang Y.F. US. Pat. 6,420,048, 2001. Wilson, T.; Williamson, D. T Pat. WO2006053070, 2006). No obstante no hay trabajo alguno que describa la síntesis de copolímeros  $PE_xC_yT$  mediante la polimerización por apertura de anillo de sus respectivos oligoésteres cíclicos. Tampoco se encuentra trabajo alguno que describa la obtención de oligoésteres cíclicos obtenidos a partir del homopolímero poli(ciclohexanodimetilén tereftalato) (PCT). El objetivo que se persigue es obtener estos copolímeros vía polimerización por apertura de anillo de sus respectivos oligómeros cíclicos, la cual metodología permitiría su uso para la obtención de nanocompuestos *in situ* o el procesado reactivo por compresión, inyección o extrusión.

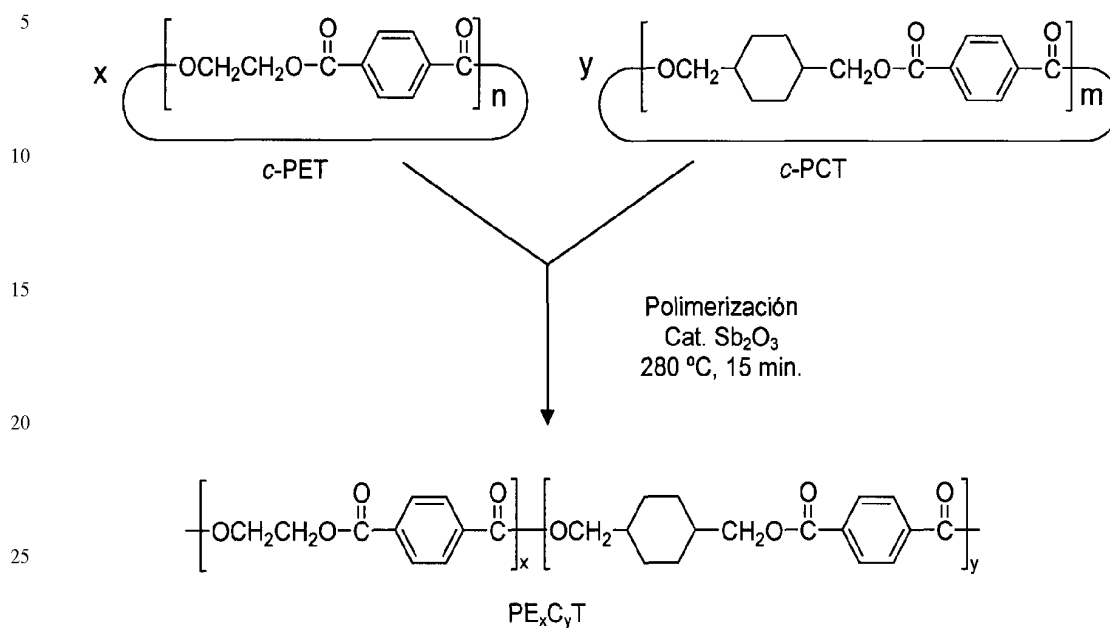
## Explicación de la invención

## Objeto de la invención

Obtención de copolímeros  $PE_xC_yT$  con diferentes composiciones a partir de oligómeros cíclicos del PET (c-PET) y PCT (c-PCT) (esquema I). Estos oligómeros cíclicos son obtenidos por reacción de ciclodepolimerización de sus respectivos homopolímeros.

# ES 2 341 216 A1

Esquema I



30 *Síntesis de los oligómeros cíclicos del poli(etilén tereftalato) (c-PET)*

35 Una suspensión de grana de PET (5,00 g 26.04 mmol) en *o*-diclorobenceno (DCB) (200 mL) que contiene como catalizador el óxido de dibutil estaño (DBTO) (194 mg, 0.78 mmol, 3% mol) se calienta a temperatura de reflujo (180°C) y se mantiene con agitación vigorosa durante 48 horas. Posteriormente la mezcla se enfría a 60°C y la fracción de material insoluble se filtra (1,2 g, 24%). La disolución se evapora a sequedad a 70°C y presión reducida. El residuo (3,8 g, 76%) se disuelve en cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) y se precipita con éter etílico. El precipitado en forma de polvo se disuelve nuevamente en diclorometano (DCM), filtrándose la fracción insoluble, y precipitando de nuevo la disolución con éter etílico.

40 Los ciclos así obtenidos se secan a 60°C con presión reducida y se caracterizan por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y espectrometría de masas con electrospray EMS (Figura I). Los resultados presentan una excelente concordancia con aquellos reportados en la literatura (Hodge, P.; Yang, Z., Abderrazak, B.H.A., and McGrail, C.S., *J. Mater. Chem*, **10**, 1533-1537, 2000. Bryant J. J. L.; Semlyen, J. A. *Polymer* **38**, 2475-2482, 1977). Como se puede observar en la figura I el oligómero cíclico que se encuentra en mayor proporción es el trímero ( $m/z = 577.1$ ).

45 *Síntesis de los oligómeros cíclicos del poli(ciclohexanodimetilén tereftalato) (c-PCT)*

50 Se calienta a temperatura de reflujo (214°C) una suspensión de una muestra en polvo de poli(ciclohexanodimetilén tereftalato) (PCT) (5.21 g, 19.01 mmol) en triclorobenceno (TCB) (190 mL) que contiene como catalizador DBTO (142 mg, 0.57 mmol, 3% mol) y se mantiene a esta temperatura con agitación fuerte durante 7 días. Posteriormente la disolución se enfría a temperatura ambiente, filtrándose el material insoluble (4,1 g, 78%). El disolvente se evapora a 80°C y presión reducida. El residuo final (1,11 g, 21,3%) se disuelve en cloroformo y se precipita con éter etílico. El precipitado se disuelve una vez más en diclorometano, y se precipita nuevamente con éter etílico, secándose a 60°C y a presión reducida (0,78 g, 15% peso). Estos oligómeros cíclicos se caracterizan por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y EMS (Figura II). Al igual que en los ciclos c-PET el oligómero cíclico que se encuentra en mayor proporción es el trímero ( $m/z = 823.3$ ). Los resultados concuerdan en cierta medida con los oligómeros c-PCT obtenidos mediante reacción de esterificación en disolución del dicloruro de tereftaloilo con 1,4-ciclohexanodimetanol (Wan X.H.; Yang Y.; Tu H.L.; Huang L.; Tan S., Zhou Q.F., Turner S.R., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **38**, 1828-1833, 2000).

60 *Síntesis de los copolímeros PE<sub>x</sub>C<sub>y</sub>T*

65 Los copoliésteres se preparan mediante reacción de polimerización por apertura de anillo de una mezcla de oligómeros cíclicos c-PET y c-PCT, tal y como se muestra en el esquema I. Los copoliésteres objeto de esta invención se denominan PE<sub>x</sub>C<sub>y</sub>T siendo  $x/y$  la relación molar (%) de etilén tereftalato/ciclohexanodimetilén tereftalato presente en estos copolímeros. Modificando la relación en que se encuentran los oligómeros cíclicos c-PET y c-PCT en la alimentación se ajusta la composición final del copolímero.

## ES 2 341 216 A1

En concreto  $x$  moles de *c*-PET se mezclan con  $y$  moles de *c*-PCT y 0.5% mol de catalizador ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) y la mezcla se disuelve en DCM al 10% p/v. La disolución se evapora lentamente a temperatura ambiente y posteriormente se introduce en un desecador durante 24 horas. Posteriormente se añaden 3 g de la mezcla en un matraz esférico de tres bocas provisto de entrada y salida de nitrógeno y agitación magnética. Se calienta el matraz a 280°C y la mezcla se mantiene con agitación a esta temperatura durante 15 min. en atmósfera de nitrógeno. En un primer paso se observa la fusión de los oligómeros que rápidamente polimerizan para dar lugar a un gel viscoso de difícil agitación. Posteriormente saca el matraz del baño térmico y se enfría a temperatura ambiente haciendo pasar una corriente de nitrógeno para evitar la degradación. El rendimiento de la reacción oscila entre el 90-95% obteniéndose los polímeros como masas sólidas de colores blanco, transparente o amarillento dependiendo de la composición del copolímero. A medida que el copolímero aumenta la composición en unidades ciclohexanodimetilénicas la tonalidad se vuelve más amarillenta.

### Caracterización de los copolímeros $\text{PE}_x\text{C}_y\text{T}$

Los nuevos copolímeros  $\text{PE}_x\text{C}_y\text{T}$  se han caracterizado por las técnicas de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , cromatografía de permeabilidad en gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA). Los resultados de la caracterización para cada uno de los copoliésteres de la serie se recogen en las Tablas I, II, III. Los pesos moleculares obtenidos son relativamente elevados, teniendo en cuenta la metodología empleada para la síntesis, estando por encima de los valores reportados en la bibliografía para la síntesis de polímeros y copolímeros parecidos utilizando la misma metodología (Wan X.H.; Yang Y.; Tu H.L.; Huang L.; Tan S.; Zhou Q.F.; Turner S.R., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **38**, 1828-1833, 2000). Las composiciones determinadas por RMN de  $^1\text{H}$  coinciden prácticamente con las composiciones de la alimentación. Los copolímeros presentan grados de azar entre 0.74 y 0.97, dependiendo de la composición, lo cual indica que los mismos presentan pequeñas proporciones de cadena con distribución en bloques de cada uno de las unidades repetitivas. Los análisis térmicos de estos polímeros muestran cómo los copolímeros con las composiciones comprendidas entre 70/30 y 50/50 (etilén tereftalato/ciclohexanodimetilén tereftalato) resultan ser amorfos. La  $T_g$  de los mismos varía casi de forma lineal con la composición entre los valores del PET (80°C) y PCT (88°C). Finalmente la estabilidad térmica de los copolímeros decrece ligeramente al aumentar la composición del copolímero en unidades ciclohexanodimetilénicas.

TABLA I

*Características de la polimerización y pesos moleculares de los copolímeros  $\text{PE}_x\text{C}_y\text{T}$*

Poliéster	Composición inicial <sup>a</sup> [ <i>c</i> -PET]/[ <i>c</i> -PCT]	$\text{Sb}_2\text{O}_3^b$	Condiciones de reacción <sup>c</sup>		Pesos moleculares		
			$T$	$t$	$[\eta]^d$	$M_n^e$	$M_n/M_w^f$
PET	100/0	5	295	15	0.63	15,800	24,600/38,000
$\text{PE}_{90}\text{C}_{10}\text{T}$	99/10	5	280	15	0.57	12,800	16,200/34,100
$\text{PE}_{80}\text{C}_{20}\text{T}$	80/20	5	280	15	0.59	13,800	18,100/35,800
$\text{PE}_{70}\text{C}_{30}\text{T}$	70/30	5	280	15	0.59	13,800	19,800/35,500
$\text{PE}_{50}\text{C}_{50}\text{T}$	50/50	5	280	15	0.51	10,100	15,300/31,900
$\text{PE}_{30}\text{C}_{70}\text{T}$	30/70	5	280	15	0.53	11,000	16,600/33,200
$\text{PE}_{10}\text{C}_{90}\text{T}$	10/90	5	280	15	0.52	11,500	12,900/24,300
PCT	0/100	5	285	20	0.64	16,400	28,500/44,200

<sup>a</sup> Relación molar inicial en la alimentación de unidades repetitivas ET y CT.

<sup>b</sup> mmol  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  catalizador/mol unidades repetitivas.

<sup>c</sup> Temperatura (°C) y tiempo (min) de la reacción.

<sup>d</sup> Viscosidad intrínseca ( $\text{dL g}^{-1}$ ) obtenida en DCA a 25 °C.

<sup>e</sup> Peso molecular promedio en número determinado por viscosimetría ( $a = 0.47$  y  $K = 67 \times 10^{-4}$ ).

<sup>f</sup> Pesos moleculares promedios en número y en peso determinados por GPC.

# ES 2 341 216 A1

TABLA II

*Composición, longitud de secuencias promedio y grado de azar de los PE<sub>x</sub>C<sub>y</sub>T*

Poliéster	Composición <sup>a</sup>		Diadas (mol %)			Longitud de secuencias promedio		Grado de azar
	X <sub>ET</sub>	X <sub>CT</sub>	ETE	ETC	CTC	n <sub>ET</sub>	n <sub>CT</sub>	R
PE <sub>90</sub> C <sub>10</sub> T	87.8	12.2	79.65	3.97	16.38	10.48	1.48	0.77
PE <sub>80</sub> C <sub>20</sub> T	78.4	21.6	65.78	9.06	25.16	6.23	1.72	0.74
PE <sub>70</sub> C <sub>30</sub> T	69.7	30.3	52.18	12.71	35.11	3.97	1.72	0.83
PE <sub>50</sub> C <sub>50</sub> T	50.0	50.0	25.66	25.64	48.7	2.05	2.05	0.97
PE <sub>30</sub> C <sub>70</sub> T	31.3	68.7	11.15	48.44	40.41	1.51	3.39	0.95
PE <sub>10</sub> C <sub>90</sub> T	12.3	87.7	3.91	79.41	16.68	1.46	10.52	0.78

<sup>a</sup> Determinada por RMN de <sup>1</sup>H.

TABLA III

*Propiedades térmicas de los copolímeros PE<sub>x</sub>C<sub>y</sub>T*

Poliéster	T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>m</sub> <sup>c</sup> (°C)	ΔH <sub>m</sub> <sup>c</sup> (J g <sup>-1</sup> )	T <sub>d</sub> <sup>d</sup> (°C)	T <sub>dmax</sub> <sup>e</sup> (°C)	RW <sup>f</sup> (%)
PET	80	173	244	33.7	421	448	19
PE <sub>90</sub> C <sub>10</sub> T	82	173	236	30.3	409	445	13
PE <sub>80</sub> C <sub>20</sub> T	82	—	215	8.2	408	438	12
PE <sub>70</sub> C <sub>30</sub> T	82	—	—	—	405	433	11
PE <sub>50</sub> C <sub>50</sub> T	83	—	—	—	400	429	10
PE <sub>30</sub> C <sub>70</sub> T	87	—	222	13.7	402	429	8
PE <sub>10</sub> C <sub>90</sub> T	88	188	252	36.6	400	428	7
PCT	88	233	286	28.4	402	428	6

<sup>a</sup> Temperatura de transición vítrea medida como el punto de inflexión de la curva de calentamiento obtenido por DSC a una velocidad de calentamiento de 20 °C min<sup>-1</sup> a partir de una muestra enfriada rápidamente del fundido.

<sup>b</sup> Temperatura de cristalización registrada en el enfriamiento desde el fundido, a 10 °C min<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Temperatura de fusión y calor de fusión obtenido por DSC a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> de las muestras cristalizadas desde el fundido.

<sup>d</sup> Temperatura a que se produce una pérdida de peso del 10% por TGA.

<sup>e</sup> Temperatura de máxima velocidad de descomposición determinada por TGA.

<sup>f</sup> Peso remanente a 550 °C determinado por TGA.

# ES 2 341 216 A1

## Descripción de las figuras

Las figuras que se incluyen a modo ilustrativo se refieren a los oligómeros cíclicos *c*-PET y *c*-PCT así como a los copolímeros (PE<sub>x</sub>C<sub>y</sub>T) obtenidos por reacción polimerización por apertura de anillo de los mismos. Las figuras I y II muestran los diagramas EMS de los ciclos de PET y PCT respectivamente obtenidos por reacción de ciclodepolimerización de los respectivos homopolímeros. Ambos diagramas muestran como la presencia del trímero cíclico es mayoritaria ( $m/z=577.1$  (*c*-PET) y  $m/z=823.3$  (*c*-PCT)). La figura III muestra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del PE<sub>70</sub>C<sub>30</sub>T realizado en una mezcla de CDCl<sub>3</sub>/TFA 9/1 en un equipo Bruker AMX-300 (300 MHz), donde aparecen asignadas todas las señales correspondientes a los diferentes protones. La figura IV muestra el espectro de RMN de <sup>13</sup>C del mismo copolímero realizado en las mismas condiciones, con las asignaciones de las señales de los diferentes carbonos. La figura V muestra los espectros de RMN de <sup>13</sup>C de toda la serie de copolímeros en la región correspondiente al carbono aromático no protonado, el cual que muestra un desdoblamiento por el efecto de la distribución de secuencias a nivel de diadas. La figura VI muestra las termogravimetrías de toda la serie de copolímeros sintetizados. Los termogramas se registraron en una termobalanza de Perkin-Elmer TGA-6 a 10°C min<sup>-1</sup> bajo atmósfera de nitrógeno en la que se representa el % de peso de muestra remanente frente a la temperatura. Finalmente la figura VII muestra los termogramas de DSC de calentamiento (a) y enfriamiento (b) obtenidos en un equipo Pyris I de Perkin Elmer de toda la serie registrados a partir de muestras que han sido previamente fundidas.

## Un ejemplo de realización de la invención

### Copolímero PE<sub>70</sub>C<sub>30</sub>T

La reacción de polimerización se lleva a cabo en un matraz esférico de 3 bocas de 100 mL equipado con un agitador magnético, entrada y salida de nitrógeno. Previamente se mezclan 1.86 gr de oligómeros cíclicos de *c*-PET (9.7 mmol de unidades ET) con 1.14 gr de *c*-PCT (4.2 mmol de unidades CT) y 0.02 gr de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.07 mmol) y se disuelven con 10 ml de DCM. El disolvente se evapora a temperatura ambiente y la mezcla se introduce en un desecador durante 24 horas a vacío. Posteriormente se introduce la mezcla en el matraz y dicho matraz a su vez se introduce en un baño termostático a 280°C con agitación magnética en el cual se produce la reacción de polimerización de los oligómeros cíclicos por un periodo de 15 min. Para prevenir la degradación térmica e hidrolítica, se hace pasar una pequeña corriente de nitrógeno. Posteriormente se extrae el matraz del baño y se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, con corriente de nitrógeno.

El copolímero así obtenido se caracteriza mediante las técnicas de RMN, GPC, DSC y TGA.

## Aplicaciones industriales

Envases para bebidas carbónicas, aguas minerales, aceites comestibles, zumos, té, bebidas isotónicas, vinos y bebidas alcohólicas, detergentes y artículos de limpieza, productos cosméticos, productos farmacéuticos y médicos, salsas y otros alimentos, productos químicos y lubricantes, productos para tratamientos agrícolas y en general para todas las aplicaciones ya desarrolladas para las que se ha desarrollado el PETG.

Filmes para contenedores alimentarios, vídeo, fotografía, aplicaciones eléctricas y electrónicas, embalajes especiales.

Otras aplicaciones industriales son: marquesinas de paradas de autobús, paneles para pósters, pantallas protectoras para máquinas,

Lenticulares, artes gráficas y piezas con soldado por fusión.

# ES 2 341 216 A1

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de copolímeros poli(etilén-*co*-ciclohexanodimetilén tereftalato) ( $PE_xC_yT$ ) consistente en la copolimerización por apertura de anillo de los oligoésteres cíclicos de etilén tereftalato y ciclohexanodimetilén tereftalato.

2. Copolímeros  $PE_xC_yT$ , obtenibles según el procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizados** por contener relaciones ET/CT que oscilan entre 90/10 y 10/90 (mol/mol).

10 3. Copolímeros  $PE_xC_yT$ , obtenibles según el procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizados** por tener una temperatura de transición vítrea que oscila entre 80 y 88°C.

15 4. Copolímeros  $PE_{90}C_{10}T$ ,  $PE_{80}C_{20}T$ ,  $PE_{30}C_{70}T$ ,  $PE_{10}C_{90}T$ , obtenibles según el procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizados** por tener una temperatura de fusión entre 252 y 215°C, inferior a la de los homopolímeros PET y PCT.

5. Copolímeros  $PE_{70}C_{30}T$  y  $PE_{50}C_{50}T$ , obtenibles según el procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizados** por ser amorfos.

20 6. Copolímeros  $PE_xC_yT$ , obtenibles según el procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizados** por tener una temperatura de descomposición superior a 400°C.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 341 216 A1

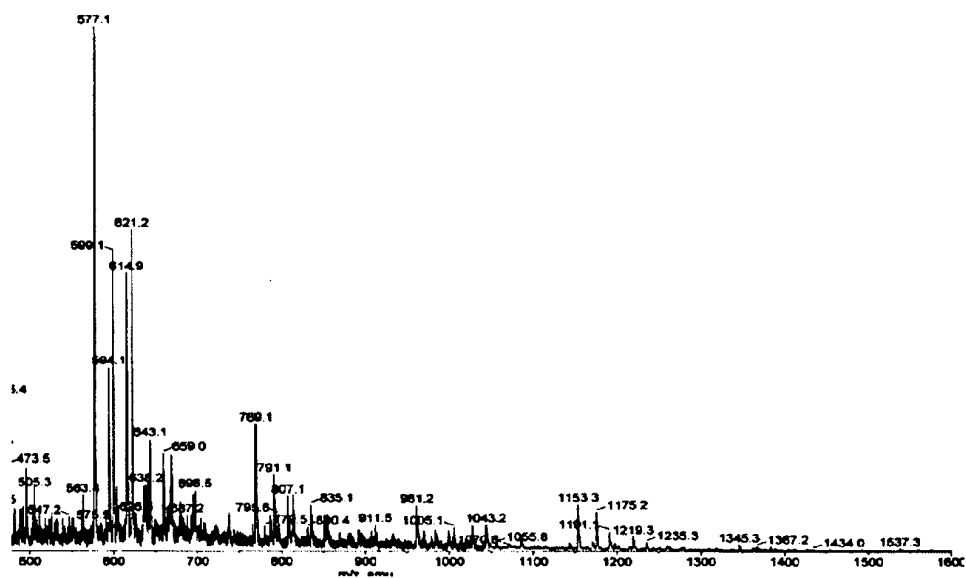


FIGURA I

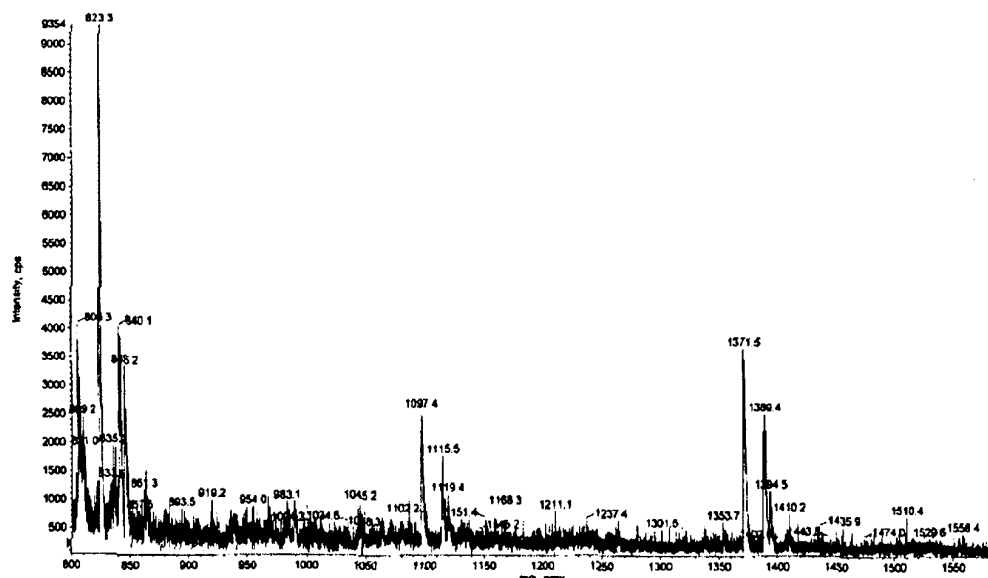


FIGURA II



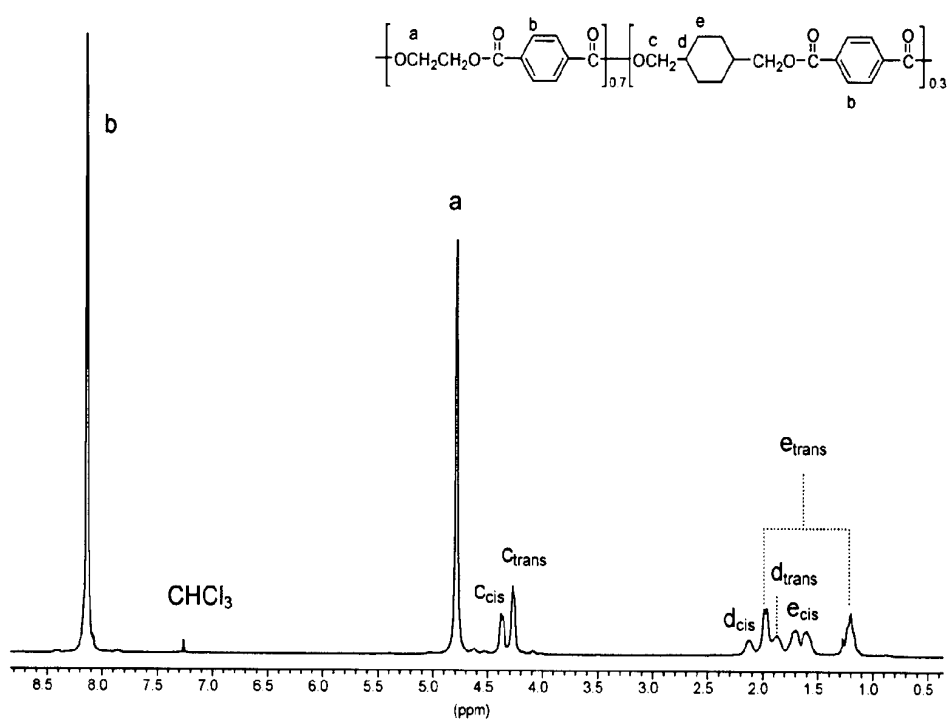


FIGURA III

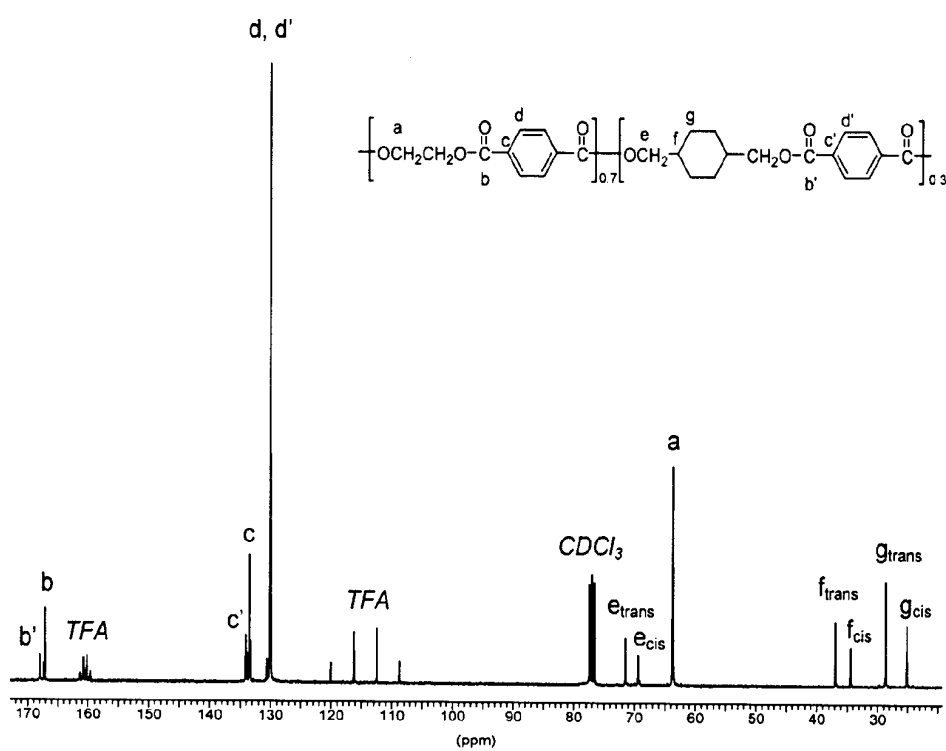


FIGURA IV

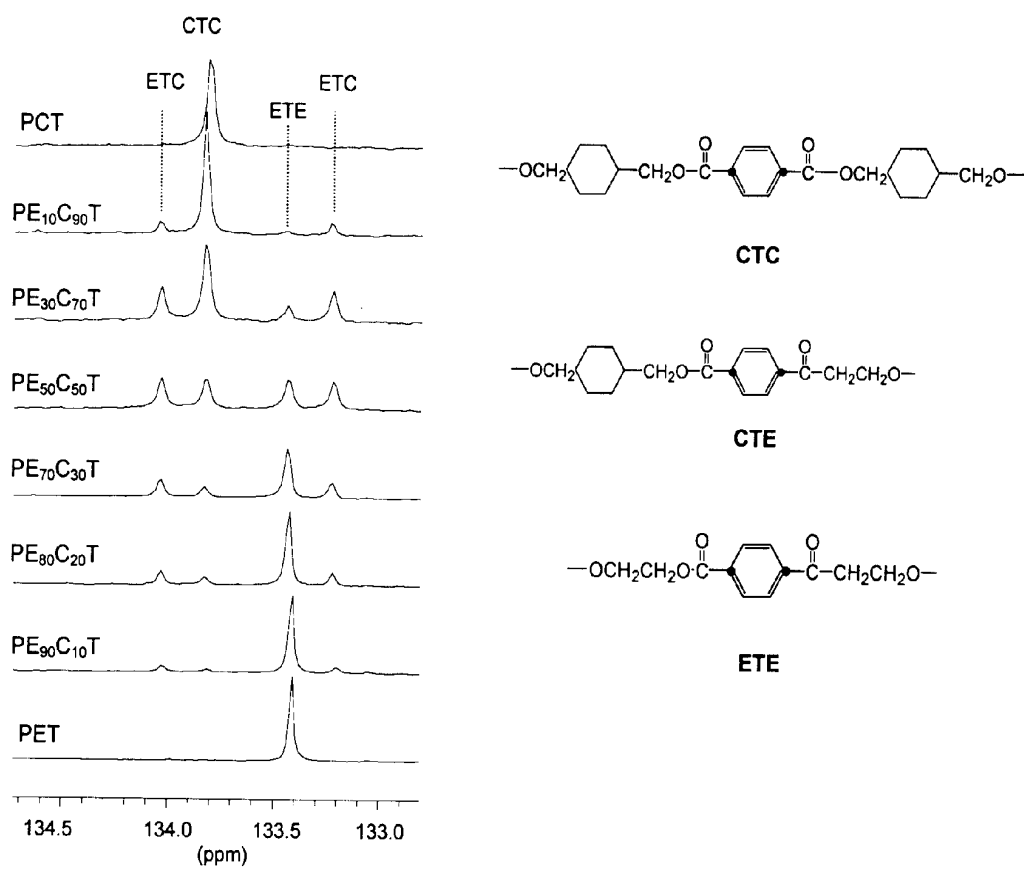


FIGURA V

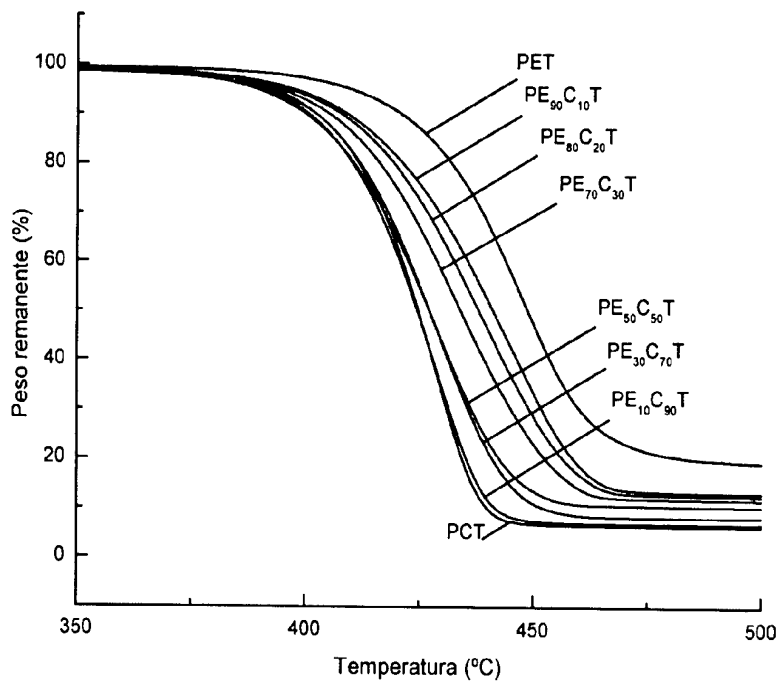


FIGURA VI

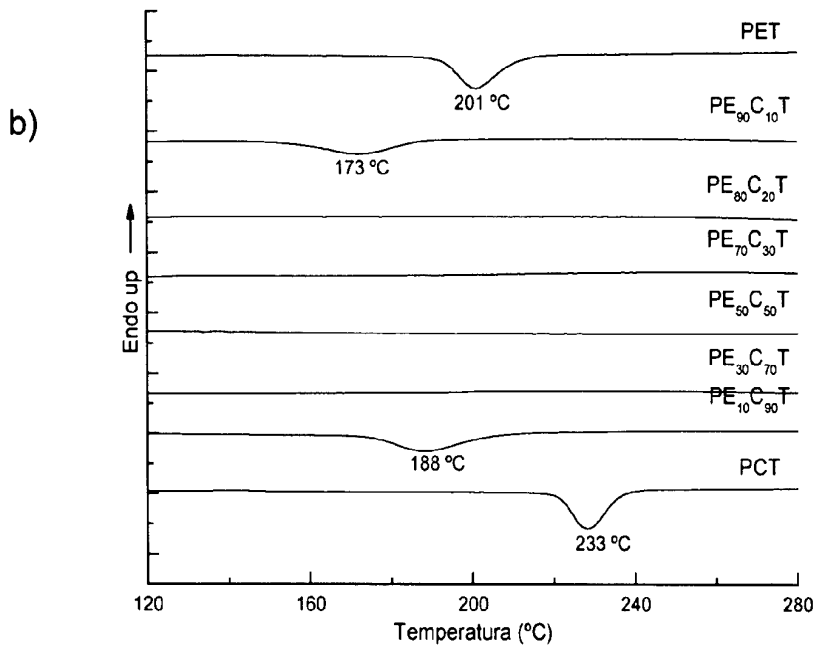
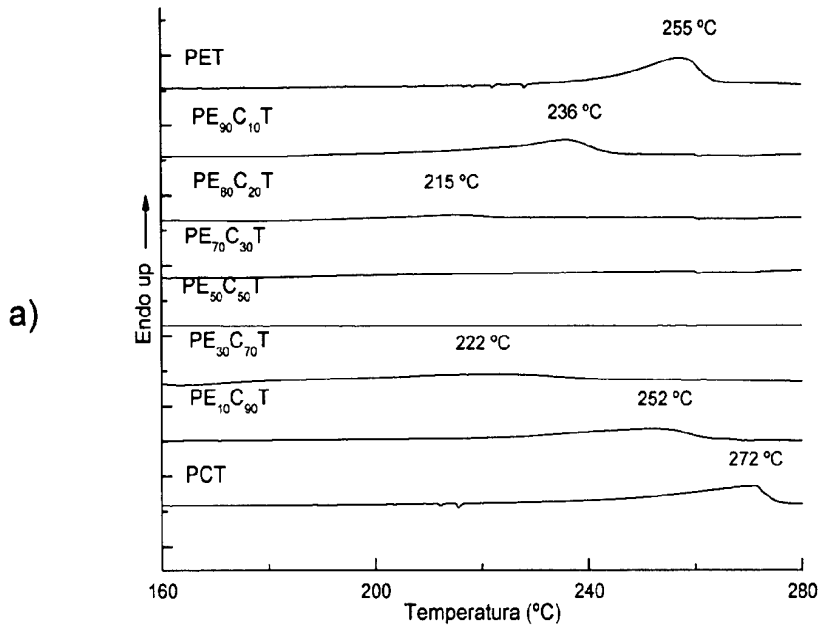


FIGURA VII



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 341 216

② Nº de solicitud: 200803591

③ Fecha de presentación de la solicitud: 09.12.2008

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: C08G 63/183 (2006.01)  
C08G 63/78 (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5654395 A1 (W. J. JACKSON Jr. et al.) 05.08.1997, columna 2, líneas 14-32, 49-65, columna 4, líneas 1-10	1
X	WO 97/19974 A1 (EASTMAN CHEMICAL) 05.06.1997, ejemplo 2	1,2
X	H. Y. YOO et al., "Co-crystallization behaviour and melting-point depression in poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate) random copolyesters", Polymer, 1994, vol. 35, nº 1, páginas 117-122	2-6
X	N. SANCHEZ-ARRIETA et al., "Poly(ethylene terephthalate) copolymers containing 1,4-cyclohexane dicarboxylate units", Eur. Polym. J., 2005, vol. 41, páginas 1493-1501	3-6
A	P. MONVISADE et al., "Synthesis of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) via ring-opening polymerization of their cyclic oligomers", J. Polym. Res., 2008 [accesible en línea el 26.03.2008], vol. 15, páginas 381-387	1-6
A	J. H. YOUK et al., "Polymerization of ethylene terephthalate cyclic oligomers with antimony trioxide", Macromolecules, 2000, vol. 33, nº 10, páginas 3594-3599	1-6
A	US 5681918 A (V. S. ADAMS et al.) 28.10.1997, todo el documento	1-6

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

25.05.2010

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.05.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1-6	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1-6	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.



**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5654395 A1	1997
D02	WO 97/19974 A1	1997
D03	Polymer, 1994, vol. 35, nº 1, páginas 117-122	1994
D04	Eur. Polym. J., 2005, vol. 41, páginas 1493-1501	2005

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La solicitud se refiere a un procedimiento para la obtención de copolímeros poli(etilen tereftalato-co-ciclohexanodimetilen tereftalato) PExCyT mediante copolimerización por apertura de anillo de oligómeros cíclicos etilen tereftalato c-PET y ciclohexanodimetilen tereftalato c-PCT. La invención también se refiere a los copolímeros PExCyT obtenibles mediante este proceso estando caracterizados por parámetros físicos como la proporción de unidades ET/CT o la temperatura de transición vítrea, de descomposición o de fusión que presentan.

El documento D01 divulga la preparación de composiciones de poliéster reforzadas a partir de la mezcla de al menos un oligómero cíclico de etilen tereftalato y ciclohexilendimetilen tereftalato, un catalizador de titanio o antimonio, un iniciador orgánico de tipo hidroxil compuesto capaz de llevar a cabo la polimerización por apertura de anillo, preferentemente bis(2-hidroxietil tereftalato), y un material de refuerzo (ver columna 2, líneas 14-65 y columna 4, líneas 1-10).

El documento D02 divulga la preparación de resinas de poliéster mediante adición de uno o varios componentes ácido dicarboxílico y uno o varios glicoles que contienen 1,4-ciclohexanodimetanol en presencia de un sistema catalizador/estabilizante a base de compuestos de antimonio y otros metales. En concreto, se describe la preparación de un copolímero poli(etilen tereftalato-1,4-ciclohexanodimetilen tereftalato) con una relación ET/CT de 70/30 a partir de dimetil tereftalato, etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol (ver ejemplo 1, página 28) o bien a partir de los correspondientes oligómeros etilen tereftalato y ciclohexanodimetilen tereftalato (ver ejemplo 2, página 29).

El documento D03 divulga un estudio de parámetros físicos como la temperatura de fusión  $T_m$ , la de cristalización  $T_c$  o la de transición vítrea  $T_g$  de copolímeros poli(etilen tereftalato-1,4-ciclohexanodimetilen tereftalato) con composiciones relativas ET/CT entre 95/5 y 20/80 mol/mol. Se observan unos valores de  $T_m$  o  $T_g$  similares a las de los copolímeros de la invención (ver página 118, figura 2).

El documento D04 divulga unos copolímeros poli(etilen tereftalato) que contienen un 2-40% en moles de unidades 1,4-ciclohexano dicarboxilato, preparados a partir de mezclas de los comonómeros mediante un procedimiento de policondensación en dos etapas. Los copolímeros tienen una estructura amorfa, y tanto su temperatura de transición vítrea  $T_g$  como la de fusión  $T_m$  decrece rápidamente al aumentar el contenido en unidades de ciclohexano dicarboxilato, mientras que la temperatura de descomposición es superior a 400°C (ver Tabla 3, página 1500).

En consecuencia, las características de la invención recogidas en las reivindicaciones 1-6 son conocidas a la vista de los documentos D01-D04, y carecen por tanto de novedad y de actividad inventiva según los arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986.