



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 118**

51 Int. Cl.:

B32B 7/02 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99917313 .1**

86 Fecha de presentación : **16.04.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **1085976**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2001**

54

Título: **Láminas formadas a partir de poliésteres que incluyen isosorbida.**

30

Prioridad: **23.04.1998 US 64862**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2007

73

Titular/es:
E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19808, US

72

Inventor/es: **Khanarian, Garo;**
Charbonneau, Larry, F.;
Witteler, Helmut, B.;
Johnson, Robert, E.;
Lee, Russell, G.;
Sandor, Robert, B. y
Nelson, Gregory, V.

74

Agente: **Torner Lasalle, Nuria**

ES 2 280 118 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

Láminas formadas a partir de poliésteres que incluyen isosorbida.

5 **Campo de la descripción**

Esta descripción se refiere a una lámina formada a partir de un poliéster, a métodos de fabricación del poliéster y a artículos fabricados a partir de la lámina. Más específicamente, esta descripción se refiere a láminas fabricadas a partir de un poliéster que tiene un resto de isosorbida, un resto de tereftaloílo, un resto de dietilenglicol y un resto de etilenglicol, a métodos de fabricación de las mismas, y artículos fabricados a partir de las mismas.

Antecedentes de la descripción

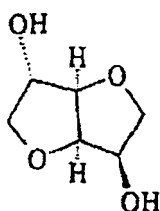
Las láminas poliméricas tienen una variedad de usos, tales como en artículos de señalización, vidriados, de termoconformación, dispositivos visualizadores y sustratos de visualización, por ejemplo. Para muchos de estos usos, la resistencia al calor de la lámina es un factor importante. Por tanto, se desean un punto de fusión y una temperatura de transición vítrea (T_g) superiores para proporcionar mejor resistencia al calor y mayor estabilidad. Además, se desea que las láminas tengan resistencia al rayado y a la luz ultravioleta (UV), buena resistencia a la tracción, alta claridad óptica y buena resistencia al impacto, particularmente a bajas temperaturas.

Varias composiciones poliméricas se han utilizado en un intento de satisfacer todos los criterios anteriores. En particular, el poli(tereftalato de etileno) (PET) se ha utilizado para formar láminas de bajo coste durante muchos años. Sin embargo, estas láminas de PET tienen escasa resistencia al impacto a bajas temperaturas, una baja temperatura de transición vítrea (T_g) y una alta velocidad de cristalización. Por tanto, las láminas PET no pueden utilizarse a bajas temperaturas debido al peligro de rotura y no pueden utilizarse a altas temperaturas debido a que el polímero cristaliza, disminuyendo así la claridad óptica.

Las láminas de policarbonato pueden utilizarse en aplicaciones en las que se necesita una resistencia al impacto a bajas temperaturas, o una alta temperatura de servicio. Con respecto a esto, las láminas de policarbonato tienen altas resistencias al impacto a bajas temperaturas así como una alta T_g que permiten que se utilicen en aplicaciones a altas temperaturas. Sin embargo, el policarbonato tiene escasa resistencia a los disolventes, limitando así su uso en ciertas aplicaciones, y es propenso al agrietamiento inducido por esfuerzo. También las láminas de policarbonato proporcionan una resistencia al impacto superior a la necesaria para ciertas aplicaciones, haciéndolas costosas e ineficaces para su uso.

Por tanto, existe una necesidad de un material de lámina que ofrezca (1) alta resistencia al impacto a bajas temperaturas, (2) una temperatura de servicio superior, (3) buena resistencia a los disolventes y (4) una baja velocidad de cristalización.

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



La isosorbida se ha incorporado como un monómero en poliésteres que también incluyen restos de tereftaloílo. Véase, por ejemplo, R. Storbeck *et al.*, Makromol. Chem., Vol. 194, págs. 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 escasa reactividad y son sensibles a las reacciones catalizadas por ácido. Véase, por ejemplo, D. Braun *et al.*, J. Prakt. Chem., Vol. 334, págs. 298-310 (1992). Como resultado de la escasa reactividad, se espera que los poliésteres fabricados con monómero de isosorbida y ésteres del ácido tereftálico tengan un peso molecular relativamente bajo. Ballauff *et al.*, Polyesters (Derived from Renewable Sources), Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 8, pág. 5892 (1996).

Los copolímeros que contienen restos de isosorbida, restos de etilenglicol, y restos de tereftaloílo sólo se han notificado pocas veces. Un copolímero que contiene estos tres restos, en el que la razón molar de etilenglicol con respecto a isosorbida era aproximadamente de 90:10, se notificó en la solicitud de patente alemana publicada número

ES 2 280 118 T3

1.263.981 (1968). El polímero se utilizó como un componente minoritario (aproximadamente el 10%) de una mezcla con polipropileno para mejorar la capacidad colorante de la fibra de polipropileno. Se hizo mediante la 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 que tuviera un peso molecular alto.

Los copolímeros de estos mismos tres monómeros se describieron de nuevo recientemente, donde 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. Las muestras de polímeros se prepararon haciendo reaccionar dicloruro de tereftaloilo en disolución con los monómeros de diol. Este método dio un copolímero con un peso molecular que es aparentemente superior al 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 prepararon mediante la polimerización en disolución y estaban por tanto libre de restos de dietilenglicol como un producto de polimerización. Véase R. Storbeck, Dissertation, Universität Karlsruhe (1994); R. Storbeck, *et al.*, J. Appl. Polymer Science, Vol. 59, págs. 1199-1202 (1996).

La patente de los EE.UU. 4.418.174 describe un procedimiento para la preparación de poliésteres útiles como materiales de partida en la producción de lacas de secado mediante estufa acuosas. Los poliésteres se preparan con un alcohol y un ácido. Uno de los muchos alcoholes preferidos es dianhidrosorbitol. Sin embargo, el peso molecular promedio de los poliésteres es de desde 1.000 hasta 10.000 y realmente no se fabricó un poliéster que contenía un resto de dianhidrosorbitol.

La patente de los EE.UU. 5.179.143 describe un procedimiento para la preparación de materiales moldeados por compresión. También, descritos en el presente documento están los poliésteres que contienen hidroxilo. Estos poliésteres que contienen hidroxilo se enumeran para incluir alcoholes polihidroxilados, que incluyen 1,4:3,6-dianhidrosorbitol. De nuevo, sin embargo, los pesos moleculares más altos notificados son relativamente bajos, es decir de 400 a 10.000, y no se fabricó realmente un poliéster que contenía el resto de 1,4:3,6-dianhidrosorbitol.

Las solicitudes P.C.T. publicadas WO 97/147739 y WO 96/25449 describen poliésteres cristalinos líquidos nemáticos y colestéricos que incluyen restos de isosorbida como unidades monoméricas. Tales poliésteres tienen pesos moleculares relativamente bajos y no son isotrópicos.

Sumario de la descripción

Al contrario de las enseñanzas y expectativas que se han publicado en la técnica anterior, se sintetizan fácilmente copoliésteres cristalinos no líquidos o amorfos y semicristalinos, es decir isotrópicos, que contienen restos de tereftaloilo, restos de etilenglicol, restos de isosorbida y restos de dietilenglicol, con pesos moleculares que son adecuados para preparar productos fabricados, tales como láminas, a nivel industrial.

Las condiciones del procedimiento para producir la lámina de poliéster, particularmente las cantidades de los monómeros utilizados en el poliéster, se seleccionan de manera deseable de modo que el producto polimérico final utilizado para la fabricación de la lámina contiene las cantidades deseadas de las diversas unidades monoméricas, preferiblemente con cantidades equimolares de unidades monoméricas derivadas de un diol y diácido. Debido a la volatilidad de algunos de los monómeros, incluyendo la isosorbida, y dependiendo del método de fabricación del poliéster, se incluyen de manera deseable algunos de los monómeros en exceso al comienzo de la reacción de polimerización y se eliminan a medida que avanza la reacción. Esto es particularmente cierto para etilenglicol e isosorbida.

El poliéster puede formarse mediante cualquier método conocido en la técnica. Preferiblemente, sin embargo, el poliéster se forma mediante la polimerización en disolventes o en estado fundido. La selección del método puede determinarse por la cantidad deseada de dietilenglicol en el producto final.

En una realización preferida, el número de restos de tereftaloilo en el polímero está en el intervalo de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 50% en moles (% en moles del polímero total). El polímero también puede incluir cantidades de uno o más de otros restos de diácido aromático tales como por ejemplo, aquellos derivados del ácido isoftálico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido 2,5-tiofenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, y ácido 4,4'-dibenzoico, en niveles combinados de hasta el 25% en moles (% en moles del polímero total).

En una realización preferida, las unidades monoméricas de etilenglicol están presentes en cantidades de aproximadamente el 5% en moles a aproximadamente el 49,75% en moles. También puede contener el polímero restos de dietilenglicol. Dependiendo del método de fabricación, la cantidad de restos de dietilenglicol está en el intervalo de < 25% en moles.

En una realización preferida, la isosorbida está presente en el polímero en cantidades en el intervalo de aproximadamente el 0,25% en moles a aproximadamente el 40% en moles. También pueden incluirse una o más de otras unidades monoméricas de diol en cantidades de hasta un total de aproximadamente el 45% en moles.

El poliéster tiene una viscosidad inherente, que es un indicador del peso molecular, de al menos aproximadamente 0,35 dl/g, medido en una disolución al 1% (peso/volumen) del polímero en o-clorofenol a una temperatura de 25°C.

ES 2 280 118 T3

Se desea una viscosidad inherente superior, tal como de al menos aproximadamente 0,40 dl/g, preferiblemente de al menos aproximadamente 0,50 dl/g para la formación óptima de la lámina. Un procesamiento adicional del poliéster puede conseguir viscosidades inherentes incluso superiores, tales como de aproximadamente 1,0 dl/g.

5 Las láminas de poliéster de la presente invención están fabricadas mediante cualquier método conocido en la técnica y son adecuadas para su uso en una variedad de aplicaciones, tales como vidriados, señales, dispositivos visualizadores y sustratos de visualización. Las láminas demuestran buena resistencia al impacto a bajas temperaturas, una alta T_g que da como resultado una temperatura de servicio máxima aumentada y una cristalinidad disminuida, proporcionando así una claridad óptica superior.

10 Además, la presente invención se refiere a un método de fabricación de un artículo de poliéster mediante la termoconformación de la lámina de poliéster descrita anteriormente.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la descripción

15 A continuación, se describen en detalle la lámina polimérica de poliéster isotrópico y un método de fabricación de la misma. En particular, se describe un método de fabricación del poliéster que comprende restos de tereftaloilo, restos de etilenglicol y restos de isosorbida, así como el procedimiento de formación de láminas a partir de tal polímero.

20 En una realización preferida, las unidades monoméricas de etilenglicol están presentes en el polímero en cantidades de aproximadamente el 33% en moles a aproximadamente el 49,9% en moles, preferiblemente del 37% en moles a aproximadamente el 45% en moles, aunque pueden incluirse cantidades superiores según sea necesario para conseguir los resultados deseados. También contiene la composición polimérica unidades monoméricas de dietilenglicol. Dependiendo del método de fabricación, la cantidad de unidades monoméricas de dietilenglicol es < 5,0% en moles., preferiblemente del 0,25% en moles a aproximadamente el 5,0% en moles, aunque pueden incluirse cantidades superiores según sea necesario para conseguir los resultados deseados. El dietilenglicol puede producirse como un subproducto del procedimiento de polimerización, o puede añadirse directamente a la composición para ayudar a regular de manera precisa la cantidad de unidades monoméricas de dietilenglicol que están en el polímero.

30 En realizaciones preferidas, los restos de isosorbida están presentes en el polímero en cantidades en el intervalo de desde aproximadamente el 0,25% en moles hasta aproximadamente el 30% en moles, preferiblemente de aproximadamente el 0,25% en moles a aproximadamente el 20% en moles, más preferiblemente de aproximadamente el 0,25% en moles a aproximadamente el 12,0% en moles, y lo más preferiblemente de desde aproximadamente el 1,0% en moles hasta aproximadamente el 6,0% en moles, aunque pueden incluirse cantidades superiores según sea necesario para conseguir los resultados deseados. Opcionalmente pueden incluirse una o más de otras unidades monoméricas de diol en cantidades de hasta un total de aproximadamente el 2,0% en moles, pero preferiblemente inferior al 1,0% en moles. Sin embargo la cantidad de otros dioles incluidos puede ser superior según sea necesario para conseguir los resultados deseados. Ejemplos de las otras unidades de diol opcionales incluyen alquilenglicoles alifáticos que tienen desde 3-12 átomos de carbono y tienen la fórmula empírica $HO-C_nH_{2n}-OH$, en la que n es un número entero desde 3-12, incluyendo dioles ramificados tales como 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; cis o trans-1,4-ciclohexanodimetanol y mezclas de los isómeros cis y trans; trietilenglicol; 2,2-bis[4-(2-hidroxi)fenil]propano; 1,1-bis[4-(2-hidroxi)fenil]ciclohexano; 9,9-bis[4-(2-hidroxi)fenil]fluoreno; 1,4:3,6-dianhidromanitol; 1,4:3,6-dianhidroiditol; o 1,4-anhidroeritritol.

45 Los restos de tereftaloilo en el poliéster pueden oscilar desde el 25-50% en moles, pero preferiblemente están en el intervalo de desde aproximadamente el 40-50% en moles, aunque pueden incluirse cantidades superiores según sea necesario para conseguir los resultados deseados. Otros restos de diácido aromático, si se desean, pueden incluir, por ejemplo, aquellos derivados del ácido isoftálico, ácido 2,5-furanocarboxílico, ácido 2,5-tiofenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, y ácido 4,4'-dibenzoico, en niveles combinados de hasta aproximadamente el 10% en moles, preferiblemente entre el 0,01 y el 5% en moles del polímero total, aunque pueden incluirse cantidades superiores según sea necesario para conseguir los resultados deseados.

55 Es preferible que estén presentes cantidades equimolares de unidades monoméricas de diácido y unidades monoméricas de diol en el polímero con el fin de conseguir un peso molecular alto y una viscosidad inherente alta, que proporcionen una velocidad de contracción inferior y temperatura de transición vítrea (T_g) superior a, por ejemplo poli(tereftalato de etileno). El poliéster formado tiene una viscosidad inherente, que es un indicador del peso molecular, de al menos 0,35 dl/g, medido en una disolución al 1% (peso/volumen) del polímero en o-clorofenol a una temperatura de 25°C. Preferiblemente, la viscosidad inherente es de al menos aproximadamente 0,40 dl/g, y preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,0 dl/g, lo más preferiblemente entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,0 dl/g. Sin embargo, la viscosidad inherente puede de hasta 2,0 dl/g o incluso superior, según sea necesario.

65 Normalmente, el peso molecular no se mide directamente. En su lugar, se utiliza la viscosidad inherente del polímero en disolución o la viscosidad en estado fundido como un indicador del peso molecular. Para los presentes polímeros, la viscosidad inherente se mide mediante el método descrito anteriormente, con un peso molecular correspondiente a una viscosidad inherente de aproximadamente 0,35 dl/g o más. Se prefieren los pesos moleculares superiores correspondientes a una viscosidad inherente de al menos aproximadamente 0,45 dl/g, y pueden obtenerse, si se desea, los

ES 2 280 118 T3

pesos moleculares correspondientes a viscosidades inherentes de hasta aproximadamente 1,0 dl/g a 2,0 dl/g o incluso superior. Generalmente puede ajustarse la relación viscosidad inherente/peso molecular a la ecuación lineal:

$$\text{Log (VI)} = 0,586 \times \text{log}(M_w) - 2,9672.$$

5

Las viscosidades inherentes son un mejor indicador del peso molecular para las comparaciones de muestras y se utilizan como el indicador del peso molecular en el presente documento.

10 Las láminas de poliéster de la presente invención pueden ser amorfas o parcialmente cristalinas dependiendo de las propiedades deseadas de la lámina. Las composiciones que tienen isosorbida en niveles de al menos aproximadamente el 10%, son semicristalinas si se enfrían lentamente tras la formación o si se someten a recocido por encima de sus temperaturas de transición vítrea, pero son amorfas si se enfrían rápidamente tras la formación. En general, la composición semicristalina cristaliza más despacio que las composiciones de poli(tereftalato de etileno) debido a la inclusión de isosorbida. La isosorbida aumenta la T_g , permitiendo que los artículos sigan siendo transparentes incluso cuando se exponen a condiciones en las que normalmente podrían cristalizar. Además, la presencia de isosorbida reduce el tamaño de cualquier cristal formado en realidad, permitiendo así que la claridad óptica se mantenga incluso en grados de cristalización superiores.

20 Los poliésteres utilizados para fabricar las láminas de la invención pueden fabricarse mediante cualquiera de varios métodos. Las composiciones de producto varían algo dependiendo del método utilizado, particularmente en la cantidad de residuo de dietilenglicol que está presente en el polímero. Estos métodos incluyen la reacción de los monómeros de diol con los cloruros de ácido del ácido tereftálico y cualquier otro ácido que pueda estar presente. La reacción de dicloruro de tereftaloílo 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, págs. 1199-1202 (1996). También pueden utilizarse otras variaciones bien conocidas que utilizan dicloruro de tereftaloílo, (por ejemplo la polimerización interfacial), o los monómeros simplemente pueden agitarse juntos mientras se calientan.

30 Cuando los polímeros se fabrican utilizando los cloruros de ácido, la razón de las unidades monoméricas en el polímero producto es aproximadamente la misma que la razón de los monómeros reaccionantes. Por tanto, la razón de los monómeros cargados en el reactor es aproximadamente la misma que la razón deseada en el producto. Generalmente, se utilizará un equivalente estequiométrico del diol y los diácidos, para obtener un polímero de alto peso molecular, por ejemplo, uno con una viscosidad inherente de al menos aproximadamente 0,35 dl/g, adecuado para la fabricación de láminas.

40 También los polímeros pueden fabricarse mediante un procedimiento de polimerización en estado fundido, en el que el componente ácido es o bien ácido tereftálico o bien tereftalato de dimetilo, y también pueden incluir el ácido libre o el éster dimetílico de cualquier otro diácido aromático que puede desearse en la composición polimérica de poliéster. Los diácidos y los ésteres dimetílicos se calientan con los dioles (etilenglicol, isosorbida, dioles opcionales) en presencia de un catalizador hasta una temperatura suficientemente alta a la que se combinan los monómeros para formar ésteres y diésteres, después oligómeros, y finalmente polímeros. El producto polimérico al final del procedimiento 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 avanza la polimerización. Por tanto, debe cargarse un exceso de estos dioles en la reacción para obtener un polímero, y las cantidades deben ajustarse según las características del recipiente de polimerización, tal como la eficacia de la columna de destilación y la eficacia de recuperación y reciclado del monómero. Tales modificaciones en las cantidades de monómeros y similares según las características de un reactor se hacen fácilmente por los profesionales en la técnica. Además, un profesional experto puede determinar fácilmente la cantidad de cada componente cargado de manera deseable en cualquier reactor particular para formar el polímero de la invención.

50 El procedimiento de polimerización en estado fundido descrito anteriormente es el método preferido de fabricación del polímero y se describe en detalle en la solicitud de patente de los EE.UU. en tramitación junto con la presente legalmente cedida número 09/064.844 (nº de expediente del apoderado 032358-001), incorporado en el presente documento como referencia. Los procedimientos de polimerización en estado fundido que utilizan tereftalato de dimetilo y ácido tereftálico también se resumen a continuación.

Procedimiento con tereftalato de dimetilo

60 En este procedimiento, que se lleva a cabo en dos fases, el ácido tereftálico y los monómeros de diácido opcionales, si están presentes, se utilizan como sus derivados de éster dimetílico. Los dioles (por ejemplo, etilenglicol e isosorbida) se mezclan con el éster dimetílico del diácido aromático (por ejemplo, tereftalato de dimetilo) en presencia de un catalizador de intercambio de éster, que produce un intercambio del etilenglicol por el grupo metilo de los ésteres dimetílicos a través de una reacción de transesterificación. Esto da como resultado la formación de metanol, que se elimina por destilación del matraz de reacción, y tereftalato de bis(2-hidroxietilo). Debido a la estequiometría de esta reacción, se añaden de manera deseable algo más de dos moles de etilenglicol como reactivos para la reacción de intercambio de éster.

ES 2 280 118 T3

Los catalizadores que provocan el intercambio de éster incluyen sales (normalmente acetatos) de los siguientes metales: Li, Ca, Mg, Mn, Zn, Pb y combinaciones de los mismos, $Ti(OR)_4$, en el que R es un grupo alquilo que tiene de 2-12 átomos de carbono, y PbO . Los componentes de catalizador generalmente se incluyen en una cantidad de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 100 ppm. Los catalizadores preferidos para el intercambio de éster incluyen $Mn(OAc)_2$, $Co(OAc)_2$, y $Zn(OAc)_2$, en los que OAc es la abreviatura de acetato, y combinaciones de los mismos. El catalizador de policondensación en la segunda fase de la reacción, preferiblemente óxido de Sb(III), puede añadirse inicialmente o al comienzo de la fase de policondensación. Un catalizador que se ha utilizado particularmente con buen éxito se basa en sales de Mn(II) y Co(II), en niveles de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 ppm, cada uno. Éstos se utilizaron en forma de acetato de Mn(II) tetrahidratado y acetato de Co(II) tetrahidratado, aunque también pueden utilizarse otras sales de los mismo metales.

El intercambio de éster se provoca de manera deseable calentando y agitando la mezcla de reactivos bajo una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno) a presión atmosférica desde temperatura ambiente hasta una temperatura suficientemente alta para inducir el intercambio de éster (aproximadamente 150°C). Se forma metanol como un sub-producto y se elimina por destilación del reactor. La reacción se calienta gradualmente hasta aproximadamente 250°C hasta que se para el desprendimiento de metanol. El fin del desprendimiento de metanol puede reconocerse mediante un descenso de la temperatura de cabeza del recipiente de reacción.

Puede añadirse una cantidad pequeña de un aditivo que tiene un punto de ebullición de 170-240°C, al intercambio de éster para ayudar en la transferencia de calor dentro del medio de reacción y para ayudar a retener los componentes volátiles en el recipiente que pueden sublimar dentro de la columna de relleno. El aditivo debe ser inerte y no reaccionar con los alcoholes o el tereftalato de dimetilo a temperaturas inferiores a 300°C. Preferiblemente, el aditivo tiene un punto de ebullición superior a 170°C, más preferiblemente dentro del intervalo de 170°C a 240°C, y se utiliza en una cantidad de entre aproximadamente el 0,05 y el 10% en peso, más preferiblemente entre aproximadamente el 0,25 y el 1% en peso de la mezcla de reacción. Un aditivo preferido es el tetrahidronaftaleno. Otros ejemplos incluyen difenil éter, difenilsulfona y benzofenona. Otros de tales disolventes se describen en la patente de los EE.UU. número 4.248.956, cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia.

La segunda fase 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 un agente secuestrante y normalmente se añade en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm de fósforo por gramo de tereftalato de dimetilo. Un ejemplo de un catalizador de policondensación es el óxido de antimonio (III), que puede utilizarse en un nivel de 100 a aproximadamente 400 ppm.

Normalmente, la reacción de policondensación se lleva a cabo a una temperatura de desde aproximadamente 250°C hasta 285°C. Durante este tiempo, el etilenglicol se elimina por destilación de la reacción debido a la condensación del tereftalato de bis(2-hidroxiethyl) para formar el polímero y etilenglicol como subproducto, que se recoge como un destilado.

La reacción de policondensación descrita anteriormente se lleva a cabo preferiblemente a vacío, que puede aplicarse mientras se está calentando el reactor hasta la temperatura de la reacción de policondensación tras haberse añadido ácido polifosfórico y óxido de Sb(III). Alternativamente, puede aplicarse el vacío después de que la temperatura de reacción de la policondensación alcance 280°-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, normalmente reconocido por un aumento en la viscosidad del fundido hasta un nivel predeterminado. Esto se observa como un aumento en el par de torsión necesario para que el motor de agitación mantenga la agitación en rpm constante. Puede lograrse una viscosidad inherente de al menos 0,5 dl/g, y generalmente de hasta aproximadamente 0,65 dl/g o superior, mediante este procedimiento de polimerización en estado fundido sin esfuerzos adicionales en el aumento del peso molecular. Además, para ciertos intervalos de composición, puede aumentarse el peso molecular mediante la polimerización en estado sólido, descrita a continuación.

Procedimiento con ácido tereftálico

El procedimiento con ácido tereftálico es similar al procedimiento con tereftalato de dimetilo excepto que la reacción de esterificación inicial que conduce al tereftalato de bis(2-hidroxiethyl) y otros ésteres de bajo peso molecular, se lleva a cabo a una presión ligeramente elevada (presión autógena, de aproximadamente 25 a 50 psig). En lugar de un exceso de dos veces de dioles, se utiliza un exceso menor (de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 60%) de dioles (etilenglicol, isosorbida y otros dioles, si hay alguno). El producto de esterificación intermedio es una mezcla de oligómeros, ya que no está presente suficiente diol para generar un diéster del ácido tereftálico. También los catalizadores son diferentes. No se necesita catalizador añadido en la reacción de esterificación.

Es deseable todavía un catalizador de policondensación (por ejemplo, sales de Sb(III) o Ti(IV)) para lograr un polímero de alto peso molecular. El catalizador que se necesita para lograr un alto peso molecular, puede añadirse tras la reacción de esterificación, o puede cargarse convenientemente con los reactivos el principio de la reacción. Los catalizadores que son útiles para la fabricación un polímero de alto peso molecular directamente a partir del ácido tereftálico y los dioles, incluyen el acetato u otras sales de alcanoato de Co(II) y Sb(III), óxidos de Sb(III) y Ge(IV) y $Ti(OR)_4$ (en el que R es un grupo alquilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono). También pueden utilizarse los óxidos

ES 2 280 118 T3

solubilizados en glicol de estas sales metálicas. El uso de estos y otros catalizadores en la preparación de poliésteres se conoce bien en la técnica.

La reacción puede llevarse a cabo en etapas diferenciadas, pero esto no es necesario. En la práctica a gran escala, puede llevarse a cabo en etapas a medida que los reactivos y productos intermedios se bombean de reactor a reactor a temperaturas crecientes. En un procedimiento discontinuo, los reactivos y el catalizador pueden cargarse en un reactor a temperatura ambiente y entonces se calientan gradualmente hasta aproximadamente 285°C a medida que se forma el polímero. La presión se ventila en el intervalo de aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 250°C, y entonces se aplica vacío de manera deseable.

La esterificación para formar ésteres y oligómeros del tereftalato de bis(2-hidroxietilo) tiene lugar a temperaturas elevadas (entre temperatura ambiente y de aproximadamente 220°C a 265°C a presión autógena), y se fabrica el polímero a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 275°C a aproximadamente 285°C a alto vacío (inferior a 10 Torr, preferiblemente inferior a 1 Torr). El vacío se necesita para eliminar el etilenglicol y el vapor de agua residuales de la reacción para aumentar el peso molecular.

Un polímero que tiene una viscosidad inherente de la menos 0,5 dl/g, y generalmente de hasta aproximadamente 0,65 dl/g, puede lograrse mediante el procedimiento de polimerización directa, sin la posterior polimerización en estado sólido. Puede seguirse el avance de la polimerización mediante la viscosidad del fundido, que se observa fácilmente mediante el par de torsión que se requiere para mantener la agitación del polímero fundido.

Polimerización en estado sólido

No pueden fabricarse mediante el procedimiento de condensación en estado fundido descrito anteriormente, polímeros que tienen una viscosidad inherente de al menos aproximadamente 0,5 dl/g, y frecuentemente de hasta aproximadamente 0,65 dl/g o superior, sin tratamiento adicional. Las composiciones de etilenglicol, isosorbida y ácido tereftálico que tienen isosorbida en una cantidad de aproximadamente el 0,25% a aproximadamente el 10% basado en moles, además pueden tener sus pesos moleculares aumentados adicionalmente mediante la polimerización en estado sólido. El producto fabricado mediante la polimerización en estado fundido, tras la extrusión, el enfriamiento y la granulación, es esencialmente no cristalino. Puede fabricarse el material semicristalino calentándolo hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 115°C a aproximadamente 140°C durante un periodo de tiempo prolongado (de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 horas). Esto induce la cristalización de modo que el producto puede calentarse entonces hasta una temperatura muy superior para aumentar el peso molecular. El procedimiento funciona mejor para niveles bajos de isosorbida (de aproximadamente el 0,25% en moles a aproximadamente el 3% en moles) debido a que el poliéster cristaliza más fácilmente con niveles bajos de isosorbida.

También puede cristalizarse el polímero antes de la polimerización en estado sólido mediante tratamiento con un disolvente relativamente malo para poliésteres, tal como acetona, que induce la cristalización. Se conoce para los poliésteres la cristalización inducida por disolventes y se describe en las patentes de los EE.UU. números 5.164.478 y 3.684.766., que se incorporan por el presente documento en el presente documento como referencia.

El polímero cristalizado se somete a la polimerización en estado sólido colocando el polímero pulverizado o granulado en una corriente de un gas inerte, usualmente nitrógeno, o en vacío de 1 Torr, a una temperatura elevada, superior a aproximadamente 140°C pero inferior a la temperatura de fusión del polímero durante un periodo de aproximadamente 2 a 16 horas. Generalmente, la polimerización en estado sólido se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 190°C a aproximadamente 210°C durante un periodo de aproximadamente 2 a aproximadamente 16 horas. Se obtienen buenos resultados calentando el polímero hasta de aproximadamente 195° a aproximadamente 198°C durante aproximadamente 10 horas. Esta polimerización en estado sólido puede aumentar la viscosidad inherente hasta aproximadamente 0,8 dl/g o superior.

Formación de la lámina

El polímero de poliéster de la presente invención formado mediante uno de los métodos anteriores, o mediante cualquier otro método conocido en la técnica, puede formarse en láminas directamente a partir de la masa fundida de polimerización. De manera alternativa, el poliéster puede formarse en una forma fácilmente manejable (tal como los gránulos) a partir de la masa fundida, que entonces puede utilizarse para formar una lámina. La lámina de la presente invención puede utilizarse para formar señales, vidriados (tales como en las cubiertas de las paradas del autobús, tragaluces o vehículos recreativos), dispositivos visualizadores, luces de automóviles y en artículos de termoconformación, por ejemplo.

La diferencia entre una lámina y una película es el espesor, pero no hay fijada una norma industrial para diferenciar una película de una lámina. Para los fines de esta invención, una lámina se define como que tiene un espesor superior a aproximadamente 0,25 mm (10 mil (milésimas de pulgadas)). Preferiblemente, el espesor de las láminas de la presente invención son de desde aproximadamente 0,25 mm hasta aproximadamente 25 mm, más preferiblemente desde aproximadamente 2 mm hasta aproximadamente 15 mm, e incluso más preferiblemente desde aproximadamente 3 mm hasta aproximadamente 10 mm. En una realización preferida, las láminas de la presente invención tienen un espesor suficiente para hacer que la lámina sea rígida, lo que generalmente se produce en aproximadamente 0,50 mm o superior. Sin embargo, pueden formarse láminas más gruesas a 25 mm, y más finas a 0,25 mm.

ES 2 280 118 T3

Las láminas pueden formarse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica, tal como la extrusión, la colada en disolución o moldeo por inyección. Los parámetros de cada uno de estos procedimientos pueden determinarse fácilmente por un experto habitual en la técnica, dependiendo de las características de viscosidad del poliéster y del espesor deseado de la lámina.

Preferiblemente, la lámina de la invención se forma o bien mediante colada en disolución o bien mediante extrusión. Se prefiere particularmente la extrusión para la formación de productos "sin fin", tales como películas y láminas, que aparecen como una longitud continua. Por ejemplo, véanse las solicitudes P.C.T. publicadas WO 96/38282 y WO 97/00284, que describen la formación de láminas termoplásticas cristalizables mediante la extrusión en estado fundido.

En la extrusión, el material polimérico, ya se proporcione como un polímero fundido o como gránulos o aglomerados plásticos, se fluidiza y homogeneiza. Esta mezcla se fuerza entonces a través de una boquilla formada adecuadamente para producir la forma de la lámina en sección transversal deseada. La fuerza de la extrusión puede ejercerse por un émbolo o pistón (extrusión por pistón), o por un husillo giratorio (extrusión con husillo), que funciona dentro de un cilindro en el que el material se calienta y se plastifica y a partir del cual se extruye entonces a través de la boquilla en un flujo continuo. Las prensas extrusoras de un solo husillo, de doble husillo y de múltiples husillos pueden utilizarse tal como se conocen en la técnica. Se utilizan diferentes tipos de boquillas para producir diferentes productos, tales como láminas y bandas (boquillas de ranura) y secciones huecas y sólidas (boquillas circulares). De esta manera, pueden producirse láminas de diferentes anchuras y espesor. Tras la extrusión, la lámina polimérica se recoge mediante rodillos, se enfría y se extrae por medio de dispositivos adecuados que se diseñan para evitar cualquier deformación posterior de la lámina.

Utilizando prensas extrusoras tal como se conocen en la técnica, puede producirse una lámina mediante la extrusión de una capa de polímero sobre rodillos fríos y entonces el estirado adicional de la lámina para dimensionarla (> 0,25 mm) mediante rodillos tensores. Preferiblemente, la lámina acabada es de > 0,25 mm de espesor.

Para la fabricación de grandes cantidades de láminas, se emplea una calandra de laminación. La lámina en bruto se alimenta en el espacio de la calandra, una máquina que comprende varios rodillos cilíndricos paralelos que pueden calentarse que rotan en sentidos opuestos y que extiende el polímero y lo estira hasta el espesor requerido. El último rodillo suaviza la lámina así producida. Si se requiere que la lámina tenga una superficie texturizada, el rodillo final está dotado con una plantilla engofradora apropiada. Alternativamente, la lámina puede recalentarse y entonces hacerse pasar a través de una calandra engofradora. La calandra va seguida por uno o varios cilindros de enfriamiento. Finalmente, la lámina acabada se enrolla.

El procedimiento de extrusión anterior puede combinarse con una variedad de operaciones posteriores a la extrusión de versatilidad expandida. Tales operaciones posteriores a la conformación incluyen alterar formas redondas para dar ovaladas, estirado de la lámina hasta dimensiones diferentes, mecanización y troquelado y similares, tal como se conoce por los expertos en la técnica.

La lámina polimérica de la invención puede combinarse con otros materiales poliméricos durante la extrusión y/o acabado para formar materiales laminados o láminas de múltiples capas con características mejoradas, tales como resistencia al vapor de agua. En particular, la lámina polimérica de la invención puede combinarse con uno o más de los siguientes: poli(tereftalato de etileno) (PET), aramida, poli(sulfuro de etileno) (PES), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poliimida (PI), polietilenimina (PEI), poli(naftalato de etileno) (PEN), polisulfona (PS), poliéter éter cetona (PEEK), poliolefinas, polietileno, poli(olefinas cíclicas) y poli(tereftalato de ciclohexileno-dimetileno), por ejemplo. Otros polímeros que pueden utilizarse en combinación con el polímero de poliéster de la invención son aquellos enumerados en las solicitudes de patente en tramitación junto con la presente con números de serie 09/064.826 (nº de expediente del apoderado 032358-005) y 09/064.720 (nº de expediente del apoderado 032358-008). Puede producirse una lámina de material laminado o de múltiples capas mediante cualquier método conocido en la técnica, y puede tener tantas como cinco o más capas separadas unidas juntas mediante calor, una capa adhesiva y/o adhesivo de coextrusión ("tie layer"), tal como se conoce en la técnica.

También puede formarse una lámina mediante colada en disolución, que produce la laminación de calibre más sistemáticamente uniforme que la que se fabrica mediante la extrusión en estado fundido. La colada en disolución comprende disolver los polvos, gránulos, o similares, poliméricos, en un disolvente adecuado con cualquier agente de formulación deseado, tal como un plastificante o colorante. La disolución se filtra para eliminar la suciedad o partículas grandes y se cuele a partir de una boquilla de ranura en una cinta móvil, preferiblemente de acero inoxidable, sobre la que se enfría la lámina. Entonces se retira la lámina de la cinta con un rodillo de enrollado. El espesor del producto extruido es de cinco a diez veces que el de lámina acabada. Entonces puede acabarse la lámina de manera que simular a las láminas extruidas.

Además, las láminas y artículos similares a láminas, tales como discos, pueden formarse mediante moldeo por inyección mediante cualquier método conocido en la técnica.

Uno experto habitual en la técnica podrá identificar parámetros del procedimiento apropiados basándose en la composición polimérica y procedimiento utilizado para la formación de la lámina.

ES 2 280 118 T3

Independientemente de cómo se forma la lámina, puede someterse a orientación biaxial mediante estirado tanto en la dirección de la máquina como en la transversal tras la formación. El estirado en la dirección de la máquina se inicia en la formación de la lámina simplemente desenrollando y recogiendo la lámina. Esto estira intrínsecamente la lámina en la dirección de recogida, orientando algunas de las fibras. A pesar de que esto fortalece la lámina en la dirección de la máquina, permite que la lámina se rasgue fácilmente en la dirección en ángulos rectos con respecto a la dirección de la máquina porque todas las fibras se orientan en una dirección.

Por tanto, se prefieren las láminas estiradas biaxialmente para ciertos usos en los que se desea la laminación uniforme. El estirado biaxial orienta las fibras paralelas al plano de la lámina, pero deja a las fibras orientadas aleatoriamente en el plano de la lámina. Esto proporciona resistencia a la tracción, flexibilidad, tenacidad y capacidad de contracción superiores, por ejemplo en comparación con las láminas no orientadas. Es deseable estirar la lámina a lo largo de los dos ejes en ángulos rectos entre sí. Esto aumenta la resistencia a la tracción y el módulo elástico en las direcciones del estirado. Es lo más deseable para que la cantidad de estirado en cada dirección sea aproximadamente equivalente, proporcionando así propiedades o comportamiento similares dentro de la lámina cuando se prueba desde cualquier dirección.

La orientación biaxial puede obtenerse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Sin embargo, se prefiere un ensanchamiento, en el que el material se estira mientras que se calienta en la dirección transversal simultáneamente con, o posteriormente a, el estirado en la dirección de la máquina.

La contracción puede controlarse manteniendo la lámina en una posición estirada y calentando durante unos pocos segundos antes del enfriamiento rápido. Este calor estabiliza la lámina orientada, que entonces puede forzarse a ensancharse sólo a temperaturas superiores a la temperatura de estabilización por calor.

Las condiciones y parámetros del procedimiento anteriores para la fabricación de la lámina mediante cualquier método conocido en la técnica se determinan fácilmente por un experto en la técnica para cualquier composición polimérica dada y aplicación deseada.

Las propiedades mostradas por una lámina dependerán de varios factores indicados anteriormente, incluyendo la composición polimérica, el método de conformación del polímero, el método de conformación de la lámina, y si la lámina se trató para el estirado o se orientó biaxialmente. Estos factores afectan a muchas propiedades de la lámina, tales como la contracción, la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura, la resistencia al impacto, la resistencia y la constante dieléctrica, el módulo de tracción, la resistencia química, el punto de fusión y similares.

La lámina de la presente invención puede contener aditivos utilizados normalmente en la técnica de las láminas de plástico, tales como lubricantes, antioxidantes, plastificantes, aditivos ópticamente activos, colorantes, pigmentos, cargas y fibras tal como se conocen en la técnica. También pueden añadirse según sea necesario estabilizadores frente al ultravioleta (UV), sin embargo, la lámina de la invención tiene resistencia a la luz UV inherente.

Las características del polímero de poliéster isotrópico de la invención también pueden mejorarse mezclando el polímero con elastómeros de núcleo-envoltura o copolímeros termoplásticos que tienen índices de refracción iguales al del polímero de poliéster. Esto aumentará la tenacidad del polímero de poliéster a temperaturas ambiente y fría mientras se mantiene la transparencia óptica. Los polímeros adecuados para el mezclado con el polímero de poliéster de la invención los conocerán los expertos en la técnica, pero preferiblemente pueden incluir polímeros tales como los polímeros de núcleo-envoltura descritos en las patentes de los EE.UU. números 5.321.056 y 5.409.967, incorporadas en el presente documento como referencia.

También, las características de los polímeros de poliéster isotrópicos de la invención pueden mejorarse mezclando el polímero con uno o más de otros polímeros, formando un copolímero que puede conformarse en una lámina tal como se describe en el presente documento. Por ejemplo, un polímero de poliéster de la invención puede mezclarse con polietileno para mejorar su uso como barrera al vapor de agua. Pueden añadirse otros polímeros para cambiar características tales como la permeabilidad al aire, la claridad óptica, la resistencia y/o la elasticidad.

La lámina de la invención también puede fabricarse con los poliésteres descritos en la solicitud de patente en tramitación junto con la presente 09/064.720 [nº de expediente del apoderado 032358-008] y las mezclas de poliéster descritas en la solicitud de patente en tramitación junto con la presente 09/064.826 [número de expediente del apoderado 032358-005], incorporándose los contenidos de cada uno de los cuales por el presente documento como referencia.

Las láminas de la presente invención, tal como se describieron anteriormente, pueden termoconformarse, mediante cualquier método conocido en cualquier forma deseable, tales como cubiertas, tragaluces, vidriados de invernadero conformados, y dispositivos visualizadores. La termoconformación se realiza calentando la lámina hasta una temperatura suficiente y durante un tiempo suficiente para ablandar al poliéster de modo que la lámina pueda moldearse fácilmente en la forma deseada. Con respecto a esto, un experto habitual en la técnica puede determinar fácilmente los parámetros de termoconformación óptimos dependiendo de las características de viscosidad de la lámina de poliéster.

Esta invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos siguientes no limitativos.

ES 2 280 118 T3

Ejemplos

Síntesis de polímeros utilizados para aplicaciones de lámina

- 5 Se estiman los pesos moleculares del polímero basándose en la viscosidad inherente (V.I.), que se mide para una disolución al 1% (peso/volumen) del polímero en o-clorofenol a una temperatura de 25°C. Los niveles de los componentes de catalizador se expresan en ppm, basándose en una comparación del peso del metal con el peso de o bien el tereftalato de dimetilo o bien el ácido tereftálico, dependiendo de qué monómero se utilice.

10 Ejemplo 1

El reactor de polimerización empleado para este reactor es un reactor Hastalloy B de capacidad máxima de 50 gal., equipado con una columna de reflujo refrigerada por agua, Hastalloy B, de 6" de radio rellena con anillos de acero inoxidable, un dispositivo de agitación de hélice de acero inoxidable, un condensador refrigerado por agua y una desviación. Se añaden los siguientes reactivos al reactor de polimerización: 78,02 kg de tereftalato de dimetilo, 15,42 kg de isosorbida y 49,90 kg de etilenglicol (que corresponde a una razón molar de 1:0,26:2,00, respectivamente). Además, se carga el catalizador en el reactor y consistía 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 del metal como una fracción del peso del tereftalato de dimetilo), 90 ppm de cobalto y 375 ppm de antimonio en la mezcla de reacción.

Se purga el reactor con agitación (a 50 rpm) con una corriente de nitrógeno mientras que se aumenta la temperatura hasta 250°C durante un periodo de cuatro horas. Se envuelve con camisa el reactor y se controla la temperatura. Se utiliza un sistema de circuito de aceite caliente como un medio de calentamiento. Se recoge el metanol continuamente a medida que se calienta la reacción por encima de aproximadamente 150°C. Observando cuando desciende la temperatura en la parte superior de la columna de reflujo rellena, es posible determinar la finalización del desprendimiento de metanol. La finalización del desprendimiento de metanol indica la terminación de la primera etapa de la reacción, que es la transesterificación de los dioles y el tereftalato de dimetilo.

Tras indicar el descenso de la temperatura la finalización del desprendimiento de metanol, se añaden 77 ppm de fósforo en forma de disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol. En el presente ejemplo, se utilizan 153 ml de la disolución que tiene una concentración de 10,91 g de fósforo por 100 g de disolución de ácido polifosfórico. También en este momento se para la purga de nitrógeno (pero el calentamiento se continúa). Se calienta la reacción hasta 285°C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 2 horas. Entonces se aplica gradualmente vacío utilizando una bomba de vacío de múltiples paletas con un ventilador de 20 caballos de potencia. Alcanzar un vacío completo (inferior a 1 Torr) lleva aproximadamente 1 hora. Durante este tiempo, se elimina por destilación etilenglicol, y se forma un polímero de bajo peso molecular. Se calienta a vacío el polímero fundido a 285°C durante aproximadamente 2 horas, hasta que el polímero logre suficiente viscosidad en estado fundido, tal como se determina por un aumento en el par de torsión del agitador.

Cuando se logra una viscosidad suficiente, la polimerización se para, y se vacía el reactor a través de una boquilla calentada en la parte inferior. El polímero fundido aparece como una hebra que se corta en gránulos cuando se enfría a través de la inmersión en una cuba de agua fría. Se secan los gránulos de polímero durante la noche en un cilindro giratorio calentado hasta 120°C.

El polímero enfriado se retira del matraz y se muele. La viscosidad inherente (V.I.) en disolución del material es de 0,64 dl/g. La composición de unidades monoméricas del polímero, determinada mediante RMN de protón, es aproximadamente del 6% de isosorbida, del 42% de etilenglicol, del 2% de dietilenglicol y del 50% de ácido tereftálico, todos expresados como % en moles del polímero.

Es de interés que la cantidad de isosorbida en el polímero es aproximadamente la mitad de la cantidad que se carga, si se compara con la cantidad de ácido tereftálico. La isosorbida sin reaccionar se encuentra en los destilados, especialmente en el etilenglicol. Por tanto la cantidad de isosorbida en el polímero mediante este procedimiento depende mucho de la eficacia de los métodos de destilación y/o separación que se utilizan en el procedimiento. Un profesional experto puede establecer fácilmente los detalles específicos del procedimiento según las características del reactor, de las columnas de destilación y similares.

Ejemplo 2

Se prepara el segundo ejemplo de manera similar al ejemplo 1, sin embargo se emplea un reactor más pequeño (de capacidad máxima de 5 gal.). También se cambian las razones equivalentes de reactivos con el fin de preparar un polímero con un contenido superior en isosorbida. Por tanto, se cargan 10.680 g de tereftalato de dimetilo, 5.787 g de isosorbida, y 4.881 g de etilenglicol (que corresponde a una razón molar de 1:0,72:1,43, respectivamente) en el reactor como en el ejemplo 1, junto con el catalizador que consistía 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 del metal como una fracción del peso de tereftalato de dimetilo) y 300 ppm de germanio. Se añade el óxido de germanio en forma de una disolución en etilenglicol (GeO₂ 0,100 Normal (N) en etilenglicol). Se añade una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol como en el ejemplo 1.

ES 2 280 118 T3

Sin embargo, en este caso, se utilizan 9,6 ml de disolución de ácido fosfórico (que tiene una concentración de fósforo de 3,45 g de fósforo por 100 ml). El resto de las variables se llevan a cabo como en el ejemplo 1.

5 El polímero resultante tiene una V.I. en disolución de 0,42 dl/g. La composición de unidades monoméricas del polímero, determinada mediante RMN de protón, es aproximadamente del 13% de isosorbida, del 34% de etilenglicol, del 3% de dietilenglicol y del 50% de ácido tereftálico, todos expresados como % en moles del polímero. La extensión de la incorporación de isosorbida es algo inferior en este caso que el observado previamente, pero esto refleja la eficacia de los distintos reactores más que el polímero fabricado.

10 Ejemplo 3

Se prepara el tercer ejemplo de manera similar al ejemplo 1, excepto en que se utiliza un reactor más grande (100 gal.) equipado con un agitador de tipo ancla de acero inoxidable. Se añaden los monómeros de carga para dar como resultado un contenido en isosorbida en el polímero acabado del 1% en moles, suponiendo que algo de la isosorbida de entrada se eliminará por destilación durante la polimerización. Como tal, se añaden 197 kg de tereftalato de dimetilo, 15 5,12 kg de isosorbida, 135 kg de etilenglicol, 72,1 g de de acetato de Mn(II) tetrahidratado, 54,1 g de acetato de Co (II) tetrahidratado y 88,5 g de óxido de Sb(III). Las adiciones del catalizador corresponden a 82 ppm de manganeso, 65 ppm de Co, y 375 ppm de Sb, calculadas como en el ejemplo 1. El proceso de transesterificación se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 1. Se añade una disolución de ácido polifosfórico en etilenglicol de manera que se utilizan 20 80 ppm de fósforo para secuestrar los metales de transición tras la etapa de esterificación y antes de la policondensación tal como se explicó en el ejemplo 1. La policondensación también es similar al ejemplo 1. Se extruye y se granula el polímero para dar una resina clara, incolora.

A diferencia de los ejemplos previos, la resina producida con un contenido en isosorbida inferior puede polimerizarse en estado sólido. Se cargó el polímero granulado en una secadora de tambor y se calentó en una corriente de nitrógeno hasta 115°C durante 4 horas y entonces se mantuvo a esa temperatura durante otras 6 horas. Esto permite que el polímero cristalice parcialmente. Tras este tratamiento, se aplica vacío a la secadora de tambor logrando por último un vacío inferior a 1 mm de Hg. Se continúa el calentamiento y se alcanza una temperatura máxima de 213°C. 30 Entonces se mantiene el polímero a esta temperatura elevada durante un total de aproximadamente 15 horas. Esto lleva a cabo una polimerización en estado sólido y aumenta el peso molecular del polímero. Con respecto a esto, la V.I. en disolución del material aumenta desde aproximadamente 0,5 dl/g hasta aproximadamente 0,7 dl/g durante la polimerización en estado sólido.

Ejemplo 4

35 Se prepara este polímero de manera similar al polímero producido en el ejemplo 3 excepto en que se cambian las cantidades de dioles con el fin de dar como resultado una resina con un contenido en isosorbida algo aumentado. Por tanto, las únicas alteraciones están en la cantidad de isosorbida cargada, 17,8 kg, y en la cantidad del catalizador de acetato de Mn(II) tetrahidratado utilizado, 79,2 g (que corresponde a 90 ppm de Mn(II) calculado basándose en lo mismo que en los ejemplos anteriores). La transesterificación y la policondensación se repiten como en el ejemplo 3. El polímero acabado se granula, se cristaliza, y se polimeriza en estado sólido como en el ejemplo 3. El polímero resultante contiene aproximadamente el 3% en moles de isosorbida.

Ejemplo 5

45 Se moldean por inyección los materiales descritos en los ejemplos 1-4, en discos (espesor de 1/8", diámetro de 4") para medir su resistencia al impacto mecánico multiaxial. Además se moldean barras de tracción para medir su resistencia al impacto con entalla Izod y propiedades de tracción. Su utilizó para moldear por inyección las piezas una máquina de moldeo Boy 30M (Boy GmbH, Fernthalr, Alemania). Las condiciones utilizadas son tal como sigue:

50	Temperatura del cilindro:	300°C
	Temperatura del molde:	50°C
55	Velocidad del husillo:	210 rpm
	Velocidad de inyección:	100%
	Presión de inyección:	13 bar
	Presión mantenida:	12 bar
60	Presión de retroceso:	3 bar
	Tiempo de inyección:	2 segundos
	Tiempo de enfriamiento:	25 segundos

65 Las características mecánicas de las láminas resultantes se muestran en la tabla 1. Además, se notifican los resultados para los discos (espesor = 1/8 pulgadas, aproximadamente 3,3 mm; diámetro = 4 pulgadas) fabricados a partir de material de PET habitual. El material de lámina de PET se obtiene de Hostaglas™ (Hoeschst AG, Frankfurt, Alemania). Se mide la resistencia al impacto multiaxial mediante un instrumento de cabezal descendente (Dynamput 8250

ES 2 280 118 T3

fabricado por Instron, Canton, Mass.). Los resultados de la resistencia al impacto multiaxial se resumen en la tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Propiedad	Norma ASTM	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 1	Ej. 2	PET
Contenido en isosorbida (% en moles)		1	3	6	13	0
V.I. (dl/g)		0,7	n.d.	0,64	0,42	n.d.
Entalla Izod a 20°C (pies-lb/pulgada)	D256	1,08	1,15	0,75	0,42	1
Módulo de tensión (Mpsi)	D638	0,34	0,34	0,35	0,34	0,29
Alargamiento de tracción a la rotura (%)	D638	262	n.d.	300	74	200
Esfuerzo de tracción en deformación (Ksi)	D638	8,5	8,4	n.d.	8,1	8,2
HDT (°C) a 264 psi	D648	65	67	n.d.	80	65
Carga multiaxial (lb) en carga máxima (20°C)	D3763	964	951	1002	537	877
Carga multiaxial (lb) en carga máxima (-20°C)	D3763	1386	1400	874	492	275
Carga multiaxial (lb) en carga máxima (-40°C)	D3763	292	356	373	366	200

n.d. = no disponible

45 Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la termoconformación y el estirado biaxial del polímero fabricado en el ejemplo 1. Se utiliza el polímero del ejemplo 1 para producir una lámina de 14 mil de espesor mediante extrusión utilizando una línea piloto de lámina /película fabricada por Egan Machinery (Somerville, NJ). Las condiciones para la extrusión son tal como sigue:

Cilindro de la prensa extrusora (zona 1):	245°C
Zona 2:	245°C
Zona 3:	245°C
Zona 4:	245°C
Zona 5:	265°C
Zona 6:	265°C
Temperatura en la línea de fusión:	60°C
Temperatura de la boquilla:	260°C
Rodillo 1:	25°C
Rodillo 2:	25°C
Rodillo 3:	19°C

ES 2 280 118 T3

A. Termoconformación

La lámina se recorta hasta 6"-7" de ancho y aproximadamente 11" de largo. Tras el calentamiento en un soporte de retención rectangular a 165°C en un horno de convección hasta que tiene lugar el reblandecimiento, se termoconforma a vacío la lámina en moldes a temperatura ambiente de 1 1/2" y 2" de profundidad para demostrar la capacidad para la termoconformación. Los recipientes obtenidos son óptimamente claros y mecánicamente fuertes.

B. Estirado de la película

La película extruida se estira uniaxial y biaxialmente utilizando una estructura de estirado Bruckner modificada (Bruckner, Siegsdorf, Alemania). Se inserta la muestra con la dirección de la máquina (DM) en el eje Y de la máquina. La velocidad de estirado es de 1,50 pulgadas/s. La tabla 2 describe las razones de estirado, las temperaturas de la máquina, y las condiciones del estirado, así como las propiedades mecánicas medidas según la norma ASTM 882.

TABLA 2

Lámina	Cambios de las condiciones de estirado	Temperatura de precalentamiento de la placa (°C)	Temperatura de cierre de cubierta	Temperatura del emisor (°C)	Razón de estirado X (x 100%)	Razón de estirado Y (x 100%)	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo (Mpsi)	Resistencia (Kpsi)
1	Temperatura emisor / razón de estirado	110	115	700	1	2	336	0,26	6,9
2	razón de estirado	"	"	"	"	3	206	0,29	9,3
3	Precalentamiento	115	120	"	"	"	239	0,245	6,2
4	razón de estirado	"	"	"	2	1	97	0,254	7
5	razón de estirado	"	"	"	3	"	49	0,25	6,2
6	razón de estirado	"	"	"	1,41	1,41	111	0,22	6,3
7	razón de estirado	"	"	"	1,67	1,67	158	0,216	4,72
8	razón de estirado	"	"	"	2	2	294	0,248	6,05
9	razón de estirado	"	"	"	2,24	2,24	80,8	0,194	3,86

Ha de entenderse que las realizaciones descritas anteriormente son solamente ilustrativas y que puede ocurrírsele a un experto en la técnica la modificación en todo el documento. Por consiguiente, esta invención no va a considerarse como limitada a las realizaciones descritas en el presente documento.

ES 2 280 118 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Lámina que comprende un poliéster, en la que dicho poliéster comprende restos de tereftaloílo; restos de etilenglicol; restos de isosorbida; y restos de dietilenglicol; en la que dicho poliéster tiene una viscosidad inherente de al menos 0,35 dl/g cuando se mide como una disolución al 1% (peso/volumen) de dicho poliéster en o-clorofenol a una temperatura de 25°C.
- 10 2. Lámina según la reivindicación 1, en la que dicho poliéster comprende uno o más de otros restos de diácido aromático.
3. Lámina según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que dicho poliéster comprende uno o más de otros restos de diol.
- 15 4. Lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la lámina tiene un espesor superior a 0,25 mm.
5. Lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la lámina tiene un espesor de superior a 0,25 mm a 25 mm.
- 20 6. Lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la lámina puede termoconformarse.
7. Lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la lámina se orienta biaxialmente.
- 25 8. Lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho poliéster tiene una viscosidad inherente de al menos 0,5 dl/g.
9. Lámina según la reivindicación 8, en la que dicho poliéster tiene una viscosidad inherente de 0,7 a 1,0 dl/g.
- 30 10. Lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que dichos restos de tereftaloílo están presentes en una cantidad de desde el 40 hasta el 50% en moles de dicho poliéster, uno o más de otros restos de diácido aromático están presentes en una cantidad de hasta el 10,0% en moles del poliéster, dichos restos de etilenglicol están presentes en una cantidad de desde el 33 hasta el 49,9% en moles de dicho poliéster, dichos restos de isosorbida están presentes en una cantidad de desde el 0,25 hasta el 20,0% en moles de dicho poliéster, y dichos restos de dietilenglicol están presentes en una cantidad de hasta el 5,0% en moles de dicho poliéster.
- 35 11. Lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que dichos restos de isosorbida están presentes en una cantidad de desde el 1,0 hasta el 12,0% en moles.
- 40 12. Lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que dichos restos de tereftaloílo se derivan del ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo.
- 45 13. Lámina según la reivindicación 3, en la que dichos uno o más de otros restos de diol se derivan de los alquilen-glicoles alifáticos o glicoles alifáticos ramificados que tienen desde 3-12 átomos de carbono y que tienen la fórmula empírica $HO-C_nH_{2n}-OH$, en la que n es un número entero desde 3-12; 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[4-(2-hidroxi)fenil]fluoreno; 1,4:3,6-dianhidromanitol; 1,4:3,6-dianhidroiditol; o 1,4-anhidroeritritol.
- 50 14. Lámina según la reivindicación 13, en la que dichos uno o más de otros restos de diol se derivan de cis-1,4-ciclohexanodimetanol, trans-1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos.
- 55 15. Lámina según la reivindicación 2 o la reivindicación 10, en la que dichos uno o más de otros restos de diácido aromático se derivan de ácido isoftálico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido 2,5-tiofenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, o ácido 4,4'-dibenzoico.
16. Lámina según la reivindicación 15, en la que dichos uno o más de otros restos de diácido aromático se derivan de ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-dibenzoico, o mezclas de los mismos.
- 60 17. Artículo que comprende la lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.
18. Artículo según la reivindicación 17, seleccionado del grupo que consiste en sustrato de señalización, vidriado, un sustrato de visualización y un disco.
19. Artículo según la reivindicación 17, en el que dicho artículo está termoconformado o moldeado por inyección.
- 65 20. Método para fabricar una lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en la que la lámina comprende un poliéster, comprendiendo dicho método:

ES 2 280 118 T3

a) conformar el poliéster; y

b) preparar una lámina a partir del poliéster.

5 21. Método según la reivindicación 20, en el que producir la lámina comprende extruir, colar en disolución o moldear por inyección el poliéster.

22. Método según la reivindicación 20 o la reivindicación 21, que comprende además termoconformar dicha lámina en la forma deseada.

10

23. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, en el que conformar el poliéster comprende:

(a) combinar en un reactor un monómero que comprende un resto de tereftaloílo; opcionalmente, uno o más de otros monómeros que comprenden un resto de diácido aromático; un monómero que comprende un resto de etilenglicol; un monómero que comprende un resto de isosorbida; y opcionalmente, uno o más de otros monómeros que comprenden un resto de diol con un catalizador de condensación adecuado para la condensación de diácidos aromáticos y glicoles; y

(b) calentar dichos monómeros y dichos catalizadores hasta una temperatura suficiente para polimerizar dichos monómeros en un polímero de poliéster que tiene al menos el resto de tereftaloílo, resto de etilenglicol, resto de isosorbida y resto de dietilenglicol,

en el que se continúa dicho calentamiento durante un tiempo suficiente para dar un poliéster que tiene una viscosidad inherente de al menos 0,35 dl/g cuando se mide como una disolución al 1% (peso/volumen) de dicho poliéster en o-clorofenol a una temperatura de 25°C.

24. Método según la reivindicación 23, que comprende además aumentar el peso molecular de dicho poliéster mediante la polimerización en estado sólido.

30 25. Método según la reivindicación 24, en el que dicha polimerización en estado sólido comprende:

(a) cristalizar dicho poliéster calentando dicho poliéster a una temperatura en el intervalo de 115°C a 140°C; y

(b) calentar dicho poliéster a vacío o en una corriente de gas inerte en una temperatura elevada superior a 140°C pero inferior a la temperatura de fusión de dicho poliéster para dar un poliéster que tiene una viscosidad inherente aumentada.

26. Método según la reivindicación 25, en el que dicha etapa (b) de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de 195°C a 198°C durante aproximadamente 10 horas.

40

27. Método según la reivindicación 25, en el que dicha viscosidad inherente aumentada es de al menos 0,65 dl/g.

45

50

55

60

65