



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 880**

51 Int. Cl.:
B29D 22/00 (2006.01)
D02G 3/00 (2006.01)
C08G 63/66 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01)
C08G 63/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99917314 .9**
96 Fecha de presentación : **16.04.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1112174**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2001**

54 Título: **Poliésteres que contienen isosorbida y métodos para fabricarlos.**

30 Prioridad: **23.04.1998 US 64720**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2009

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Khanarian, Garo;**
Charbonneau, Larry, F.;
Witteler, Helmut, B. y
Johnson, Robert, E.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 327 880 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

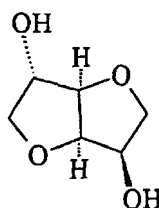
Poliésteres que contienen isosorbida y métodos para fabricarlos.

5 **Campo de la divulgación**

Esta divulgación se refiere a poliésteres y a métodos de fabricación de poliésteres, y más específicamente a poliésteres que contienen un resto de isosorbida y a métodos para fabricarlos.

10 **Antecedentes de la divulgación**

El diol 1,4:3,6-dianhidro-D-sorbitol, designado de aquí en adelante como isosorbida, cuya estructura se ilustra a continuación, se fabrica fácilmente a partir de fuentes renovables tales como azúcares y almidones. Por ejemplo, puede fabricarse isosorbida a partir de D-glucosa mediante hidrogenación seguida de deshidratación catalizada por ácido.



25

La isosorbida se ha incorporado como monómero a poliésteres que incluyen también restos de tereftaloílo. Véanse, por ejemplo, R. Storbeck *et al.*, Makromol. Chem., vol. 194, pág. 53-64 (1993); R. Storbeck *et al.*, Polymer, vol. 34, pág. 5003 (1993). Sin embargo, se cree generalmente que los alcoholes secundarios tales como la isosorbida tienen una mala reactividad y son sensibles a reacciones catalizadas por ácidos. Véase, por ejemplo, D. Braun *et al.*, J. Prakt. Chem., vol. 334, pág. 298-310 (1992). Como resultado de la mala reactividad, se espera que los poliésteres fabricados con un monómero de isosorbida y ésteres de ácido tereftálico tengan un peso molecular relativamente bajo. Ballauff *et al.*, "Polyesters (Derived from Renewable Sources)", Polymeric Materials Encyclopedia, vol. 8, pág. 5892 (1996).

Se han reseñado sólo raramente copolímeros que contengan restos de isosorbida, restos de etilenglicol y restos de tereftaloílo. Se reseñó un copolímero que contenía estos tres restos, en los que la relación molar de etilenglicol a isosorbida era de aproximadamente 90:10, en la solicitud de patente alemana publicada nº 1.263.981 (1968). Se usó el polímero como componente minoritario (aproximadamente 10%) de una mezcla con polipropileno para mejorar la tintabilidad de fibra de polipropileno. Se fabricó mediante polimerización en estado fundido de tereftalato de dimetilo, etilenglicol e isosorbida, pero las condiciones, que se describieron sólo en términos generales en la publicación, no habrían dado un polímero de alto peso molecular.

Se describieron de nuevo recientemente copolímeros de estos mismos tres monómeros, en los que se observó que la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero aumenta con el contenido de monómero de isosorbida hasta aproximadamente 200°C para el homopolímero de tereftalato de isosorbida. Se fabricaron las muestras de polímero haciendo reaccionar dicloruro de tereftaloílo en disolución con los monómeros de diol. Este método proporcionaba un copolímero con un peso molecular que es aparentemente mayor que el obtenido en la solicitud de patente alemana descrita anteriormente, pero todavía relativamente bajo cuando se compara frente a otros polímeros y copolímeros de poliéster. Además, estos polímeros se fabricaron mediante polimerización en disolución y por tanto estaban exentos de restos de dietilenglicol como producto de polimerización. Véanse R. Storbeck, tesis doctoral, Universidad de Karlsruhe (1994); R. Storbeck, *et al.*, J. Appl. Polymer Science, vol. 59, pág. 1199-1202 (1996).

La patente de EE.UU. 4.418.174 describe un proceso para la preparación de poliésteres útiles como materiales brutos en la producción de lacas acuosas de secado en estufa. Los poliésteres se preparan con un alcohol y un ácido. Uno de los muchos alcoholes preferidos es el dianhidrosorbitol. Sin embargo, el peso molecular medio de los poliésteres es de 1.000 a 10.000, y no se fabricó realmente ningún poliéster que contuviera un resto de dianhidrosorbitol.

La patente de EE.UU. 5.179.143 describe un proceso para la preparación de materiales de moldeo por compresión. Se describen también en la misma poliésteres que contienen hidroxilo. Se enumeran estos poliésteres que contienen hidroxilo incluyendo alcoholes polihidroxílicos, incluyendo 1,4:3,6-dianhidrosorbitol. Sin embargo, de nuevo, los pesos moleculares mayores reseñados son relativamente bajos, concretamente de 400 a 10.000, y no se fabricó realmente ningún poliéster que contuviera el resto de 1,4:3,6-dianhidrosorbitol.

Las publicaciones PCT publicadas WO 97/14739 y WO 96/25449 describen poliésteres cristalinos líquidos colestéricos y nemáticos que incluyen restos de isosorbida como unidades monoméricas. Dichos poliésteres tienen pesos moleculares relativamente bajos y no son isotrópicos.

Sumario de la divulgación

Al contrario que las enseñanzas y expectativas que se han publicado en la técnica anterior, los copoliésteres isotrópicos, concretamente semicristalinos y amorfos o cristalinos no líquidos que contienen restos de diácido aromáticos o alicíclicos, restos de diol y restos de isosorbida, se sintetizan fácilmente a pesos moleculares que son adecuados para fabricar productos manufacturados, tales como películas, botellas de bebida, productos de moldeo, láminas y fibras a escala industrial.

Las condiciones de proceso de la presente invención, particularmente las cantidades de monómeros usadas, dependen de la composición de polímero que se desee. La cantidad de monómero se elige deseablemente de modo que el producto polimérico final contenga las cantidades deseadas de las diversas unidades monoméricas, deseablemente con cantidades equimolares de unidades monoméricas derivadas de un diol y un diácido. Debido a la volatilidad de algunos de los monómeros, incluyendo la isosorbida, y dependiendo de variables tales como si el reactor está sellado (concretamente, está bajo presión) y de la eficacia de las columnas de destilación usadas en la síntesis del polímero, algunos de los monómeros se incluyen deseablemente en exceso al inicio de la reacción de polimerización y se retiran mediante destilación a medida que procede la reacción. Esto es particularmente cierto de dioles, incluyendo isosorbida.

En el proceso de polimerización, se combinan los monómeros y se calientan gradualmente con mezclado con un catalizador o mezcla de catalizadores a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 260°C a aproximadamente 300°C, deseablemente de 280°C a aproximadamente 285°C. El catalizador puede incluirse inicialmente con los reactantes, y/o puede añadirse una o más veces a la mezcla a medida que se calienta. El catalizador usado puede modificarse a medida que procede la reacción. Se continúan el calentamiento y la agitación durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente, generalmente con retirada de los reactantes en exceso, proporcionando un polímero fundido que tiene un peso molecular suficientemente alto para ser adecuado para fabricar productos manufacturados.

En una realización preferida, están presentes restos de diácido en el polímero en una cantidad de aproximadamente 50% en moles (% en moles del polímero total), están presentes restos de diol distintos de isosorbida en cantidades de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 49,75% en moles, y están presentes restos de isosorbida en el polímero en cantidades de 1% en moles a 20% en moles. Por supuesto, todos los porcentajes dependen de la aplicación particular deseada. Sin embargo, deseablemente, están presentes en el polímero cantidades equimolares de unidades monoméricas de diácido y unidades monoméricas de diol. Este equilibrio es deseable para conseguir un alto peso molecular.

El poliéster tiene una viscosidad inherente, que es un indicador del peso molecular, de al menos aproximadamente 0,35 dl/g, medida en una disolución al 1% (peso/volumen) del polímero en o-clorofenol a una temperatura de 25°C. Esta viscosidad inherente es suficiente para algunas aplicaciones, tales como algunos artículos y recubrimientos ópticos. Para otras aplicaciones, tales como discos compactos, se prefiere una viscosidad inherente de al menos aproximadamente 0,4 dl/g. Son necesarias viscosidades inherentes mayores, tales como al menos de 0,5 dl/g, para muchas otras aplicaciones (por ejemplo, botellas, películas, láminas, resina de moldeo). Un procesamiento adicional del poliéster puede conseguir viscosidades inherentes que son aún mayores.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la divulgación

El polímero de poliéster isotrópico, descrito con detalle a continuación, puede fabricarse mediante la condensación en estado fundido de una combinación de monómeros que contienen un resto de diol, un resto de isosorbida y un resto de diácido. Pueden añadirse pequeñas cantidades de monómeros durante la polimerización o pueden producirse como subproductos durante la reacción.

En una realización preferida, el número de restos de diácido aromáticos o alicíclicos en el polímero es de aproximadamente 50% en moles (% en moles del polímero total). Los ejemplos de restos de diácido deseables incluyen aquellos derivados de naftalatos, tereftalatos, isoftalatos y bibenzoatos. Los ejemplos específicos de restos de diácido deseables incluyen ácido isoftálico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido 2,5-tiofenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácidos 3,4'- y 4,4'-difeniletterdicarboxílicos, ácidos 3,4'- y 4,4'-difenilsulfodicarboxílicos, ácidos 3,4'- y 4,4'-difenilsulfonadicarboxílicos, ácidos 3,4'- y 4,4'-benzofenonadicarboxílicos, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-metilénbis(ciclohexil)dicarboxílico, ácido trans-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido cis-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 1,2-bis-(4-carboxifenoxi)etano, ácido 4,4'-metilénbis(benzoico), ácido trans-4,4'-etilbendicarboxílico, ácido fumárico, ácido dimérico, ácido resorcinoldiacético, ácido sulfoisoftálico y ácido 4,4'-bibenzoico. El diácido no tiene que derivar de ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo o de otros compuestos que contengan un resto de tereftaloilo. Pueden emplearse también pequeñas cantidades de ácidos trifuncionales, por ejemplo, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico. Además, por "aromático" y "alicíclico" se entiende incluir compuestos aromáticos o alicíclicos sustituidos, por ejemplo, compuestos aromáticos sustituidos con un grupo alifático.

En una realización preferida, las unidades monoméricas de diol están presentes en cantidades de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 49,75% en moles, preferiblemente de 10% en moles a aproximadamente 49,5% en moles, más preferiblemente de aproximadamente 25% en moles a aproximadamente 48% en moles, y aún más preferiblemente de aproximadamente 25% en moles a aproximadamente 40% en moles. El dietilenglicol puede producirse como subproducto del proceso de polimerización, y puede añadirse también para ayudar a regular exactamente la cantidad de unidades monoméricas de dietilenglicol que están en el polímero. Los ejemplos de restos de

ES 2 327 880 T3

diol deseables incluyen alquilenglicoles alifáticos que tienen 3 a 12 átomos de carbono y que tienen la fórmula empírica $\text{HO-C}_n\text{H}_{2n}\text{-OH}$, en la que n es un número entero de 3 a 12, por ejemplo, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,10-decanodiol, incluyendo también dioles ramificados tales como 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; cis o trans-1,4-ciclohexanodimetanol y mezclas de los isómeros cis y trans; 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol; trietilenglicol; 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano; 1,1-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]ciclohexano; 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno; 1,4:3,6-dianhidromanitol; 1,4:3,6-dianhidroiditol; y 1,4-anhidroeritritol. Los restos de diol preferidos derivan de etilenglicol, butilenglicol, propilenglicol y ciclohexanodimetanol. El diol no tiene que derivar de etilenglicol. Pueden utilizarse también pequeñas cantidades de alcoholes de funcionalidad >2, por ejemplo, trimetilolpropano y pentaeritritol.

Los restos de isosorbida están presentes en el polímero en cantidades en el intervalo de 1% en moles a 20% en moles. Dependiendo de la aplicación, puede estar presente isosorbida en cualquier intervalo deseable tal como 1% en moles a 3% en moles, 1% en moles a 6% en moles, 1% en moles a 8% en moles y 1% en moles a 20% en moles.

El poliéster tiene deseablemente una viscosidad inherente, que es un indicador del peso molecular, de al menos aproximadamente 0,15 dl/g, más deseablemente al menos aproximadamente 0,35 dl/g, medida en una disolución al 1% (peso/volumen) del polímero en o-clorofenol a una temperatura de 25°C. Estas viscosidades inherentes son suficientes para algunas aplicaciones. Para aplicaciones tales como discos compactos, se prefiere una viscosidad inherente de aproximadamente 0,4 dl/g. Son deseables viscosidades inherentes mayores para muchas otras aplicaciones (por ejemplo, botellas, películas, láminas, resina de moldeo). Las condiciones pueden ajustarse para obtener viscosidades inherentes deseadas de hasta al menos aproximadamente 0,5 y deseablemente mayores de 0,65 dl/g. El procesamiento adicional del poliéster puede conseguir viscosidades inherentes de 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,5, 2,0 dl/g y aún mayores.

El peso molecular normalmente no se mide directamente. En lugar de ello, se usa la viscosidad inherente del polímero en disolución o la viscosidad en estado fundido como indicador del peso molecular. Las viscosidades inherentes son un indicador del peso molecular para comparaciones de muestras con una familia de polímeros, por ejemplo, PEIT, PBT, PEN, PEIN, etc., y se usan como indicador del peso molecular en la presente memoria.

Los poliésteres de la invención pueden fabricarse mediante cualquiera de varios métodos. Las composiciones de producto varían algo dependiendo del método usado, particularmente en la cantidad de diol que está presente en el polímero. Estos métodos incluyen la reacción de monómeros de diol con cloruros de ácido. La reacción de dicloruro de tereftaloilo con isosorbida y etilenglicol se lleva a cabo fácilmente combinando los monómeros en un disolvente (por ejemplo, tolueno) en presencia de una base, tal como piridina, que neutraliza el HCl a medida que se produce. Este procedimiento se describe en R. Storbeck *et al.*, *J. Appl. Polymer Science*, vol. 59, pág. 1199 -1202 (1996). Pueden usarse también otras variaciones bien conocidas que usan dicloruro de tereftaloilo (por ejemplo, polimerización interfacial), o simplemente los monómeros pueden agitarse conjuntamente con calentamiento.

Cuando se fabrica el polímero usando los cloruros de ácido, la relación de unidades monoméricas en el producto polimérico es aproximadamente la misma que la relación de monómeros en reacción. Por lo tanto, la relación de monómeros cargados en el reactor es aproximadamente la misma que la relación deseada en el producto. Se usará generalmente un equivalente estequiométrico de diol y diácidos para obtener un polímero de alto peso molecular.

Los polímeros pueden fabricarse también mediante un proceso de polimerización en estado fundido, en el que el componente ácido es ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo, y también puede incluir el ácido libre o éster dimetílico de cualquier otro diácido que pueda desearse en la composición de polímero de poliéster. Los diácidos o ésteres dimetílicos se calientan con los dioles (etilenglicol, isosorbida, dioles opcionales) en presencia de un catalizador a una temperatura suficientemente alta para que los monómeros se combinen formando ésteres y diésteres, después oligómeros y finalmente polímeros. El producto polimérico al final del proceso de polimerización es un polímero fundido. Los monómeros de diol (por ejemplo, etilenglicol e isosorbida) son volátiles y se destilan del reactor a medida que procede la polimerización.

Las condiciones de proceso en estado fundido de la presente invención, particularmente las cantidades de monómeros usadas, dependen de la composición de polímero que se desee. Las cantidades de diol y diácido o éster dimetílico del mismo se eligen deseablemente de modo que el producto polimérico final contenga las cantidades deseadas de las diversas unidades monoméricas, deseablemente con cantidades equimolares de unidades monoméricas derivadas de dioles y diácidos. Debido a la volatilidad de algunos de los monómeros, incluyendo la isosorbida, y dependiendo de variables tales como si el reactor está sellado (concretamente, está bajo presión) y de la eficacia de las columnas de destilación usadas en la síntesis del polímero, puede ser necesario incluir algunos de los monómeros en exceso al inicio de la reacción de polimerización y retirarlos mediante destilación a medida que procede la reacción. Esto es particularmente cierto de dioles, incluyendo isosorbida.

La cantidad exacta de monómeros a cargar en un reactor particular se determina fácilmente por un experto en la técnica, pero a menudo estará en los intervalos siguientes. Se cargan deseablemente a menudo excesos de diácido, diol e isosorbida, y se retiran deseablemente el exceso de diácido, diol e isosorbida mediante destilación u otro medio de evaporación a medida que procede la reacción de polimerización. La isosorbida se carga deseablemente a una cantidad de aproximadamente 0,25% en moles a aproximadamente 150% en moles o más, en comparación con la cantidad total de monómeros de diácido. Los dioles se cargaron en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 100% en moles a aproximadamente 300% en moles del monómero de diácido.

ES 2 327 880 T3

Los intervalos dados para los monómeros son muy amplios debido a la amplia variación de la pérdida de monómero durante la polimerización, dependiendo de la eficacia de las columnas de destilación y de otros tipos de sistemas de recuperación y reciclaje, y son sólo una aproximación. Las cantidades exactas de monómeros que se cargan en un reactor específico para conseguir una composición específica se determinan fácilmente por un experto en la técnica.

En el proceso de polimerización, se combinan los monómeros y se calientan gradualmente con mezclado con un catalizador o mezcla de catalizadores a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 260°C a aproximadamente 300°C, deseablemente de 280°C a aproximadamente 285°C. Las condiciones exactas y los catalizadores dependen de si los diácidos se polimerizan como ácidos verdaderos o como ésteres dimetílicos o cloruros de diácido. El catalizador puede incluirse inicialmente con los reactantes, y/o puede añadirse una o más veces a la mezcla a medida que se calienta. El catalizador usado puede modificarse a medida que procede la reacción. Se continúan el calentamiento y la agitación durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente, generalmente con retirada de los reactantes en exceso, proporcionando un polímero fundido que tiene un peso molecular suficientemente alto para ser adecuado para fabricar productos manufacturados.

Los catalizadores que pueden usarse incluyen sales de Li, Ca, Mg, Mn, Zn, Pb, Sb, Sn, Ge y Ti, tales como sales acetato y óxidos, incluyendo aductos de glicol y alcóxidos de Ti. Estos son generalmente conocidos en la técnica, y el catalizador específico o combinación o secuencia de catalizadores usados puede seleccionarse fácilmente por un experto en la técnica. El catalizador preferido y las condiciones preferidas difieren dependiendo de si el monómero de diácido se polimeriza en forma de diácido libre o de éster dimetílico o de cloruro de diácido.

La composición monomérica del polímero se elige para usos específicos y para conjuntos de propiedades específicas. Para usos en que se desea un polímero parcialmente cristalino, como por ejemplo para envases de comida y bebida tales como botellas de llenado en caliente o llenado en frío, fibras y películas, el polímero tendrá generalmente una composición monomérica en el intervalo de 1% a 10%, preferiblemente de 1% a 5%, basándose en los moles de restos de isosorbida.

Para aplicaciones en que es deseable tener un polímero amorfo, tal como se usaría para fabricar artículos ópticos transparentes, la cantidad de resto de isosorbida está en el intervalo de 2% a 20% molar.

Algunas de estas composiciones (concretamente, aquellas que tienen isosorbida a niveles de menos de aproximadamente un 12%), son semicristalinas si se enfrían lentamente a partir de la mezcla fundida o si se atemperan por encima de sus temperaturas de transición vítrea, pero son amorfas si se enfrían rápidamente a partir de la mezcla fundida. En general, las composiciones que pueden ser semicristalinas son más lentas en cristalizar que las composiciones de poli(tereftalato de etileno), de modo que es más fácil fabricar artículos transparentes que permanecen transparentes usando copolímeros cristalizables aunque puedan exponerse a condiciones en las que pueden cristalizar.

El proceso de polimerización en estado fundido de la presente invención se lleva a cabo deseablemente usando ésteres de dimetilo (por ejemplo, tereftalato de dimetilo) o cloruros de diácido (por ejemplo, dicloruro de tereftaloilo) como reactantes o usando el diácido libre como reactante. Cada proceso tiene sus propios catalizadores preferidos y condiciones preferidas. Estas se describen generalmente a continuación. Estos son análogos a los procesos bien conocidos para fabricar poliésteres. La utilidad de estos métodos para la obtención de polímero de alto peso molecular es sorprendente a la vista de las divulgaciones de otros que han trabajado con poliésteres de isosorbida y a la vista de las expectativas mantenidas generalmente de que los dioles secundarios tienen bajas reactividades y los ésteres de alcoholes secundarios tienen una termoestabilidad reducida. Estos dos procesos son algo diferentes y se describen a continuación.

Proceso de éster dimetílico

En este proceso, que se lleva a cabo en dos etapas, se usan monómeros de diácido en forma de sus derivados de éster dimetílico. Los dioles (por ejemplo, etilenglicol e isosorbida) se mezclan con el éster dimetílico del diácido (por ejemplo, tereftalato de dimetilo) en presencia de un catalizador de intercambio de éster, que causa el intercambio del diol por el grupo metilo de los ésteres dimetílicos mediante una reacción de transesterificación. Esto da como resultado la formación de metanol, que se destila del matraz de reacción, y un aducto de diol del diácido. Debido a la estequiometría de esta reacción, se añaden deseablemente algo más de dos moles de diol como reactantes para la reacción de intercambio de éster.

Los catalizadores que causan intercambio de éster incluyen sales (habitualmente acetatos) de los siguientes metales: Li, Ca, Mg, Mn, Zn, Pb, Sn y combinaciones de los mismos, $Ti(OR)_4$, en la que R es un grupo alquilo que tiene 2-12 átomos de carbono, y PbO. Los componentes catalizadores se incluyen generalmente en una cantidad de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 100 ppm. Los catalizadores preferidos para intercambio de éster incluyen $Mn(OAc)_2$, $Co(OAc)_2$ y $Zn(OAc)_2$, en las que OAc es la abreviatura de acetato, y combinaciones de los mismos. El catalizador de policondensación en la segunda etapa de la reacción puede añadirse entonces o al inicio de la etapa de policondensación. Un catalizador que se ha usado con un éxito particularmente bueno está basado en sales de Mn(II) y Co(II), a niveles de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 ppm cada uno. Estos se usaron en forma de acetato de Mn(II) tetrahidratado y acetato de Co(II) tetrahidratado, aunque pueden usarse también otras sales de los mismos metales.

ES 2 327 880 T3

El intercambio de éster se causa deseablemente mediante calentamiento y agitación de la mezcla de reactantes en atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno) a presión atmosférica de temperatura ambiente a una temperatura suficientemente alta para inducir el intercambio de éster (aproximadamente 150°C). Se forma metanol como subproducto y se destila del reactor. La reacción se calienta gradualmente aproximadamente a 250°C hasta que se detiene el desprendimiento de metanol. Puede reconocerse el final del desprendimiento de metanol por una caída de la temperatura de cabeza del recipiente de reacción.

Puede añadirse una pequeña cantidad de un aditivo que tenga un punto de ebullición de 170-240°C al intercambio de éster para ayudar en la transferencia térmica en el medio de reacción y para ayudar a retener los componentes volátiles en el recipiente que pueden sublimar en la columna empaquetada. El aditivo debe ser inerte y no reaccionar con alcoholes ni DMT a temperaturas menores de 300°C. Preferiblemente, el aditivo tiene un punto de ebullición mayor de 170°C, más preferiblemente en el intervalo de 170 a 240°C, y se usa en una cantidad entre aproximadamente 0,05 y 10% en peso, más preferiblemente entre aproximadamente 0,25 y 1% en peso de la mezcla de reacción. Es un aditivo preferido el tetrahidronaftaleno. Otros ejemplos incluyen difeniléter, difenilsulfona y benzofenona. Se describen otros de dichos disolventes en la patente de EE.UU. 4.294.956, cuyos contenidos se incorporan por la presente como referencia.

La segunda etapa de la reacción se inicia añadiendo un catalizador de policondensación y un agente secuestrante para el catalizador de transesterificación. El ácido polifosfórico es un ejemplo de agente secuestrante y se añade normalmente en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm de fósforo por g de éster dimetílico. Es un ejemplo de catalizador de policondensación el óxido de antimonio (III), que puede usarse a un nivel de 100 a aproximadamente 400 ppm.

La reacción de policondensación se lleva a cabo típicamente a una temperatura de aproximadamente 250°C a 285°C. Durante este tiempo, se destila el diol de la reacción debido a la condensación del aducto de diol del diácido, formando polímero y subproducto etilenglicol, que se recoge en forma de un destilado.

La reacción de policondensación descrita anteriormente se lleva a cabo preferiblemente a vacío, que puede aplicarse mientras el reactor se calienta a la temperatura de la reacción de policondensación después de haber añadido el ácido polifosfórico y el óxido catalizador. Como alternativa, puede aplicarse vacío después de que la temperatura de la reacción de policondensación alcance 280°C-285°C. En cualquier caso, la reacción se acelera mediante la aplicación de vacío. Se continúa el calentamiento a vacío hasta que el polímero fundido alcanza el peso molecular deseado, habitualmente reconocido por un aumento de la viscosidad en estado fundido a un nivel predeterminado. Esto se observa como un aumento del par motor necesario para que el motor de agitación mantenga la agitación. Para ciertos intervalos de composición, el peso molecular puede aumentarse adicionalmente mediante polimerización en estado sólido, descrita a continuación.

Proceso de diácido

El proceso de diácido es similar al proceso de éster dimetílico excepto porque la reacción de esterificación inicial que conduce al aducto de diol del diácido y otros ésteres de bajo peso molecular se lleva a cabo a una presión ligeramente elevada (presión autógena, aproximadamente 172,4 a 344,8 kPa). En lugar de un exceso de dos veces de dioles, se usa un exceso menor (de aproximadamente 10% a aproximadamente 60%) de dioles (isosorbida y otros dioles). El producto de esterificación intermedio es una mezcla de oligómeros, puesto que no está presente suficiente diol para generar un diéster. Los catalizadores son también diferentes. No es necesario añadir catalizador a la reacción de esterificación.

Sigue siendo deseable un catalizador de policondensación (por ejemplo, sales de Sb (III) o Ti (IV)) para conseguir un polímero de alto peso molecular. El catalizador necesario para conseguir un alto peso molecular puede añadirse después de la reacción de esterificación, o puede cargarse convenientemente con los reactantes al inicio de la reacción. Los catalizadores que son útiles para fabricar un polímero de alto peso molecular directamente a partir del diácido y los dioles incluyen el acetato y otras sales alcanoato de Co (II) y Sb (III), óxidos de Sb (III) y Ge (IV) y Ti(OR)₄ (en la que R es un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono). Pueden usarse también óxidos solubilizados en glicol de estas sales metálicas. El uso de estos y otros catalizadores en la preparación de poliésteres es bien conocido en la técnica.

La reacción puede llevarse a cabo en etapas discretas, pero esto no es necesario. En la práctica a gran escala, puede llevarse a cabo en etapas a medida que reactantes y productos intermedios se bombean de reactor en reactor a temperaturas crecientes. En un proceso discontinuo, los reactantes y el catalizador pueden cargarse en un reactor a temperatura ambiente y calentarse después gradualmente aproximadamente a 285°C a medida que se forma el polímero. Se ventila la presión en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 250°C y se aplica entonces deseablemente un vacío.

La esterificación para formar aductos de diol de ésteres de diácido y oligómeros tiene lugar a temperaturas elevadas (entre temperatura ambiente y aproximadamente 220°C a 265°C a presión autógena), y el polímero se fabrica a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 275°C a aproximadamente 285°C a alto vacío (menos de 1,33 kPa, preferiblemente menos de 0,13 kPa). El vacío es necesario para retirar el diol y vapor de agua residuales de la reacción para elevar el peso molecular.

ES 2 327 880 T3

Puede seguirse la progresión de la polimerización mediante la viscosidad en estado fundido, que se observa fácilmente mediante el par motor que es necesario para mantener la agitación del polímero fundido.

Polimerización en estado sólido

5

Pueden fabricarse mediante el proceso de condensación en estado fundido descrito anteriormente polímeros que tienen una viscosidad inherente adecuada para muchas aplicaciones. La polimerización en estado sólido puede usarse para conseguir viscosidades inherentes aún más altas (pesos moleculares).

10

El producto fabricado mediante polimerización en estado fundido, después de extrusión, enfriamiento y granulación, puede ser esencialmente no cristalino. El material no cristalino puede hacerse semicristalino calentándolo a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea durante un periodo extenso de tiempo. Esto induce la cristalización, de modo que el producto puede calentarse entonces a una temperatura superior para elevar el peso molecular.

15

El polímero puede cristalizarse también antes de la polimerización en estado sólido mediante tratamiento con un disolvente relativamente malo para poliésteres que induce la cristalización. Dichos disolventes reducen la temperatura de transición vítrea (T_g), permitiendo la cristalización. La cristalización inducida por disolvente es conocida para poliésteres y se describe en las patentes de EE.UU. n.º 5.164.478 y 3.684.766, que se incorporan a la presente memoria como referencia.

20

Se somete el polímero semicristalino a polimerización en estado sólido disponiendo el polímero granulado o pulverizado en una corriente de gas inerte, habitualmente nitrógeno, o a vacío de 0,13 kPa, a una temperatura elevada pero por debajo de la temperatura de fusión del polímero durante un periodo de tiempo extenso.

25

Aditivos

Por supuesto, resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden incluirse otros aditivos en las presentes composiciones. Estos aditivos incluyen plastificantes; pigmentos; aditivos ignífugos, particularmente decabromodifeniléter y fosfatos de triarilo tales como fosfato de trifenilo; agentes reforzantes tales como fibras de vidrio; temoes-
30 tabilizadores; estabilizadores de luz ultravioleta, coadyuvantes de procesamiento, modificadores de impacto, aditivos potenciadores del flujo, agentes de nucleación para aumentar la cristalinidad y similares. Otros posibles aditivos incluyen aditivos poliméricos, incluyendo ionómeros, polímeros de cristal líquido, fluoropolímeros, olefinas incluyendo olefinas cíclicas, poliamidas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo y similares.

35

Esta invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

40

Se estiman los pesos moleculares poliméricos basándose en la viscosidad inherente (V.I.), que se mide para una disolución al 1% (peso/volumen) de polímero en o-clorofenol a una temperatura de 25°C. Los niveles de componentes catalizadores se expresan en ppm, basados en la comparación del peso del metal con el peso del diácido o éster dimetilico, dependiendo de cuál monómero se use.

45

Los siguientes ejemplos describen la polimerización de copolímeros de tereftalato de 1,4-butanodiol e isosorbida (PBI(x)T), en la que (x) designa específicamente la cantidad de isosorbida esperada en el polímero si se consigue un 100% de incorporación. Por ejemplo, un PBI(10)T designa una polimerización en la que se espera una composición polimérica de 50% de tereftalato de dimetilo/40% de butanodiol/10% de isosorbida si toda la isosorbida cargada al reactor se incorpora al polímero.

50

Ejemplo 1

Se dotó de una columna Vigreux con camisa, cabeza de destilación, entrada de nitrógeno y eje agitador de tipo C de acero inoxidable a un matraz de vidrio de fondo redondo de paredes cilíndricas de 3 bocas de 2 l de volumen conectado a un motor agitador Cole Parmer Master Servodyne. Se cargó el matraz con 780,1 g de tereftalato de dimetilo (DMT), 117,6 g de isosorbida (ISOS) y 833,3 g de 1,4-butanodiol (BD). Se purgaron el matraz y los contenidos con nitrógeno y se añadieron después 0,84 g de butóxido de titanio (IV). Se dispuso el matraz en un baño de arena fluidificada y se controló la temperatura del baño con un controlador programable de tiempo/temperatura. Se elevó la temperatura de los contenidos del matraz de 25°C a 135°C durante un periodo de 50 minutos, después de 135 a 200°C durante 50 minutos, se mantuvo a 200°C durante 30 minutos, se elevó a 220°C durante un periodo de 30 minutos y después a 250°C durante 90 minutos, y finalmente se mantuvo a 250°C durante 120 minutos. La transesterificación de los dioles reactantes con tereftalato de dimetilo empezó cuando la temperatura de reacción se aproximó a 180°C, y se recogieron 200 ml de destilado cuando la mezcla de reacción alcanzó los 185°C, y se recogieron 300 ml cuando los reactantes alcanzaron los 205°C. Cuando la mezcla de reacción alcanzó los 225°C, se reemplazó el depósito de destilado por un depósito a vacío y se redujo la presión en el recipiente de reacción de atmosférica a 0,13 kPa durante un periodo de 1 hora mientras se recogía destilado adicional. La reacción continuó elevando el peso molecular, a juzgar por el aumento del par motor registrado mediante el milivoltímetro del controlador Master Servodyne Stirrer. Después de 3 horas y 45 minutos a vacío, el par motor había aumentado 85 mV y se terminó la reacción dejando

65

ES 2 327 880 T3

al matraz llenarse de nitrógeno, obteniéndose la presión atmosférica. Después de enfriar a temperatura ambiente, se rompió el matraz de vidrio y se retiró del polímero. Se cortó el polímero con una sierra de cinta y se molió en un molino Wiley. Se analizó la composición del polímero molido con RMN de protón, el peso molecular mediante la viscosidad inherente (VI) y la caracterización térmica por DSC, incluyendo la temperatura de transición vítrea (Tg), la temperatura de fusión (pico de endoterminia (Tmp) y la temperatura final de la endoterminia de fusión (Tm)) y el calor de fusión (ΔH). Se encuentran los datos del análisis de este polímero en la tabla 1.

Ejemplos 2-7

Se fabricaron los ejemplos 2-7 esencialmente de la manera del ejemplo 1, excepto por la cantidad de isosorbida añadida a la mezcla de reacción. Los datos para los ejemplos 2-7 se encuentran en la tabla 1.

TABLA 1

Copolímeros de tereftalato de isosorbida y 1,4-butanodiol							
				Análisis de RMN del polímero, % en moles			
Nº ejemplo	Polímero	Tg, °C	Tmp/Tm/ ΔH , °C/°C/J por g	V.I., dl/g	Isosorbida	DMT	Butanodiol
Control	PBT	45	224/234/41	0,66	0	50,4	49,6
1	PBI(10)T	52	212/223/47	0,59	4	50,2	45,2
2	PBI(2,5)T	45	221/231/55	0,64	1,6	49,9	48,5
3	PBI(5)T	49	219/231/49	0,29	3,4	48,5	48,1
4	PBI(10)T	49	215/229/47	0,45	3,3	49,5	47,2
5	PBI(10)T	47	218/227/51	0,57	NM	NM	NM
6	PBI(15)T	62	201/214/32	0,38	NM	NM	NM
7	PBI(25)T	60	176/190/4	0,21	NM	NM	NM

Los siguientes ejemplos describen la polimerización de polímeros de tereftalato de dimetilo (DMT), etilenglicol (EG), ácido isoftálico (IA) e isosorbida (Isos) (PEI(x)T/IA(y)), en la que (x) designa específicamente la cantidad de isosorbida esperada en el polímero si se consigue un 100% de incorporación, e (y) designa la cantidad de ácido isoftálico esperada en el polímero si se consigue un 100% de incorporación. Por ejemplo, un PEI(2)T/IA(1) designa una polimerización en la que se espera una composición polimérica de 49% de DMT/48% de etilenglicol/2% de isosorbida/1% de ácido isoftálico si toda la isosorbida cargada al reactor se incorpora al polímero.

Ejemplo 8

Se cargó el dispositivo descrito en el ejemplo 1 con 761,2 g de tereftalato de dimetilo, 23,4 g de isosorbida, 553,6 g de etilenglicol, 0,306 g de acetato de manganeso (II), 0,206 g de acetato de cobalto (II) y 0,342 g de óxido de antimonio (III). El perfil de tiempo de reacción/temperatura era esencialmente el mismo que para el ejemplo 1, excepto porque la temperatura final era de 280°C. Se recogieron un total de 350 ml de destilado en el tiempo en que la mezcla de reacción alcanzó los 240°C, en cuyo momento se añadieron 1,925 g de una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol que contenía 3,4% en peso de fósforo, junto con 13,3 g de ácido isoftálico, al recipiente de reacción. Se reemplazó el depósito de destilado por un depósito a vacío y se redujo la presión en el recipiente de reacción de atmosférica a 0,133 kPa durante un periodo de 1 hora mientras se recogía destilado adicional. La reacción continuó elevando el peso molecular, a juzgar por el aumento del par motor registrado mediante el milivoltímetro del controlador Master Servodyne Stirrer. Después de 2 horas y 40 minutos a vacío, el par motor había aumentado 110 mV y se terminó la reacción dejando al matraz llenarse de nitrógeno, obteniéndose la presión atmosférica. Se recuperó el polímero y se analizó como en el ejemplo 1. Se encuentran los datos en la tabla 2.

ES 2 327 880 T3

TABLA 2

Polímeros de tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico, isosorbida y etilenglicol									
					Análisis de RMN del polímero, % en moles				
Nº ejemplo	Polímero	Tg, °C	Tmp/Tm/ΔH	VI, dl/g	ISOS	EG	DEG	DMT	IA
Control	PET/ IA(1,5)	78	243/259/36	0,52	0	48,3	1,5	48,5	1,6
8	PEI(2)T/ IA(1)	80	242/256/38	0,52	1,4	46,4	1,8	49,4	1,1

Los siguientes ejemplos describen la polimerización de copolímeros de tereftalato de 1,3-propanodiol (PG) e isosorbida (PPI(x)T), en la que (x) designa específicamente la cantidad de isosorbida esperada en el polímero si se consigue un 100% de incorporación. Por ejemplo, un PPI(5)T) designa una polimerización en la que se espera una composición polimérica de 50% de DMT/45% de propanodiol/5% de isosorbida si toda la isosorbida cargada al reactor se incorpora al polímero.

Ejemplo 9

Se cargó un matraz de 1 l, equipado como en el ejemplo 1 pero calentado por un baño de aceite, con 194,29 g de tereftalato de dimetilo, 14,69 g de isosorbida, 167,4 g de 1,3-propanodiol, 0,078 g de acetato de manganeso (II), 0,053 g de acetato de cobalto (II) y 0,087 g de óxido de antimonio (III). Cuando la reacción alcanzó los 250°C, se añadió a la mezcla de reacción una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol que contenía 3,4% en peso de fósforo, y se puso a vacío el recipiente de reacción. Después de 90 minutos, el vacío alcanzó 0,133 kPa, donde permaneció durante 115 minutos adicionales hasta que terminó la reacción permitiendo al matraz llenarse con nitrógeno, obteniéndose la presión atmosférica. Se recuperó el polímero y se analizó como en el ejemplo 1. Se encuentran los datos en la tabla 3.

TABLA 3

Polímeros de tereftalato de dimetilo, 1,3-propanodiol e isosorbida								
					Análisis de RMN del polímero, % en moles			
Ejemplo	Polímero	Tg, °C	Tmp/Tm/ΔH, °C/°C/J por g	V.l., dl/g	Isosorbida	DMT	PG	
Control	PPT	53	226/236/53	0,3	Consistente con PPT			
Control 9	PPI(5)T	39	224/231/51	0,28	0,3	48,9	49,4	

Los siguientes ejemplos describen la polimerización de polímeros de tereftalato de dimetilo (DMT), etilenglicol (EG), 1,4-ciclohexanodimetanol (C) e isosorbida (Isos) (PEC(x)TI(y)), en la que (y) designa específicamente la cantidad de isosorbida esperada en el polímero si se consigue un 100% de incorporación, y (x) designa la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol esperada en el polímero si se consigue un 100% de incorporación. Por ejemplo, un PEC(5)TI(5) designa una polimerización en la que se espera una composición polimérica de 50% de DMT/40% de etilenglicol/5% de ciclohexanodimetanol/5% de isosorbida si toda la isosorbida cargada al reactor se incorpora al polímero.

Ejemplo 10

Se cargó un matraz de 1 l, equipado como en el ejemplo 1 pero calentado por un baño de aceite, con 194,2 g de tereftalato de dimetilo, 14,6 g de isosorbida, 128,5 g de 1,4-butanodiol, 14,2 g de 1,4-ciclohexanodimetanol (relación cis/trans 30/70), 0,078 g de acetato de manganeso (II), 0,053 g de acetato de cobalto (II) y 0,087 g de óxido de antimonio (III). Cuando la reacción alcanzó los 250°C, se añadieron a la mezcla de reacción 0,491 g de una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol que contenía 3,4% en peso de fósforo, y se puso a vacío el recipiente de reacción. Después de 24 minutos, se obtuvo un vacío de 0,27 kPa y se continuó el vacío durante 170 minutos adicionales hasta que se terminó la reacción dejando al matraz llenarse con nitrógeno, obteniéndose la presión atmosférica. Se recuperó el polímero y se analizó como en el ejemplo 1. Se encuentran los datos en la tabla 4.

ES 2 327 880 T3

TABLA 4

Polímeros de tereftalato de dimetilo, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-butanodiol e isosorbida				
Nº ejemplo	Polímero	Tg, °C	Tmp/Tm/AH	V.l., dl/g
Control	PBC(5)T	50	187/206/35	0,4
Ejemplo de control 10	PBC(5)TI(5)	48	No observado	0,23

Los siguientes ejemplos describen la polimerización de polímeros de 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo (NDC), etilenglicol (EG), isosorbida (Isos) y, opcionalmente, tereftalato de dimetilo (PEI(x)N(y)T), en la que (x) designa específicamente la cantidad de isosorbida esperada en el polímero si se consigue un 100% de incorporación, e (y) designa la cantidad de naftalenodicarboxilato esperada en el polímero si se consigue un 100% de incorporación. Por ejemplo, un PEI(10)N(45)T designa una polimerización en la que se espera una composición polimérica de 5% de DMT/40% de etilenglicol/10% de isosorbida/45% de naftalenodicarboxilato si toda la isosorbida cargada al reactor se incorpora al polímero.

Ejemplo 11

Se dotó de una columna Vigreux con camisa, cabeza de destilación, entrada de nitrógeno y eje agitador de tipo C de acero inoxidable a un matraz de vidrio de fondo redondo de paredes cilíndricas de 3 bocas de 4 l de volumen conectado a un motor agitador Cole Parmer Master Servodyne. Se cargó el matraz con 2442 g de 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo (NDC), 293 g de isosorbida (ISOS), 1285 g de etilenglicol, 0,98 g de acetato de manganeso (II), 0,67 g de acetato de cobalto (II) y 1,10 g de óxido de antimonio (III). Se purgaron el matraz y los contenidos con nitrógeno y se dispusieron en un baño de arena fluidificada. Se controló la temperatura del baño con un controlador programable de tiempo/temperatura. Se elevó después la temperatura de los contenidos del matraz de 25°C a 150°C durante un periodo de 60 minutos, después de 150 a 200°C durante 60 minutos, se mantuvo a 200°C durante 10 minutos, se elevó a 250°C durante un periodo de 80 minutos y después a 280°C durante 60 minutos, después a 305°C durante un periodo de 30 minutos y finalmente se mantuvo a 305°C durante 100 minutos. La transesterificación de los dioles reactantes con tereftalato de dimetilo empezó cuando la temperatura de reacción se aproximó a 180°C, y se recogieron 770 ml de destilado cuando la mezcla de reacción alcanzó los 206°C, y se recogieron 1140 ml cuando los reactantes alcanzaron los 285°C. Se añadió ácido polifosfórico (6,18 g de una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol que contiene 3,4% en peso de fósforo) cuando la reacción alcanzó los 250°C. Cuando la mezcla de reacción alcanzó los 285°C, se reemplazó el depósito de destilado por un depósito a vacío y se redujo la presión en el recipiente de reacción de atmosférica a 0,13 kPa durante un periodo de 30 minutos mientras se recogía destilado adicional. La reacción continuó elevando el peso molecular, a juzgar por el aumento del par motor registrado mediante el milivoltímetro del controlador Master Servodyne Stirrer. Después de 1 hora y 45 minutos a vacío, el par motor había aumentado 95 mV y se terminó la reacción dejando al matraz llenarse de nitrógeno, obteniéndose la presión atmosférica. Después de enfriar a temperatura ambiente, se rompió el matraz de vidrio y se retiró del polímero. Se cortó el polímero con una sierra de cinta y se molió en un molino Wiley. Se analizó la composición del polímero molido con RMN de protón, el peso molecular mediante la viscosidad inherente (IV) y la caracterización térmica por DSC, incluyendo la temperatura de transición vítrea (Tg), la temperatura de fusión (pico de endoterminia (Tmp) y la temperatura final de la endoterminia de fusión (Tm)) y el calor de fusión (ΔH). Se encuentran los datos del análisis de este polímero en la tabla 5.

Ejemplo 12

Se cargó un matraz de 2 l, equipado como se describe en el ejemplo 11, con 38,8 g de tereftalato de dimetilo (DMT), 928,1 g de 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo (NDC), 58,5 g de isosorbida (ISOS), 538,8 g de etilenglicol, 0,373 g de acetato de manganeso (II), 0,255 g de acetato de cobalto (II) y 0,417 g de óxido de antimonio (III). Cuando los reactantes alcanzaron los 263°C, se añadieron al recipiente de reacción 2,314 g de una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol que contiene 3,4% en peso de fósforo. Se recuperó el producto de reacción y se analizó como en el ejemplo 11. Se encuentran los datos para este polímero en la tabla 5.

Ejemplo 13

Se cargó un matraz de 2 l, equipado como se describe en el ejemplo 11, con 737,9 g de tereftalato de dimetilo (DMT), 48,8 g de 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo (NDC), 58,5 g de isosorbida (ISOS), 513,9 g de etilenglicol, 0,316 g de acetato de manganeso (II), 0,216 g de acetato de cobalto (II) y 0,353 g de óxido de antimonio (III). Cuando los reactantes alcanzaron los 258°C, se añadieron al recipiente de reacción 1,96 g de una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol que contiene 3,4% en peso de fósforo. Se recuperó el producto de reacción y se analizó como en el ejemplo 11. Se encuentran los datos para este polímero en la tabla 5.

ES 2 327 880 T3

TABLA 5

Polímeros de 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo, etilenglicol, isosorbida y opcionalmente tereftalato de dimetilo					Análisis de RMN del polímero				
Nº ejemplo	Polímero	Tg, °C	Tmp/Tm/ΔH, °C/°C/J por g	V.I., dl/g	ISOS	EG	DEG	NDC	DMT
Control	PEN	117	260/272/24	0,34	Consistente con el espectro de PEN				
11	PEI(10)N	121	No observado	0,25	6,5	37,2	5,6	50,6	0
Control	PEN(45)T	113	No observado	0,44	0	45,4	4,5	45,3	4,8
12	PEI(10)NA(45)T	121	No observado	0,38	1,9	42,5	4,6	48,2	2,8
13	PEI(10)N(5)T	84	218/229/1	NM	NM	NM	NM	NM	NM

Ejemplo 14

Se añaden los siguientes reactantes de polimerización a un matraz de polimerización de 4 l dotado de una columna Vigreux con camisa con enfriamiento con aire, un agitador mecánico y un condensador enfriado con agua: tereftalato de dimetilo (780,133 g), isosorbida (70,531 g) y etilenglicol (531,211g). Los reactantes están presentes en una relación molar de 1: 0,12: 2,13, respectivamente. Se carga también el catalizador, y consiste en acetato de Mn (II) tetrahidratado (0,296 g), acetato de Co (II) tetrahidratado (0,214 g) y óxido de Sb (III) (0,350 g). Esto corresponde a 85 ppm de manganeso (peso de metal como fracción del peso de tereftalato de dimetilo), 65 ppm de cobalto y 375 ppm de antimonio. Se purga el matraz con una corriente de nitrógeno mientras la temperatura se eleva a 150°C durante un periodo de 1 hora, usando un baño de arena fluidificada como medio de calentamiento. En este momento, se detiene la purga de nitrógeno y comienza el desprendimiento de metanol. Se recoge continuamente el metanol a medida que la reacción se calienta adicionalmente a 250°C durante el transcurso de aproximadamente 2 horas. Al observar cuando cae la temperatura en lo alto de la columna Vigreux, es posible determinar el final del desprendimiento de metanol, indicando la terminación de la primera etapa de la reacción, que es la transesterificación de dioles y tereftalato de dimetilo. En este punto, se añaden 82 ppm de fósforo en forma de una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol. En este caso, se usan 1,854 g de disolución, que tiene una concentración de 10,91 g de P por 100 g de disolución de ácido polifosfórico. Se continúa el calentamiento. Se calienta la reacción a 285°C durante un periodo de aproximadamente 2 horas. Se aplica entonces vacío. Como alternativa, el vacío puede aplicarse gradualmente después de añadir la disolución de ácido polifosfórico, lo que permite proceder más rápidamente al calentamiento a 285°C, y por tanto requiere menos tiempo (aproximadamente 12 horas). Durante este tiempo, se destila el etilenglicol y se forma un polímero de bajo peso molecular. Una vez la reacción alcanza los 285°C, se dispone a vacío si no se ha dispuesto ya a vacío. Se prefiere conseguir un vacío de menos de 0,133 kPa. Se calienta el polímero fundido a vacío a 285°C durante aproximadamente 2 horas, hasta que el polímero consigue suficiente viscosidad en estado fundido, determinada por un aumento del par motor del agitador. Cuando se consigue suficiente viscosidad, se detiene la polimerización y se retira el matraz del baño de arena.

Se extruye el polímero fundido y se granula, o se retira el polímero enfriado del matraz y se muele. Se coloca el polímero cortado, molido o granulado sobre una cubeta de aluminio en una estufa. Se calienta el polímero a 115°C bajo corriente de nitrógeno durante un periodo de 4 horas y después se mantiene a esa temperatura durante otras 6 horas. Esto permite cristalizar parcialmente las escamas de polímero. Después de este tratamiento, se dispone el polímero en una corriente de nitrógeno y se calienta de nuevo durante un periodo de 4 horas a 190-195°C, y se mantiene a esta temperatura elevada durante otras 12 horas. Esto efectúa una polimerización en estado sólido y permite aumentar significativamente el peso molecular, a juzgar por la viscosidad inherente (V.I.) de la disolución polimérica en ortoclorofenol. La V.I. en disolución del material aumenta de aproximadamente 0,5 dl/g a aproximadamente 0,7 dl/g durante la polimerización en estado sólido.

La composición de la unidad monomérica del polímero, determinada por RMN de protón, es de 3% de isosorbida, 46% de etilenglicol, 1% de dietilenglicol y 50% de ácido tereftálico, todo expresado en % en moles del polímero. Es destacable que la cantidad de isosorbida en el polímero sea de aproximadamente la mitad de la cantidad que se cargó, en comparación con la cantidad de ácido tereftálico. Se encontró isosorbida no reaccionada en los destilados, especialmente en el etilenglicol. La cantidad de isosorbida en el polímero mediante este proceso es por tanto muy de-

ES 2 327 880 T3

pendiente de la eficacia de la destilación u otro método de separación que se use en el proceso. Un experto en la técnica puede establecer fácilmente los detalles del proceso según las características del reactor, columnas de destilación y similares.

5 Ejemplo 15

Se añaden los siguientes monómeros a un reactor de 18,9 l: ácido tereftálico, 8.638,9 g; isosorbida, 911,9 g; y etilenglicol, 3.808,5 g. Los reactantes están presentes en una relación molar de 1: 0,12: 1,18, respectivamente. Se añaden los componentes catalizadores también en este momento, del modo siguiente: acetato de Co (II) tetrahidratado, 1,825 g y óxido de Sb (III); 3,103 g. Las cantidades de catalizador corresponden a 50 ppm de cobalto y 275 pp, de antimonio, expresados como el peso de metal en comparación con el peso de ácido tereftálico. Se equipa el reactor de polimerización con una columna de destilación fraccionada y un agitador. Se purga el reactor con nitrógeno y después se cierra a 344,75 kPa de presión de nitrógeno. Se eleva la temperatura a 265°C durante un periodo de aproximadamente 5 horas mientras se agitan los reactantes. La presión aumenta a 482,65 kPa durante este tiempo, a medida que tiene lugar la esterificación. Al final de este periodo de tiempo, se ventila de nuevo la presión a 344,75 kPa. Se destilan agua y etilenglicol del reactor. La temperatura se mantiene a 265°C. Al cabo de 1 hora, los contenidos del reactor son una mezcla fundida viscosa transparente.

Se ventila entonces el exceso de presión del reactor. Se bombea al reactor una disolución de etilenglicol y ácido polifosfórico (3,45% en peso de fósforo). Esto corresponde a aproximadamente 50 ppm de fósforo (peso de fósforo comparado con el peso de ácido tereftálico). Se dispone después el reactor a vacío, mientras el reactor se calienta a la temperatura de polimerización de 285°C. Se continúa la destilación de agua y diol en exceso. Se alcanza un vacío último de 0,133 kPa al cabo de 1 hora. La polimerización y destilación continúan durante 2-3 horas adicionales, en cuyo momento el par motor del agitador alcanza un nivel predeterminado. Se detiene la polimerización y se extruye el polímero fundido del reactor, se enfría y se corta.

Este polímero es casi idéntico al polímero fabricado en el ejemplo 14 antes de la polimerización en estado sólido. Tiene una viscosidad inherente de aproximadamente 0,5 dl/g. La composición monomérica del polímero, determinada mediante RMN de protón, es la siguiente: ácido tereftálico, 50%; isosorbida, 3%; etilenglicol, 46%; y dietilenglicol, 1%. Su viscosidad inherente aumenta adicionalmente desde aproximadamente 0,5 dl/g hasta aproximadamente 0,7 dl/g, usando el mismo procedimiento de polimerización en estado sólido que se usó en el ejemplo 14.

Ejemplo 16

Se disponen ácido tereftálico purificado (7,48 kg), isosorbida (3,55 kg) y etilenglicol (1,70 kg) en un reactor agitado de acero inoxidable precalentado a 70°C con purga de nitrógeno a presión atmosférica. El reactor está equipado con una columna de destilación empaquetada. La composición monomérica corresponde a una relación molar de ácido tereftálico: etilenglicol: isosorbida de 1:0,61:0,54. Se calentó el reactor a 285°C durante 3 horas y se mantuvo la mezcla de reacción a presión positiva de 344,5-413,7 kPa. Durante este tiempo, se recoge un destilado mayoritariamente de agua de la columna empaquetada. Después de que la temperatura de la mezcla fundida alcance al menos los 275°C y se consuma esencialmente el ácido tereftálico, como se determina por un aclaramiento de la mezcla de reacción, se libera la presión y se añade el catalizador óxido de germanio (IV) (3,77 g) en forma de una disolución 0,10 N en etilenglicol. Se agita la mezcla de reacción durante 20 minutos adicionales. Se reduce la presión del reactor a 0,13-0,26 kPa durante un periodo de 1 hora y se recoge una fracción de destilación adicional. Después de ello, se extruye el producto de reacción, una resina viscosa, en un baño de agua, se corta en gránulos y se seca en estufa. La resina tiene una temperatura de transición vítrea de 116°C y una viscosidad inherente de 0,43 dl/g (medida a 25°C en una disolución de 1% (p/v) de ortoclorofenol). La composición monomérica del polímero, medida por RMN de protón, es de 49,5% de tereftalato, 30,3% de residuo de etilenglicol, 2,0% de residuo de dietilenglicol y 18,2% de residuo de isosorbida, expresada en % en moles del polímero.

50 Ejemplo 17

Se disponen tereftalato de dimetilo (10,68 kg), isosorbida (5,79 kg), etilenglicol (4,88 kg), acetato de manganeso (II) (4,76 g) en un reactor agitado de acero inoxidable con purga de nitrógeno a presión atmosférica. El reactor está equipado con una columna de destilación empaquetada. La composición monomérica corresponde a una relación molar de ácido tereftálico: etilenglicol: isosorbida de 1:1,43:0,72. Se calienta el reactor a 230°C durante 3 horas, a 240°C durante la siguiente hora y a 265°C durante la siguiente hora. Durante este tiempo, se recoge un destilado que es mayoritariamente metanol de la columna empaquetada. Después de que la temperatura alcance los 284°C, se añade ácido polifosfórico al reactor. La cantidad de ácido polifosfórico es equivalente a 402 mg de fósforo. Se añade el catalizador óxido de germanio (IV), (4,66 g), en forma de disolución 0,10 N en etilenglicol. Se reduce entonces la presión en el interior del reactor a 0,13 kPa durante un periodo de 2 horas. Se mantiene la mezcla de reacción a vacío durante 3 horas más y se recoge una fracción de destilación adicional mientras la temperatura se eleva a 285°C. Después de ello, se extruye el producto de reacción, una resina viscosa, en un baño de agua, se corta en gránulos y se seca en estufa. La resina tiene una temperatura de transición vítrea de 106°C y una viscosidad inherente de 0,43 dl/g (medida a 25°C en una disolución de 1% (p/v) de ortoclorofenol). La composición monomérica del polímero se mide por RMN de protón como 50,1% de tereftalato, 33,5% de residuo de etilenglicol, 2,6% de residuo de dietilenglicol y 12,9% de residuo de isosorbida, expresada en % en moles del polímero.

ES 2 327 880 T3

Ejemplo 18

Se añaden los siguientes monómeros y aditivos a un reactor de 18,9 l, construido con acero inoxidable 316, que está equipado con una columna de reflujo, empaquetado con anillos Pall 316 y un condensador de agua enfriada: tereftalato de dimetilo, 11,65 kg; isosorbida, 4,384 kg; etilenglicol, 3,724 kg; acetato de manganeso (II), 7,02 g; óxido de antimonio, 4,18 g; y 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, 125 ml. Se dispone una purga de nitrógeno en el reactor y se calientan los contenidos a 250°C durante 180 minutos, después a 275°C durante los siguientes 60 minutos. Durante el calentamiento, se recoge un destilado que consiste mayoritariamente en metanol. Cuando la mezcla de reacción alcanza los 270°C, se añade ácido polifosfórico en una cantidad equivalente a 25,4 mg de fósforo. Después de alcanzar los 275°C, se reduce la presión en el interior del reactor a 0,13-0,27 kPa durante un periodo de 240 minutos. Se mantiene la mezcla de reacción a esta presión durante 240 minutos y se recoge una fracción destilada adicional mientras la temperatura se eleva a 285°C. Cuando la viscosidad de la mezcla fundida alcanzó un nivel predeterminado, medido mediante el par motor necesario para mantener una velocidad de agitador constante de 50 rpm, se rellena el reactor con nitrógeno a una presión de 413,7 kPa y se extruye el polímero a través de un troquel de 0,32 cm de diámetro a una pila de agua. Se corta la hebra polimérica en gránulos y se secan en una estufa a 100°C durante 10 horas. Se encuentra que el polímero tiene una transición vítrea de 117°C cuando se mide a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto. La viscosidad inherente, medida en o-clorofenol a 25°C, es de 0,41 dl/g. La composición polimérica, determinada mediante espectrometría RMN de protón, es de 50,6% de restos de ácido tereftálico, 17,6% de restos de isosorbida, 29,9% de restos de etilenglicol y 1,9% de restos de dietilenglicol.

Ejemplo 19

Se añaden los siguientes reactantes de polimerización a un reactor de polimerización de Hastalloy B de 189,3 l de capacidad máxima dotado de una columna de reflujo de 15,24 cm de radio de Hastalloy B enfriada con agua empaquetado con anillos de acero inoxidable, un agitador de hélice de acero inoxidable, un condensador enfriado por agua y desviación: tereftalato de dimetilo (78,02 kg), isosorbida (15,42 kg) y etilenglicol (49,90 kg), que corresponde a una relación molar de 1: 0,26: 2,00. Se carga también el catalizador, y consiste en acetato de Mn (II) tetrahidratado (29,57 g), acetato de Co (II) tetrahidratado (21,43 g) y óxido de Sb (III) (35,02 g). Esto corresponde a 85 ppm de manganeso (peso de metal como fracción del peso de tereftalato de dimetilo), 90 ppm de cobalto y 375 ppm de antimonio. Se purga el reactor agitado (50 rpm) con una corriente de nitrógeno mientras la temperatura se eleva a 250°C durante un periodo de 4 horas. El reactor tiene camisa y usa un sistema de bucle de aceite caliente de temperatura controlada como medio de calentamiento. Se recoge continuamente metanol a medida que la reacción se calienta aproximadamente por encima de 150°C. Al observar cuando cae la temperatura en lo alto de la columna de reflujo empaquetada, es posible determinar el final del desprendimiento de metanol, indicando la terminación de la primera etapa de la reacción, que es la transesterificación de dioles y tereftalato de dimetilo. En este punto, se añaden 77 ppm de fósforo en forma de una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol. En este caso, se usan 153 ml de disolución, que tiene una concentración de 10,91 g de P por 100 g de disolución de ácido polifosfórico. También en este momento, se detiene la purga de nitrógeno. Se continúa el calentamiento. Se calienta la reacción a 285°C durante un periodo de aproximadamente 2 horas. Se aplica entonces gradualmente el vacío usando una bomba de vacío Multi-vane con soplador de 14,7 kW. La consecución de vacío total, preferiblemente menor de 0,133 kPa, lleva aproximadamente 1 hora. Durante este tiempo, se destila el etilenglicol y se forma un polímero de bajo peso molecular. Se calienta el polímero fundido a vacío a 285°C durante aproximadamente 2 horas, hasta que el polímero consigue suficiente viscosidad en estado fundido, determinada por un aumento del par motor del agitador. Cuando se consigue suficiente viscosidad, se detiene la polimerización y se vacía el reactor a través de un troquel calentado en el fondo. El polímero fundido surge en forma de hebra que, cuando se enfría mediante inmersión en una pila de agua fría, puede cortarse en gránulos. Se secan los gránulos poliméricos durante una noche en un tambor giratorio calentado a 120°C.

Se retira el polímero enfriado del matraz y se muele. La viscosidad inherente en disolución (V.I.) del material es de 0,64 dl/g.

La composición de la unidad monomérica del polímero, determinada por RMN de protón, es de 6% de isosorbida, 42% de etilenglicol, 2% de dietilenglicol y 50% de ácido tereftálico, todo expresado en % en moles del polímero. Es destacable que la cantidad de isosorbida en el polímero sea de aproximadamente la mitad de la cantidad que se carga, en comparación con la cantidad de ácido tereftálico. Se encuentra isosorbida no reaccionada en los destilados, especialmente en el etilenglicol. La cantidad de isosorbida en el polímero mediante este proceso es por tanto muy dependiente de la eficacia de la destilación u otro método de separación que se use en el proceso. Un experto en la técnica puede establecer fácilmente los detalles del proceso según las características del reactor, columnas de destilación y similares.

Ejemplo 20

Se prepara el segundo ejemplo de modo similar al ejemplo 19, excepto porque se usa un reactor más pequeño (18,9 l de capacidad máxima). Se cambian también las relaciones equivalentes de reactivo para preparar un polímero con un mayor contenido de isosorbida. Por tanto, se cargan al reactor tereftalato de dimetilo (10.680 g), isosorbida (5.787g) y etilenglicol (4.881 g), que corresponden a una relación molar de 1:0,72:1,43 de forma similar a anteriormente, junto con el catalizador consistente en acetato de Mn (II) tetrahidratado (4,76 g) y óxido de Ge (IV) (4,66 g). Esto corresponde a 100 ppm de manganeso (peso de metal como fracción del peso de tereftalato de dimetilo) y 300 ppm

ES 2 327 880 T3

de germanio. Se añade óxido de germanio en forma de una disolución en etilenglicol (GeO_2 0,100 N en etilenglicol). Se añade una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol de modo similar a anteriormente, en este caso se usan 9,6 ml, que tiene una concentración de 3,45 g de P por 100 ml de disolución de ácido polifosfórico. La polimerización procedió de forma similar a anteriormente, sin embargo, la resina acabada resultante no conseguía la misma viscosidad inherente en el tiempo dado. En este caso, se observa una V.I. en disolución de 0,42 dl/g. Se observó también que la composición de la unidad monomérica del polímero, determinada por RMN de protón, es de 13% de isosorbida, 34% de etilenglicol, 3% de dietilenglicol y 50% de ácido tereftálico, todo expresado en % en moles del polímero. La extensión de la incorporación de isosorbida es algo menor en este caso que la observada anteriormente, pero refleja la eficacia de los diferentes reactores en lugar del polímero fabricado.

Ejemplo 21

Se prepara este ejemplo de modo similar al ejemplo 14, excepto porque se usa un reactor mayor (378,5 l) equipado con un agitador de tipo ancla de acero inoxidable. Los monómeros cargados son tales que el contenido de isosorbida en el polímero acabado sería 1% en moles, suponiendo que parte de la isosorbida de entrada se eliminara por destilación durante la polimerización. Como tales, se usan tereftalato de dimetilo (197 kg), isosorbida (5,12 kg) y etilenglicol (135 kg) junto con los catalizadores: acetato de Mn (II) tetrahidratado (72,1 g), acetato de Co (II) tetrahidratado (54,1 g) y óxido de Sb (III) (88,5 g). Esto corresponde a 82 ppm de manganeso, 65 ppm de Co y 375 ppm de Sb, calculado usando la misma base que en el ejemplo 14. Se lleva a cabo el proceso de transesterificación de modo análogo al ejemplo 14. Se añade una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol de tal modo que se usen 80 ppm de P para secuestrar los metales de transición después de la etapa de transesterificación y antes de la policondensación como se exhibe en el ejemplo 14. La policondensación es también similar al ejemplo anterior. Se extruye el polímero y se granula dando una resina transparente incolora.

Se carga el polímero granulado en un secador de tambor y se calienta a 115°C en corriente de nitrógeno durante un periodo de 4 horas, y se mantiene después a esa temperatura durante otras 6 horas. Esto permite cristalizar parcialmente al polímero. Después de este tratamiento, se aplica un vacío al secador de tambor consiguiendo por último un vacío menor de 0,13 kPa. Se continúa el calentamiento y se alcanza un máximo de 213°C . Se mantiene entonces a esta temperatura elevada durante un total de aproximadamente 15 horas. Esto efectúa una polimerización en estado sólido y permite aumentar significativamente el peso molecular, a juzgar por la viscosidad inherente (V.I.) de la disolución polimérica en orto-clorofenol. La V.I. en disolución del material aumenta de aproximadamente 0,5 dl/g a aproximadamente 0,7 dl/g durante la polimerización en estado sólido.

Ejemplo 22

Se prepara este polímero de modo similar que para el ejemplo 21, excepto porque se cambiaron las cantidades de dioles para dar como resultado una resina con un contenido de isosorbida algo aumentado. Por tanto, las únicas alteraciones son en la cantidad de isosorbida cargada, 17,8 kg, y la cantidad de catalizador de acetato de Mn (II) tetrahidratado usado, 79,2 g correspondientes a 90 ppm de Mn (II), calculado con la misma base que en el ejemplo anterior. Se repiten transesterificación y policondensación como se describe en el ejemplo 21. También se granula el polímero acabado, se cristaliza y se polimeriza en estado sólido de forma idéntica al ejemplo anterior. Esto da como resultado un polímero con aproximadamente 3% en moles de contenido de isosorbida.

Ejemplo 23

Este ejemplo describe una mezcla de polímeros que contienen isosorbida con agentes de nucleación y fibra de vidrio. El fin de los agentes de nucleación es aumentar la cristalinidad y mejorar así la resistencia térmica (temperatura de deflexión térmica) de las mezclas. Se mezcla el polímero de los ejemplos 19, 20 y 22 junto con el agente de nucleación bicarbonato de sodio (Aldrich) y fibra de vidrio de tipo OCF 183 (PPG, Pittsburgh, PA) usando el extrusor de marca Leistritz (modelo MC 1866/GL, Leistritz AG). Se moldean después por inyección las mezclas en piezas de ensayo usando la maquinaria de moldeo Arburg como se describe en el ejemplo 18. Se tratan térmicamente las piezas moldeadas (ejemplos 23a-c) en una estufa a 130°C durante 30 minutos. Se resumen a continuación las composiciones y resultados.

ES 2 327 880 T3

TABLA 6

Método de ensayo ASTM	Composición (% en peso)	Ejemplo 23a	Ejemplo 23b	Ejemplo 23c	Ejemplo 23d	Ejemplo 23e
	PEIT-3	70	0	0	70	0
	PEIT-6	0	70	0	0	70
	PEIT-13	0	0	70	0	0
	OCF-183	29,6	29,6	29,6	30	30
	bicarbonato de sodio	0,4	0,4	0,4	0	0
D638	módulo de tracción (Mpsi)	1,19	1,26	1,26	1,28	ND
D638	elongación de tracción a la rotura (%)	1,94	1,85	1,29	2,55	ND
D638	resistencia a la tracción a la rotura (Ksi)	15,6	16,9	12,8	16,6	ND
D256	Izod entallado (pie-libra) a 20°C	0,82	1,19	2,17	1,33	1,93
D3763	carga de impacto multiaxial (lb) a carga máxima (20°C)	296	305	287	236	265
D3763	carga de impacto multiaxial (lb) a carga máxima (-20°C)	314	302	294	ND	ND
D3763	carga de impacto multiaxial (lb) a carga máxima (-40°C)	315	321	287	ND	ND
D648	HDT(°C) a 264 psi	136	147	106	81	88

Ha de entenderse que las realizaciones anteriormente descritas son sólo ilustrativas y que pueden ocurrírsele a un experto en la técnica modificaciones en toda su extensión. En consecuencia, esta invención no ha de considerarse como limitada a las realizaciones dadas a conocer en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un polímero de poliéster que comprende:

5 (1) combinar en un reactor uno o más monómeros que comprenden un resto de diácido; un monómero que comprende un resto de isosorbida y uno o más monómeros que comprenden otro resto de diol; con un catalizador de condensación adecuado para la condensación de diácidos y dioles; y

10 (2) calentar dichos monómeros y dicho catalizador a una temperatura suficiente para polimerizar dichos monómeros en un polímero de poliéster que tiene al menos dichos restos de diácido, dichos restos de isosorbida y dichos otros restos de diol;

15 en el que dicho calentamiento se continúa durante un tiempo suficiente para proporcionar un poliéster isotrópico que tiene una viscosidad inherente de al menos 0,15 dl/g cuando se mide en forma de una disolución al 1% (peso/volumen) de dicho poliéster en o-clorofenol a una temperatura de 25°C y restos de isosorbida en una cantidad de 1% en moles a 20% en moles, y con la condición de que cuando dicho uno o más monómeros que comprenden un resto de diácido es ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo, dicho uno o más monómeros que comprenden otro resto de diol no son etilenglicol o son etilenglicol y un diol diferente.

20 2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho resto de diácido es un resto de diácido aromático o alicíclico.

3. El método según la reivindicación 1, en el que dicho otro resto de diol es un resto de diol alifático o alicíclico.

25 4. El método según la reivindicación 1, en el que dicho proceso incluye además la agitación de dichos monómeros durante dicho calentamiento y la retirada simultánea de los subproductos mediante destilación y/o evaporación.

5. El método según la reivindicación 1, en el que se retiran agua y monómero no reaccionado mientras dichos monómeros polimerizan.

30 6. El método según la reivindicación 1, en el que se retiran metanol y monómero no reaccionado mientras dichos monómeros polimerizan.

35 7. El método según la reivindicación 1, en el que dicho proceso comprende además añadir un aditivo a dicho proceso para ayudar a retener los componentes volátiles.

8. El método según la reivindicación 7, en el que dicho aditivo es tetrahidronaftaleno.

40 9. El método según la reivindicación 1, en el que dicho uno o más monómeros que comprenden otro resto de diol se seleccionan del grupo consistente en alquilenglicoles alifáticos y glicoles alifáticos ramificados que tienen 2-12 átomos de carbono y que tienen la fórmula empírica HO-C_nH_{2n}-OH, en la que n es un número entero de 2-12; cis y trans-1,4-ciclohexanodimetanol y mezclas de los mismos; trietilenglicol; 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano; 1,1-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]ciclohexano; 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno; 1,4:3,6-dianhidromanitol; 1,4:3,6-dianhidroeritrol; y 1,4-anhidroeritrol.

45 10. El método según la reivindicación 1, en el que dicho uno o más monómeros que comprenden un resto de diácido se seleccionan del grupo consistente en ácido isoftálico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido 2,5-tiofenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico y ácido 4,4'-bibenzoico.

50 11. El método según la reivindicación 1, en el que dichos monómeros se incluyen en cantidades tales que dichos restos de diácido están presentes en una cantidad de 50% en moles de dicho poliéster, y dichos restos de diol están presentes en una cantidad de 10% en moles a 49,75% en moles de dicho poliéster.

55 12. El método según la reivindicación 1, que comprende además aumentar el peso molecular de dicho poliéster mediante polimerización en estado sólido.

13. El método según la reivindicación 12, en el que dicha polimerización en estado sólido comprende:

60 a) cristalizar dicho poliéster calentando dicho poliéster a una temperatura en el intervalo de 115°C a 140°C o tratar dicho poliéster con un disolvente que reduzca la temperatura de transición vítrea permitiendo la cristalización; y

b) calentar dicho poliéster a vacío o en una corriente de gas inerte a una temperatura elevada por encima de 110°C pero por debajo de la temperatura de fusión de dicho copoliéster, proporcionando un copoliéster que tiene una viscosidad inherente aumentada.

65 14. El método según la reivindicación 13, en el que dicha etapa de calentamiento (b) se lleva a cabo a una temperatura de 195 a 198°C durante 10 horas.

ES 2 327 880 T3

15. El método según la reivindicación 13, en el que dicha viscosidad inherente aumenta al menos a 0,65 dl/g.
16. El método según la reivindicación 13, en el que dicho poliéster comprende de 0,25% en moles a 10% en moles de restos de isosorbida.
- 5 17. Un poliéster isotrópico que comprende restos de diácido y restos de isosorbida en una cantidad de 1% en moles a 20% en moles y uno o más de otros restos de diol, en el que dicho poliéster tiene una viscosidad inherente de al menos 0,15 dl/g cuando se mide en forma de una disolución al 1% (peso/volumen) de dicho poliéster en p-clorofenol a una temperatura de 25°C, y con la condición de que cuando dichos restos de diácido derivan de tereftaloílo, dicho
- 10 uno o más de otros restos de diol no derivan de etilenglicol o derivan de etilenglicol y otro diol.
18. El poliéster isotrópico según la reivindicación 17, en el que dicha viscosidad inherente es de al menos 0,35 dl/g.
- 15 19. El poliéster isotrópico según la reivindicación 18, en el que dicha viscosidad inherente es de al menos 0,5 dl/g.
20. El poliéster isotrópico según la reivindicación 19, en el que dicha viscosidad inherente es de al menos 0,65 dl/g.
- 20 21. El poliéster isotrópico según la reivindicación 17, en el que dichos otros restos de diol están presentes en una cantidad de 10% en moles a 49,75% en moles del poliéster, y dichos restos de isosorbida están presentes en una cantidad de 0,25% en moles a 40% en moles del poliéster.
22. El poliéster isotrópico según la reivindicación 17, en el que dichos uno o más de otros restos de diol derivan de
- 25 alquilenglicoles alifáticos o glicoles alifáticos ramificados que tienen 2-12 átomos de carbono y que tienen la fórmula empírica HO-C_nH_{2n}-OH, en la que n es un número entero de 2-12; cis o trans-1,4-ciclohexanodimetanol o mezclas de los mismos; trietilenglicol; 2,2-bis[4-(2-hidroxi)fenil]propano; 1,1-bis[4-(2-hidroxi)fenil]ciclohexano; 9,9-bis[-(2-hidroxi)fenil]fluoreno; 1,4:3,6-dianhidromanitol; 1,4:3,6-dianhidroditol; o 1,4-anhidroeritritol.
- 30 23. El poliéster isotrópico según la reivindicación 17, en el que dichos uno o más restos de diácido derivan de ácido isoftálico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, o ácido 4,4'-bibenzoico.
- 35 24. El poliéster isotrópico según la reivindicación 17, en el que dichos restos de diácido están presentes en una cantidad de 50% en moles de dicho poliéster, estando presentes dichos otros restos de diol en una cantidad de 10% en moles a 49,75% en moles de dicho poliéster, y estando presentes dichos restos de isosorbida en una cantidad de 0,25% en moles a 40% en moles de dicho poliéster.
- 40 25. El poliéster isotrópico según la reivindicación 21, en el que dichos otros restos de diol derivan de cis-1,4-ciclohexanodimetanol, trans-1,4-ciclohexanodimetanol o mezclas de los mismos.
- 45 26. El poliéster isotrópico según la reivindicación 17, en el que dichos restos de diácido derivan de 2,6-naftalendioílo, tereftaloílo, isoftaloílo o 4,4'-bibenzoílo.
27. El poliéster isotrópico según la reivindicación 26, en el que dicho poliéster es 2,6-naftalenodicarboxilato de polietileno, polibutileno o polipropileno que contiene restos de isosorbida.
- 50 28. El poliéster isotrópico según la reivindicación 26, en el que dicho poliéster es tereftalato de polietileno, polibutileno o polipropileno que contiene restos de isosorbida.
29. El poliéster isotrópico según la reivindicación 26, en el que dicho poliéster es isoftalato de polietileno, polibutileno o polipropileno que contiene restos de isosorbida.
- 55 30. El poliéster isotrópico según la reivindicación 26, en el que dicho poliéster es 4,4'-bibenzoato de polietileno, polibutileno o polipropileno que contiene restos de isosorbida.
31. El poliéster isotrópico según la reivindicación 26, en el que dicho resto de diol deriva de etilenglicol; 1,4-butilenglicol; 1,3-propilenglicol o 1,4-ciclohexanodimetanol.
- 60 32. Una película o lámina fabricada con la composición definida por la reivindicación 17.
33. Una botella de bebida fabricada con la composición definida por la reivindicación 17.
34. Una fibra fabricada con la composición definida en la reivindicación 17.
- 65 35. Un artículo óptico fabricado con la composición definida en la reivindicación 17.
36. El artículo óptico de la reivindicación 35, en el que dicho artículo óptico es un disco compacto, disco versátil digital o un sustrato para disco compacto o disco versátil digital.