

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 633**

51 Int. Cl.:

C08G 63/189 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2015 PCT/IN2015/050080**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2016 WO16020937**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2015 E 15775273 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3177664**

54 Título: **Poli(naftalato de butileno) modificado para un rendimiento mejorado y procedimiento de producción del mismo**

30 Prioridad:

05.08.2014 IN 2215DE2014

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

03.02.2020

73 Titular/es:

**ESTER INDUSTRIES LIMITED (100.0%)
Pilibhit Road, Sohan Nagar Khatima, Udham
Singh Nagar District
Charubeta, Uttarakhand 262308, IN**

72 Inventor/es:

**KULKARNI, SANJAY TAMMAJI;
DILLYRAJ, BALASUNDARAM y
VYAS, CHANDRAKANT OMKAR**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 739 633 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

Poli(naftalato de butileno) modificado para un rendimiento mejorado y procedimiento de producción del mismo

5 **Campo de la invención:**

La presente invención se refiere, en general, a productos de poliéster y al rendimiento mejorado de los mismos. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de poli(naftalato de butileno) y a productos de los mismos para su uso en aplicaciones en las que se consiguen propiedades térmicas, mecánicas, como barrera y ópticas mejoradas.

Antecedentes de la invención:

El poli(naftalato de butileno) (PBN) es un poliéster de la familia del poliéster de naftalato. Tiene resistencia al desgaste, características de deslizamiento, resistencia a la hidrólisis y resistencia química excelentes. En comparación con su poliéster análogo, tiene propiedades como barrera a los gases superiores, resistencia a la hidrólisis y química excelentes, rendimiento de deslizamiento excelente, alta temperatura de flexión bajo carga y cristalización más rápida, lo que hace que sea superior a otros poliésteres tales como poli(tereftalato de butileno), poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol (PET-G).

El poliéster PBN se ha usado en una variedad de aplicaciones debido a sus mejores propiedades de desgaste que el poli(sulfuro de fenileno) (PPS) y el poliacetal además de una resistencia química excelente, propiedades como barrera superiores y características de deslizamiento superiores.

Cuando no se desean que se engranen engranajes compuestos por mismo material, se usa PBN y su aplicación comercial actual incluye componentes en palancas de cambio de marcha. Debido a sus propiedades como barrera a los gases superiores, se utiliza como material de lámina posterior para cargadores de baterías solares en los que se prevé una vida útil de menos de 10 años y el cargador se usará normalmente en interiores. Las láminas posteriores se componen normalmente de estructuras multicapa. El PBN puede usarse además para producir depósitos de combustible, mangueras y transportadores de combustible.

Las aplicaciones del PBN en envasado están muy limitadas hasta ahora debido a su característica de cristalización rápida que da como resultado un recipiente opaco, pero al mismo tiempo sus propiedades como barrera a los gases hacen que sea uno de los poliésteres más preferidos para recipientes, mangueras, almacenamiento y transportador de combustible.

Puede cristalizarse polímero amorfo mediante cristalización térmica mientras se enfría a partir de la masa fundida y se calienta el polímero solidificado por encima de temperatura ambiente, y se somete a estirado mecánico (cristalización inducida por tensión). La cristalización afecta a las propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y químicas de los polímeros dependiendo del tamaño de los cristales. El grado de cristalinidad se estima mediante diferentes métodos analíticos y oscila normalmente entre el 10% y el 80%, así los polímeros cristalizados se denominan a menudo materiales "semicristalinos".

Las propiedades de los poliésteres semicristalinos están determinadas no sólo por el grado de cristalinidad, sino también por el tamaño y la orientación de las cadenas moleculares.

Por tanto, se desea conseguir la cristalización apropiada del poliéster de poli(naftalato de butileno) para mejorar sus propiedades ópticas, como barrera, mecánicas y térmicas. Los polímeros semicristalinos habitualmente parecen opacos debido a la dispersión de luz en los numerosos límites entre las regiones cristalina y amorfa. La velocidad de cristalización se estima mediante el método de cristalización de la semivida. La semivida de cristalización ($T_{1/2}$) es la semivida requerida para conseguir la cristalización del polímero en estado fundido mientras se estira o se calienta. Un mayor valor de $T_{1/2}$ significa una velocidad de cristalización lenta y viceversa. El $T_{1/2}$ para el poli(tereftalato de etileno) (PET) es de 18 segundos, para el poli(naftalato de etileno) (PEN) es de 115 segundos, para el PBT es de 3 segundos y para el PBN es de 1 segundo. Por tanto, debido a la velocidad de cristalización más rápida, el poli(naftalato de butileno) (PBN) siempre se encuentra con aspecto opaco, lo que hace que sea indeseable para su uso en la fabricación de recipientes transparentes.

Se desea diseñar y producir un poliéster de poli(naftalato de butileno) modificado controlando su tamaño cristalino y velocidad de cristalización, dado que la cristalización controlada del poli(naftalato de butileno) potencia adicionalmente su transparencia.

Ha habido una divulgación del procedimiento de supresión de la velocidad de cristalización del poli(naftalato de butileno). Se hace referencia a la patente estadounidense 6.451.966 en la que se divulga un procedimiento para suprimir la velocidad de cristalización de poliésteres tales como PET, PBT, PEN, PBN en polimerización en estado sólido (SSP). En este procedimiento, se ha divulgado la incorporación de una baja concentración de ácido isoftálico y etilenglicol para suprimir la velocidad de cristalización durante el procedimiento de SSP con el fin de conseguir una

mejor velocidad de SSP. La patente '966' no divulga ningún aumento de la cristalinidad y transparencia del poli(naftalato de butileno) y limita su efecto a la transparencia de producto compuesto por poliéster de poli(naftalato de butileno). No proporciona una solución para eliminar el enturbiamiento en un recipiente compuesto por copolímero de poli(naftalato de butileno).

Puede hacerse referencia a la patente estadounidense 5.612.423 que sugiere un procedimiento para preparar copolímeros cristalizables tales como PET, PBN, con altos pesos moleculares y altos puntos de fusión. En ese documento, se continúa con la polimerización en estado sólido (SSP) hasta que la viscosidad intrínseca (V.I.) del polímero alcanza cualquier nivel deseado. Así, el procedimiento reivindicado controla la velocidad de cristalización basándose en las características de V.I. Además, no divulga el uso de ácido isoftálico, monoetilenglicol o dietilenglicol o ciclohexanodimetanol (CHDM) como comonomero. Sin embargo, dicho procedimiento no enseña sobre la transparencia y propiedades como barrera mejoradas del producto final. En dicha patente, no hay ninguna referencia de la transparencia y propiedades como barrera del poli(naftalato de butileno) mientras se produce un recipiente.

Sin embargo, no hay muchos informes que describan específicamente un poli(naftalato de butileno) modificado. Por tanto, hay una necesidad urgente de producir poliéster de poli(naftalato de butileno) modificado con transparencia potenciada y propiedades mejoradas. La presente invención supera el problema de la pérdida de transparencia en el poli(naftalato de butileno) debido a su rápida cristalización de poli(naftalato de butileno) consiguiendo la cristalización apropiada de poli(naftalato de butileno).

La velocidad de cristalización y crecimiento del tamaño cristalino se controlan retardando ligeramente la velocidad de cristalización. El ligero retardo en la velocidad de cristalización fomenta el crecimiento de nucleación requerido, limitando de ese modo el tamaño de las unidades cristalinas y garantiza la transparencia junto con un aumento de la cristalinidad haciendo que puedan usarse en una aplicación de envasado para recipientes transparentes tanto en recipientes monocapa así como multicapa.

El documento EP 1 650 260 A1 menciona combinaciones de resinas de barrera que consisten en una composición de poli(terefelato de etileno) (PET) y poli(naftalato de trimetileno) (PTN) o PET y poli(naftalato de butileno) (PBN).

Objeto de la invención:

Un objeto de la presente invención es modificar poliéster de poli(naftalato de butileno) para conseguir una transparencia excelente, altas propiedades como barrera y el uso del mismo en la fabricación de recipientes.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar poliéster de poli(naftalato de butileno) transparente que tiene resistencia química excelente, resistencia a la hidrólisis excelente, rendimiento de deslizamiento excelente, alta temperatura de flexión bajo carga y cristalización rápida pero controlada.

Además, el objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar poliéster de poli(naftalato de butileno) transparente con propiedades ópticas mejoradas, tales como alta claridad y transparencia excelente.

Todavía más, un objeto de la presente invención es proporcionar recipientes de envasado compuestos por poliéster y capaces de resistir la alta temperatura sin experimentar ninguna deformación ni contracción y tiene una vida útil en almacenamiento mejorada debido a sus propiedades como barrera superiores.

Además, un objeto de la presente invención es preparar recipientes usando copolímeros de poli(naftalato de butileno) a través de moldeo por extrusión-soplado (IBM), moldeo por inyección-estirado-soplado (ISBM) y moldeo por extrusión-soplado (EBM) y los métodos similares evitando la turbidez térmica que se produce debido a una cristalización más rápida de poli(naftalato de butileno).

Otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción que no pretende limitar el alcance de la presente divulgación.

Sumario de la invención:

La presente divulgación se refiere a productos compuestos por el poliéster de poli(naftalato de butileno) modificado, que comprenden: al menos un ácido naftalenodicarboxílico o un éster del mismo; butanodiol; al menos un comonomero seleccionado del grupo de alquilendiol, diol cíclico, ácido alifático, ácido aromático, poliéster en una cantidad del 1 al 20% en peso; al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en plastificante líquido en una cantidad del 0,5 al 2% en peso; al menos un agente de nucleación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm; al menos un agente de ramificación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm; al menos un agente antioxidante en una cantidad que oscila desde el 0,1 hasta el 5% en peso; al menos un agente de estabilización; al menos un aditivo y opcionalmente, al menos un oligómero con extremos ocupados en una cantidad del 1 al 20% en peso, en los que, dicho poliéster de poli(naftalato de butileno) se caracteriza, en los que dicho poliéster presenta una o más

propiedades tal como sigue: intervalo de L* de color mayor de 50 (>50); b* de color oscila desde 1 hasta 15; contenido en monoetileno de menos del 10%; temperatura de transición vítrea en el intervalo de 60°C a 85°C; y valor de turbidez < 7 UNT.

5 La presente divulgación se refiere a un poliéster de poli(naftalato de butileno) transparente para su uso en la fabricación de recipientes monocapa y multicapa, presentando el producto de poliéster al menos uno de: una viscosidad interna equivalente a poli(tereftalato de etileno) de > 0,50 dl/g; un contenido en oligómero de menos del 1,5% en peso; un contenido en dietileno de menos del 10% en peso; un grupo de extremo carboxílico de menos de 100 meq/kg; valor de turbidez < 7 UNT, en el que dicho poliéster de poli(naftalato de butileno) se usa para mejorar el rendimiento como barrera y mantener la transparencia del poliéster de poli(tereftalato de etileno) y productos compuestos por el mismo.

15 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poliéster de poli(naftalato de butileno) transparente, para mejorar el rendimiento como barrera de poliésteres usados en la producción de recipientes monocapa o multicapa, que comprende las etapas de: mezclar butanodiol con catalizadores de polimerización, monoetilenglicol, tóner de color, y al menos un agente de supresión de la cristalización en una cantidad que oscila desde el 1 hasta el 20% en peso basándose en el peso total del poliéster, en el que dicho agente de supresión de la cristalización controla la velocidad de cristalización con el fin de controlar el tamaño y la forma de los cristales para garantizar su transparencia; hacer reaccionar dicha mezcla con ácido naftalenodicarboxílico o un éster del mismo para obtener un producto oligomerizado mediante esterificación o intercambio de ésteres; polimerizar dicho oligómero usando al menos un catalizador de polimerización para obtener gránulos de poliéster de poli(naftalato de butileno) amorfo; cristalizar dichos gránulos de poliéster de poli(naftalato de butileno); y someter dichos gránulos de poliéster a polimerización en estado sólido para mejorar la viscosidad intrínseca (V.I.) hasta más de 0,40 dl/g, en el que el agente de supresión de la cristalización es al menos uno seleccionado de monoetilenglicol, dietilenglicol, diol cíclico, ácido alifático o aromático, poliéster, o una combinación de los mismos.

25 En la presente invención, el comonomero (conocido a continuación en el presente documento como "agente de supresión de la cristalización" o "agente de control de la cristalización") usado para suprimir la velocidad de cristalización, es al menos uno seleccionado de monoetilenglicol, dietilenglicol, diol cíclico, ácido alifático o aromático, poliéster, o una combinación de los mismos. El comonomero usado en el procedimiento controla la velocidad de cristalización de poli(naftalato de butileno) requerida, así el comonomero actúa como agente de supresión o de retardo de la cristalización o agente de enfriamiento brusco durante la cristalización térmica mientras se enfría la fase en estado fundido.

35 En una realización de la presente invención, el diol cíclico usado como agente de supresión de la cristalización es ciclohexanodimetanol.

40 El ácido carboxílico usado como agente de supresión de la cristalización se selecciona del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasídico, ácido tápsico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido alfa-hidromucónico, ácido beta-hidromucónico, ácido alfa-butiril, alfa-etilglutárico, ácido alfa-beta-dietilsuccínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hemimelítico y ácidos 1,4-ciclohexanodicarboxílicos.

45 El ácido aromático usado como agente de supresión de la cristalización es un ácido isoftálico.

El poliéster usado como agente de supresión de la cristalización se selecciona del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol(PET-G) y poli(naftaleno de etileno) (PEN).

50 El poliéster de poli(naftalato de butileno) obtenido según el procedimiento de la presente invención puede usarse en aplicaciones de envasado tales como la preparación de recipientes monocapa y multicapa transparentes o productos de los mismos. El material o recipiente obtenido a partir del poliéster de la presente invención tiene una transparencia comparativamente excelente y propiedades mecánicas, térmicas, como barrera a los gases y ópticas superiores.

55 La presente invención se refiere un poliéster de poli(naftalato de butileno) usado para producir los recipientes de barrera a los gases y transparentes usando al menos un procedimiento de moldeo seleccionado del grupo que consiste en moldeo por inyección-soplado (IBM), moldeo por inyección-estirado-soplado (ISBM), moldeo por extrusión-soplado (EBM, incluyendo moldeo por soplado normal), y procedimiento de soplado con termofijado.

60 Estas y otras características, aspectos, y ventajas del presente contenido llegarán a entenderse mejor con referencia a la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas. Este sumario se proporciona para introducir una selección de conceptos en forma simplificada. Este sumario no pretende identificar las características clave o características esenciales del contenido reivindicado, ni pretende usarse para limitar el alcance del contenido reivindicado.

65 **Descripción detallada de la invención:**

Los presentes inventores han encontrado que el uso de agentes de supresión de la cristalización seleccionados tales como glicol alifático o cíclico, ácido alifático o aromático, y poliésteres, retarda o disminuye la velocidad de cristalización del poliéster de poli(naftalato de butileno) fomentando el crecimiento requerido de las unidades cristalinas mientras se reduce su tamaño. Tal supresión ligera de la velocidad de cristalización del poliéster de poli(naftalato de butileno) da como resultado sus propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y como barrera mejoradas.

También se ha encontrado que el uso de algún comonomero preferido mejora las propiedades de transparencia y como barrera a los gases del poliéster de poli(naftalato de butileno) mientras todavía consigue las mayores cristalinidad y temperatura de transición vítrea requeridas.

Los comonomeros usados en el procedimiento de la presente invención (también conocidos como agentes de supresión de la cristalización) controlan la cristalización del poli(naftalato de butileno) modificado consiguiendo de ese modo buenas propiedades de transparencia y como barrera del mismo.

La presente divulgación proporciona un poliéster de poli(naftalato de butileno) modificado que puede usarse en envasado para producir recipientes transparentes. Un recipiente de envasado, un material de envasado o una preforma preparados a partir del poliéster de poli(naftalato de butileno) modificado proporciona transparencia excelente, propiedades como barrera superiores, buenas propiedades térmicas y mecánicas.

La presente divulgación proporciona un poliéster de poli(naftalato de butileno) que tiene transparencia excelente y altas propiedades como barrera que comprende: ácido naftalenodicarboxílico o un éster del mismo; butanodiol; agente de supresión de la cristalización; agente seleccionado del grupo que consiste en plastificante líquido; agente de nucleación; agente de ramificación; agente antioxidante; agente de estabilización; aditivo y opcionalmente, oligómero con extremos ocupados, en el que dicho poliéster presenta una o más propiedades tal como sigue: intervalo de L* de color mayor de 50 (>50); b* de color oscila desde 1 hasta 15; contenido en monoetileno de menos del 10%; temperatura de transición vítrea en el intervalo de 60°C a 85°C; y valor de turbidez < 7 UNT.

La presente divulgación se refiere a productos compuestos por poliéster de poli(naftalato de butileno) transparente, que comprenden: un ácido naftalenodicarboxílico o un éster del mismo; butanodiol; un comonomero seleccionado del grupo de alquilendiol, diol cíclico, ácido alifático, ácido aromático, poliéster en una cantidad del 1 al 20% en peso; agente seleccionado del grupo que consiste en plastificante líquido en una cantidad del 0,5 al 2% en peso; agente de nucleación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm; agente de ramificación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm; agente antioxidante en una cantidad que oscila desde el 0,1 hasta el 5% en peso; agente de estabilización; aditivo y opcionalmente, oligómero con extremos ocupados en una cantidad del 1 al 20% en peso.

El poliéster de la presente divulgación presenta una o más propiedades de L* de color que oscila desde el 58 hasta el 73%; b* de color oscila desde 1 hasta 15; contenido en monoetileno de menos del 6,5%; temperatura de transición vítrea en el intervalo de 60°C a 85°C; valor de turbidez es > 5 UNT.

El poliéster se obtiene a partir de la esterificación de ácido naftalenodicarboxílico (NDA) o dicarboxilato de 2,6-dimetil-naftaleno (NDC) y 1,4-butanodiol; y polimerización posterior del prepolímero obtenido de la esterificación en presencia de al menos un comonomero seleccionado de monoetilenglicol, dietilenglicol, diol cíclico, ácido alifático o aromático, poliéster, o una combinación de los mismos. El comonomero usado en el procedimiento controla la velocidad de cristalización requerida de poli(naftalato de butileno), así el comonomero actúa como agente de retardo o de supresión de la cristalización o agente de enfriamiento brusco durante la cristalización térmica mientras se enfría la fase en estado fundido.

La presente invención se refiere a un procedimiento en el que el diol cíclico usado como comonomero es ciclohexanodimetanol.

El ácido carboxílico usado como comonomero se selecciona del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasídico, ácido tápsico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido alfa-hidromucónico, ácido beta-hidromucónico, ácido alfa-butyl, alfa-etilglutárico, ácido alfa-beta-dietilsuccínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hemimelítico y ácidos 1,4-ciclohexanodicarboxílicos.

El poliéster usado como comonomero se selecciona del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol (PET-G) y poli(naftaleno de etileno) (PEN).

Los términos "comonomero" y "agente de supresión de la cristalización" pueden usarse de manera intercambiable en la totalidad de la memoria descriptiva sin afectar a su intención original o contribución técnica a la presente invención.

Ejemplos del comonomero útiles con el propósito de la presente invención son al menos uno seleccionado del grupo

que consiste en monoetilenglicol, dietilenglicol, ácido isoftálico, poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol (PET-G) y 1,4-ciclohexanodimetanol en una cantidad de hasta el 5%, agente de nucleación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm y plastificante líquido en una cantidad del 0,5 al 2% en peso basándose en el peso de poliéster, al menos un agente de estabilización y al menos un agente antioxidante en una cantidad que oscila desde el 0,1 hasta el 5% en peso basándose en los pesos de poliéster. Otros agentes útiles con el propósito de la presente invención incluyen al menos un oligómero con extremos ocupados en una cantidad de desde el 1 hasta el 20% en peso basándose en el peso total del poliéster.

El agente de ramificación útil con el propósito de la presente invención incluye, pero no se limita a, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (ácido trimelítico); 1,2,4-benzenotricarboxilato de trimetilo; anhídrido 1,2,4-benzenotricarboxílico (anhídrido trimelítico); ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico; ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico); dianhídrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (anhídrido piromelítico); dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico; dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico; ácido cítrico; ácido tetrahidrofurano-2,3,4,5-tetracarboxílico; ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico; pentaeritritol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol; ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico; sorbitol; glicerol y combinaciones de los mismos. Particularmente, se usan agentes de ramificación tales como pentaeritritol, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido piromelítico y sorbitol.

Un agente de ramificación puede estar presente en el poliéster de la presente invención en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm.

El agente de nucleación mejora la cristalinidad y aumenta la temperatura de deformación térmica del producto de poliéster. El agente de nucleación puede ser orgánico o inorgánico. El agente de nucleación inorgánico útil con el propósito de la presente invención incluye, pero no se limita a, silicato de calcio, polvo de nanosilice, talco, microtalco, caolín, caolinita, montmorillonita, mica sintética, sulfuro de calcio, nitruro de boro, sulfato de bario, óxido de aluminio, óxido de neodimio y una sal de metal de fosfonato de fenilo. El agente de nucleación inorgánico puede modificarse mediante un material orgánico para mejorar su dispersabilidad en el producto de poliéster de la presente invención.

Los ejemplos de agente de nucleación orgánico incluyen, pero no se limitan a, sales de metal de ácidos carboxílicos tales como benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de litio, benzoato de calcio, benzoato de magnesio, benzoato de bario, tereftalato de litio, tereftalato de sodio, tereftalato de potasio, oxalato de calcio, laurato de sodio, laurato de potasio, miristato de sodio, miristato de potasio, miristato de calcio, octacosanoato de sodio, octacosanoato de calcio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de litio, estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de bario, montanato de sodio, montanato de calcio, toluoilato de sodio, salicilato de sodio, salicilato de potasio, salicilato de zinc, dibenzoato de aluminio, dibenzoato de potasio, dibenzoato de litio, β-naftalato de sodio y ciclohexanocarboxilato de sodio; sulfonatos orgánicos tales como p-toluenosulfonato de sodio y sulfoisofталato de sodio; amidas de ácidos carboxílicos tales como amida de ácido esteárico, amida de ácido etilen-bis-láurico, amida del ácido palmítico, amida del ácido hidroxiesteárico, amida del ácido erúxico y trimesato de tris(*t*-butilamida); sales de metal de compuestos fosfóricos tales como bencilidensorbitol y derivados del mismo, 2,2'-metilénbis(4,6-di-*t*-butilfenil)fosfato de sodio y 2,2'-metilénbis(4,6-di-*t*-butilfenil)sodio.

Un agente de nucleación puede estar presente en el poliéster de la presente invención en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm.

Los ejemplos de plastificante líquido útiles con el propósito de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, N-isopropil-bencenosulfonamida, N-*terc*-butil-bencenosulfonamida, N-pentil-bencenosulfonamida, N-hexil-bencenosulfonamida, N-n-octil-bencenosulfonamida, N-metil-N-butyl-bencenosulfonamida, N-metil-N-etil-bencenosulfonamida, N-metil-N-propil-bencenosulfonamida, N-etil-N-propil-bencenosulfonamida, N-etil-p-etil-bencenosulfonamida, N-etil-p-(*t*-butil)bencenosulfonamida, N-butyl-p-butyl-bencenosulfonamida, N-butyl-toluenosulfonamida, N-*t*-octil-toluenosulfonamida, N-etil-N-2-etilhexil-toluenosulfonamida, N-etil-N-*t*-octil-toluenosulfonamida y trimelitato de tri-octilo.

Los ejemplos de agente antioxidante incluyen, pero no se limitan a, Irganox 1010, Irganox 1076, Irgafos 126 e Irgafos 168.

Un agente antioxidante puede estar presente en el poliéster de la presente invención en una cantidad del 0,1% en peso al 5% en peso.

Los ejemplos de agente de estabilización incluyen, pero no se limitan a, ácido ortofosfórico, fosfato de trimetilo (TMP), fosfato de trifenilo (TPP) y fosfonoacetato de trietilo (TEPA). Preferiblemente, se usa ácido ortofosfórico como agente de estabilización.

Los ejemplos del oligómero con extremos ocupados incluyen, pero no se limitan a, oligómeros de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(naftalato de trimetileno) y poli(naftalato de butileno).

Un oligómero con extremos ocupados puede estar presente en el poliéster de la presente invención en una cantidad del 1 al 20% en peso.

- 5 El producto de poliéster de la presente invención puede comprender además aditivos que incluyen, pero no se limitan a, pigmentos; estabilizadores térmicos, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, adyuvantes de procesamiento; modificadores de impacto.

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poliéster de poli(naftalato de butileno) transparente para mejorar el rendimiento como barrera de poliésteres usados en la producción de recipientes monocapa o multicapa, que comprende las etapas de: mezclar butanodiol con catalizadores de polimerización, monoetilenglicol, tóner de color, y al menos un agente de supresión de la cristalización en una cantidad del 1 al 20% en peso basándose en el peso total del poliéster, en el que dicho agente de supresión de la cristalización controla la velocidad de cristalización con el fin de controlar el tamaño y la forma de los cristales para garantizar su transparencia; hacer reaccionar dicha mezcla con ácido naftalenodicarboxílico o un éster del mismo para obtener un producto oligomerizado mediante esterificación o intercambio de ésteres; polimerizar dicho oligómero usando al menos un catalizador de polimerización para obtener gránulos de poliéster de poli(naftalato de butileno) amorfo; cristalizar dichos gránulos de poliéster de poli(naftalato de butileno); y someter dichos gránulos de poliéster a polimerización en estado sólido para mejorar la viscosidad intrínseca (V.I.) hasta más de 0,40 dl/g, en el que el agente de supresión de la cristalización es al menos uno seleccionado de monoetilenglicol, dietilenglicol, diol cíclico, ácido alifático o aromático, poliéster, o una combinación de los mismos.

25 En la presente divulgación, el poliéster de poli(naftalato de butileno) transparente puede producirse mediante un procedimiento que comprende: obtener prepolímeros haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico o un éster compuesto por el mismo, y butanodiol con agente de supresión de la cristalización en presencia de catalizadores, agente de supresión de la cristalización o comonomero, tóner de color y otros aditivos esenciales para el procedimiento, en el que la esterificación se lleva a cabo a de aproximadamente 150°C a 202°C de temperatura de producto y de aproximadamente 220°C a 240°C de temperatura de HTM a presión atmosférica durante aproximadamente de 4 a 5 horas, se retira el subproducto del reactor después de aproximadamente 2,5 horas y de manera posterior al final de la esterificación; polimerizar los prepolímeros así obtenidos en un reactor de policondensación a una temperatura de aproximadamente 195°C a 250°C (temperatura de producto) y de aproximadamente 260°C a 270°C (temp. de HTM) a la presión ambiental; extruir en estado fundido el copoliéster, y cortar bajo agua fría en gránulos amorfos; polimerizar en estado sólido los gránulos para conseguir la V.I. requerida del poliéster.

35 La presente divulgación se refiere a un poliéster de poli(naftalato de butileno) transparente para su uso en la fabricación de recipientes monocapa y multicapa, presentando el producto de poliéster al menos uno de: una viscosidad interna equivalente a poli(tereftelato de etileno) de > 0,50 dl/g; un contenido en oligómero de menos del 1,5% en peso; un contenido en dietileno de menos del 10% en peso; un grupo de extremo carboxílico de menos de 100 meq/kg; valor de turbidez < 7 UNT, en el que dicho poliéster de poli(naftalato de butileno) se usa para mejorar el rendimiento como barrera y mantener la transparencia del poliéster de poli(tereftelato de etileno) y productos compuestos por el mismo.

45 En la presente divulgación, el ácido dicarboxílico usado en el procedimiento mencionado anteriormente incluye, pero no se limita a, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasídico, ácido tápsico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido alfa-hidromucónico, ácido beta-hidromucónico, ácido alfa-butil, alfa-etilglutárico, ácido alfa-beta-dietilsuccínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hemimelítico, ácidos 1,4-ciclohexanodicarboxílicos y ácido naftalatodicarboxílico. En la divulgación, el ácido dicarboxílico usado se selecciona del grupo que consiste en ácido tereftálico; ácido isoftálico; ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y combinaciones de los mismos. En una realización preferida de la presente invención, el ácido dicarboxílico usado en el procedimiento es ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o un éster del mismo. En una realización, el ácido dicarboxílico preferido es ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

55 En la presente invención, el agente de supresión de la cristalización es al menos uno seleccionado del grupo de monoetilenglicol, dietilenglicol, diol cíclico, ácido alifático o aromático, poliéster, o una combinación de los mismos. El agente de supresión usado en el procedimiento controla la velocidad de cristalización requerida de poli(naftalato de butileno) durante el procedimiento, así el agente de supresión actúa como agente de retardo o de supresión de la cristalización o agente de enfriamiento brusco durante la cristalización térmica mientras se enfría la fase en estado fundido.

60 En una realización de la presente invención, el agente de supresión de la cristalización es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monoetilenglicol, dietilenglicol, ácido isoftálico, ciclohexanodimetanol, o una combinación de los mismos.

65 En una realización de la presente invención, el poliéster es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en

poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol (PET-G), poli(naftaleno de etileno) (PEN) o una combinación de los mismos.

5 En la presente invención, el agente de supresión de la cristalización se usa en una cantidad que oscila desde aproximadamente el 1 hasta el 20% en peso basándose en el peso de polímero.

En una realización, el éster del ácido dicarboxílico aromático se selecciona del grupo que consiste en tereftalato de dimetilo; isoftalato de dimetilo; dicarboxilato de dimetil-2,6-naftaleno, y combinaciones de los mismos.

10 En una realización en la que se usa diol cicloalifático tal como (cis,trans)-1,3-ciclohexanodimetanol y (cis,trans)-1,4-ciclohexanodimetanol, se complementa con al menos un diol cíclico o ramificado adicional.

15 En la presente divulgación, el agente de supresión se hace reaccionar con al menos un ácido dicarboxílico aromático o un éster del mismo a de 200 a 260°C para obtener un prepolímero después de esterificación o transesterificación. La reacción está catalizada por catalizadores tales como 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 la que R es un grupo alquilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono). También pueden usarse óxidos solubilizados en glicol de estas sales de metal tales como ácido n-butilestanoico.

20 En una realización preferida, los catalizadores incluyen, pero no se limitan a, trióxido de antimonio, dióxido de germanio y titanato de tetraisopropilo. El producto esterificado o transesterificado se convierte simultáneamente en el producto oligomerizado. El producto oligomerizado puede usarse para recubrir gránulos de poliéster normales y luego procesarse para polimerización en estado sólido para aumentar la viscosidad de poliéster para obtener propiedades mecánicas y T_g mejoradas.

25 Ejemplos de dicarboxilato de alquilenarilo incluyen, pero no se limitan a, tereftalato de etileno; isoftalato de etileno; 2,6-naftalato de etileno; 3,4'-difenil éter-dicarboxilato de etileno; hexahidroftalato de etileno; 2,7-naftalato de etileno; ftalato de etileno y 4,4'-metilénbis(benzoato) de etileno.

30 La reacción de polimerización se lleva a cabo mediante un procedimiento conocido por un experto en la técnica que incluye etapas de procedimiento tales como reacciones de policondensación y polimerización en estado sólido para obtener poli(naftalato de butileno) modificado con transparencia excelente. El poliéster fabricado en la reacción de polimerización se cristaliza en cualquier cristalizador convencional y se procesa posteriormente en polimerización en estado sólido (SSP) de manera discontinua o continua para obtener la viscosidad intrínseca (V.I.) deseada. La SSP de manera discontinua puede purgarse con nitrógeno para acelerar la reacción. En SSP de manera continua, el gas nitrógeno circulante se usa como portador de los subproductos.

35 La reacción de polimerización se lleva a cabo usando al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en agente de ramificación, agente de nucleación y plastificante líquido.

40 También pueden añadirse aditivos antes o durante o después de la reacción de polimerización para conferir la propiedad requerida al poliéster resultante. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, pigmentos; aditivos retardantes de la llama tales como decabromodifenil éter y fosfatos de triarilo, tales como fosfato de trifenilo; agentes de refuerzo tales como fibras de vidrio; estabilizadores térmicos; estabilizadores frente a la luz ultravioleta, adyuvantes de procesamiento, modificadores de impacto, aditivos de potenciación del flujo, ionómeros, polímeros liquidocristalinos, fluoropolímeros, olefinas incluyendo olefinas cíclicas, poliamidas y copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

45 Después de alcanzar un grado de polimerización requerido en la fase en estado fundido de la reacción de policondensación, el copolímero de poli(naftalato de butileno) se granula en gránulos.

50 La reacción de polimerización se lleva a cabo usando al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en agente de ramificación o agente de extensión de cadena, agente de nucleación y plastificantes líquidos.

55 También pueden añadirse aditivos antes o durante o después de la reacción de polimerización para conferir la propiedad requerida al poliéster resultante. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, pigmentos; estabilizadores térmicos; estabilizadores frente a la luz ultravioleta, adyuvantes de procesamiento y modificadores de impacto.

60 Se describieron ejemplos de agentes útiles con el propósito de la presente divulgación antes en el presente documento.

65 Se extruye el poli(naftalato de butileno) modificado y se granula usando un cortador submarino para obtener gránulos que son transparentes. Los gránulos se secan, se moldean por inyección hasta dar una preforma mediante procesamiento a una temperatura por encima de su punto de fusión. Las preformas se procesan adicionalmente para dar recipientes mediante IBM (moldeo por inyección-soplado); ISBM (moldeo por inyección-estirado-soplado). Estos recipientes son transparentes y pueden ser monocapa o multicapa.

La presente divulgación también proporciona un producto de envasado que comprende el poliéster obtenido según la presente divulgación. El producto de envasado puede ser una preforma o un material de envasado o un recipiente de envasado.

5 El poli(naftalato de butileno) modificado obtenido según la presente invención confiere propiedades como barrera y transparencia mejoradas [valor de turbidez por debajo de 7 unidades nefelométricas de turbidez (UNT)], y mejora las propiedades como barrera a los gases del poliéster en el que se añade sin ningún efecto adverso sobre la turbidez. El PBN preparado según la presente invención puede usarse para fabricar recipientes mediante procedimientos ISBM, IBM, IM, EBM normales, con o sin un procedimiento de moldeo por soplado por termofijado para aplicaciones
10 en diversos refrescos, bebidas deportivas, salsas, mermeladas etc. Los recipientes pueden ser monocapa o multicapa.

Otra realización de la presente invención será el poli(naftalato de butileno) que tiene un valor de turbidez de menos de 5 UNT.

15 Además, el poli(naftalato de butileno) de la presente invención tiene un valor de turbidez de menos de 3 UNT.

El poliéster de poli(naftalato de butileno) de la presente invención puede usarse para producir los recipientes de envasado transparentes y productos de los mismos.

20 La presente invención se describe adicionalmente a la luz de los siguientes ejemplos que se exponen sólo con el propósito de ilustración y no deben interpretarse que limitan el alcance de la divulgación.

25 Parámetros de calidad y métodos analíticos

El poliéster de la presente divulgación presenta una o más propiedades de: viscosidad intrínseca mayor de 0,48 dl/g, el valor de L^* de color es mayor del 50%, preferiblemente menor de 0,58 dl/g; b^* de color oscila desde 1,0 hasta 15,0; contenido en monoetilenglicol de menos del 10%; temperatura de transición vítrea en el intervalo de 60 a 85°C; valor de turbidez de menos de 7 UNT, preferiblemente de menos de 3 UNT. Se usan dichas propiedades como
30 parámetros de calidad del producto terminado final.

Se han medido los parámetros de calidad del poliéster según la presente divulgación mediante diversos métodos analíticos bien conocidos. Tales métodos analíticos que se han usado para la medición de los parámetros físicos del poliéster de la presente divulgación son: ecuación de Billmeyer para la medición de la viscosidad intrínseca; modelo ColorFlex de HunterLab n.º 45/0, n.º de serie CX 0969 para conocer el valor de indicadores de color tales como L^* , a^* y b^* ; equipo Haze Gard Plus (BYK Gardner) para conocer el valor de turbidez como % de turbidez por mm de grosor de muestra; cromatografía de gases (CG) para determinar el contenido en DEG del polímero; análisis mediante DSC para monitorizar las propiedades térmicas de todas las muestras de polímero a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10°C por minuto. Se usa DSC para conocer las temperaturas de transición vítrea (Tg), temperaturas de pico de exoterma de cristalización y calor de cristalización (ΔH), así como temperaturas de endoterma de pico y calor de fusión para todos los materiales.

Ejemplos

45 Los siguientes ejemplos no limitativos pretenden ilustrar, pero no limitar, el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1: Preparación de poli(naftalato de butileno) claro/transparente mediante la incorporación de monoetilenglicol (MEG) como comonomero

50 En un reactor de 250 l equipado con agitador, refrigerante, sistema de presurización y vacío, se convirtieron 9,43 kg de ácido naftalenodicarboxílico y 2,09 kg de 1,4-butanodiol en una razón molar de 1:1,6 por 10 kg de tamaño de lote de PBN en pasta y se alimentaron al reactor de esterificación. Se añade al reactor 1,48 g de catalizadores de polimerización TiPT (25 ppm como Ti) adicionales, que pueden prepararse mezclando TiPT con 200 ml de BDO. Se añaden otros productos químicos, tales como 1,44 kg (0,60 ppm como MEG) de monoetilenglicol (MEG) mientras se cargaba con BDO. Se añaden 0,003 kg de BT (0,3 ppm como BT) adicionales preparado mezclando BT con 100 ml de MEG, 0,70 kg de BDO (0,20 ppm como BDO) en diversas etapas de la esterificación.

55 Se llevó a cabo la esterificación a de 150°C a 202°C de temperatura de producto y de 220°C a 240°C de temperatura de HTM a presión atmosférica durante 300 minutos. Durante la esterificación se recogen 1,97 kg y 2,47 kg de MeOH como subproducto después de 150 minutos y al final de la esterificación.

60 Después de eso, se transfieren el prepolímero junto con todos los aditivos al reactor de policondensación y se lleva a cabo la polimerización a de 195°C a 250°C (temperatura de producto) y de 260°C a 270°C (temp. de HTM) a presión. Se monitorizó la reacción de policondensación basándose en el consumo de energía del aparato de agitación del reactor y se terminó la reacción para obtener una viscosidad intrínseca (V.I.) de aproximadamente 0,58±0,01 dl/g y se extruyó la masa fundida de copoliéster de poli(naftalato de butileno) y se cortó bajo agua y se recogió como
65

gránulos.

Pueden mejorarse adicionalmente estos gránulos hasta la V.I. requerida en la reacción de polimerización en estado sólido.

5 Ejemplo 2 (referencia): Preparación de poli(naftalato de butileno) claro o transparente mediante la incorporación de IPA como comonomero

10 En un reactor de 250 l equipado con agitador, refrigerante, sistema de presurización y vacío, inicialmente se calientan 4,7 kg de 1,4-butanodiol hasta una temperatura de 150 a 180°C, y luego se hacen reaccionar con 8 kg de dicarboxilato de 2,6-dimetil-naftaleno y 4,1 kg de ácido isoftálico en presencia de 2,45 g de catalizadores de polimerización, catalizador TnBT (35 ppm como Ti), que puede prepararse mezclándolo con 200 ml de 1,4-butanodiol, a una temperatura de 170 a 200°C y a presión atmosférica durante de dos a tres horas. Pueden añadirse los catalizadores y el ácido isoftálico en diversas etapas de la reacción de esterificación. Se llevó a cabo la reacción de esterificación a una temperatura de 150°C a 210°C a presión atmosférica durante de 3 a 4 horas. Durante la reacción de esterificación, se recoge metanol (MeOH) como subproducto.

15 Después de completarse la reacción de esterificación, se transfirieron los oligómeros junto con todos los aditivos al reactor de policondensación y se lleva a cabo la polimerización a de 195°C a 280°C a vacío. Se monitorizó la reacción de policondensación basándose en el consumo de energía del aparato de agitación del reactor y se terminó la reacción para obtener una V.I. de aproximadamente 0,52 a 0,60 dl/g y finalmente se extruyó la masa fundida de poliéster de poli(naftalato de butileno) y se granuló par dar los gránulos de poliéster. Pueden mejorarse adicionalmente estos gránulos hasta la V.I. requerida en la reacción de polimerización en estado sólido.

20 Ejemplo 3 (referencia): Preparación de poli(naftalato de butileno) claro mediante la incorporación de PET como comonomero

25 En un reactor de 250 l equipado con agitador, refrigerante, sistema de presurización y vacío, se calientan 2,9 kg de 1,4-butanodiol hasta una temperatura de 140 a 190°C, y entonces se hacen reaccionar con 7,06 kg de dicarboxilato de 2,6-dimetil-naftaleno en presencia de 2,06 g de catalizadores de polimerización, catalizador TnPT (35 ppm como Ti), que puede prepararse mezclando TnPT con 200 ml de 1,4-butanodiol para cada dosis, a una temperatura de 170 a 200°C y a presión atmosférica durante de tres a cuatro horas. Pueden añadirse los catalizadores en diversas etapas de la reacción de esterificación. Se llevó a cabo la reacción de esterificación a una temperatura de 150°C a 210°C a presión atmosférica durante de 3 a 4 horas. Durante la reacción de esterificación, se recoge metanol (MeOH) como subproducto.

30 Después de completarse la reacción de esterificación, se transfirieron los oligómeros junto con todos los aditivos al reactor de policondensación y se lleva a cabo la polimerización a de 195°C a 280°C a vacío. Además, se añadieron 3,00 kg de poli(tereftalato de etileno) al poliéster al final de la polimerización a una temperatura constante seleccionada en un intervalo de 240 a 260°C. La temperatura preferida es una temperatura de 255°C. Se monitorizó la reacción de policondensación basándose en el consumo de energía del aparato de agitación del reactor y se terminó la reacción para obtener una V.I. de aproximadamente 0,52 a 0,60 dl/g. Al final del procedimiento, se extruyó la masa fundida de poliéster de poli(naftalato de butileno) y se granuló para dar los gránulos de poliéster. Pueden mejorarse adicionalmente estos gránulos hasta la V.I. requerida en la reacción de polimerización en estado sólido.

35 Ejemplo 4 (referencia): Preparación de poli(naftalato de butileno) claro mediante la incorporación de PEN como comonomero

40 En un reactor de esterificación, se calientan 2,9 kg de 1,4-butanodiol hasta una temperatura de 140 a 190°C, y luego se hacen reaccionar con 7,06 kg de dicarboxilato de 2,6-dimetil-naftaleno en presencia de 2,06 g de catalizadores de polimerización, catalizador TnPT (35 ppm como Ti), que puede prepararse mezclando TnPT con 200 ml de 1,4-butanodiol para cada dosis, a una temperatura de 170 a 200°C y a presión atmosférica durante de tres a cuatro horas. Pueden añadirse los catalizadores en diversas etapas de la reacción de esterificación. Se llevó a cabo la reacción de esterificación a una temperatura de desde 150°C hasta 210°C a presión atmosférica durante de 3 a 4 horas. Durante la reacción de esterificación, se recoge metanol (MeOH) como subproducto.

45 Después de completarse la reacción de esterificación, se transfirieron los oligómeros junto con todos los aditivos al reactor de policondensación y se realiza la polimerización a de 195°C a 280°C a vacío. Además, se añadieron 3,00 kg de poli(naftalato de etileno) al poliéster al final de la polimerización a una temperatura constante seleccionada en un intervalo de 240 a 260°C. La temperatura preferida es una temperatura de 255°C. Se monitorizó la reacción de policondensación basándose en el consumo de energía del aparato de agitación del reactor y se terminó la reacción para obtener una V.I. de aproximadamente 0,52 a 0,60 dl/g. Al final del procedimiento, se extruyó la masa fundida de poliéster de poli(naftalato de butileno) y se granuló adicionalmente para dar los gránulos de poliéster. Pueden mejorarse adicionalmente estos gránulos hasta la V.I. requerida en la reacción de polimerización en estado sólido.

60

65

Los ejemplos anteriores son uno de tales métodos mediante los que puede prepararse poli(naftalato de butileno) modificado. Pueden conseguirse los objetivos de la invención usando comonomeros como agentes de supresión de la cristalización seleccionados del grupo que consiste en monoetilenglicol, dietilenglicol, propanodiol, butanodiol, ciclohexanodimetanol, hexanodiol y similares, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido brasídico, ácido tápsico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido alfa-hidromucónico, ácido beta-hidromucónico, ácido alfa-butil, alfa-etilglutárico, ácido alfa-beta-dietilsuccínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hemimelítico y ácidos 1,4-ciclohexanodicarboxílicos, poli(naftaleno de etileno) (PEN) y similares.

Se sintetizaron diferentes muestras del poliéster de polibutileno modificado usando el procedimiento similar dispuesto anteriormente en el ejemplo 1 usando la formulación mencionada en la tabla 1. La cantidad de las materias primas mencionadas en la tabla es en porcentaje en peso con respecto al polímero. Se midieron las temperaturas de fusión, de cristalización y de transición vítrea del poliéster usando DSC y se resumen los resultados en la tabla 2.

Tabla 1: Tabulación de las materias primas empleadas y resultados obtenidos en los ejemplos 1, 2, 3 y 4

| Materias primas | Unidad | Ejemplo 1 | Ejemplo 2* | Ejemplo 3* | Ejemplo 4* |
|---|--------|-----------|------------|------------|------------|
| NDC | kg | 9,43 | 8 | 7,06 | 7,06 |
| BDO | kg | 2,09 | 4,7 | 2,9 | 2,9 |
| MEG/PET/IPA/PEN | kg | 1,92 | 4,81 | 3 | 3 |
| BT | kg | 0,003 | - | - | - |
| TiPT (como Ti) | ppm | 50 | 35 | 35 | 35 |
| Informe de análisis para muestra amorfa | | | | | |
| V.I. a 25°C | DI/g | 0,57 | 0,683 | 0,583 | 0,583 |
| -COOH | meq/kg | 30 | 18 | 27 | 27 |
| L* de color | % | 58 | 63,1 | 71,6 | 71,6 |
| b* de color | - | 1,0 | 10,7 | 5 | 5 |
| Contenido en MEG / DEG | % | 6,5 | Nulo | 0,44 | 0,44 |
| Temp. de transición vítrea (Tg2) | °C | 80 | 68 | 65,4 | 65,4 |
| Punto de fusión (Tf1) | °C | 210 | 192 | 185 | 185 |
| Tch2 | °C | 97 | 149 | 69,8 | 69,8 |

*Ejemplo de referencia (no es según la presente invención)

Ejemplo 5: Fabricación de recipientes monocapa usando poliéster de poli(naftalato de butileno) modificado mediante el método de moldeo por inyección (IM)

Se usó el polímero del ejemplo 1 en una máquina de IM para fabricar recipientes. Antes de eso, se secaron los gránulos a la temperatura requerida con una duración de tiempo fija. Se enfrió el molde con agua fría de 6°C. El flujo del fundido fue satisfactorio. Se fabricaron los recipientes de 350 µm de grosor de pared. Los recipientes tenían buen color y transparencia con propiedades como barrera superiores.

Se explican las realizaciones en el presente documento y las diversas características y detalles ventajosos de las mismas con referencia a las realizaciones no limitativas en la descripción. Se omiten las descripciones de componentes y técnicas de procesamiento bien conocidos con el fin de no complicar de manera innecesaria las realizaciones en el presente documento. Los ejemplos usados en el presente documento pretenden meramente facilitar el entendimiento de los modos en que pueden ponerse en práctica las realizaciones en el presente documento y para permitir adicionalmente a los expertos en la técnica poner en práctica las realizaciones en el presente documento. Por consiguiente, no debe interpretarse los ejemplos como limitativos del alcance de las realizaciones en el presente documento.

La descripción anterior de las realizaciones específicas revelará de manera tan exhaustiva la naturaleza general de las realizaciones en el presente documento que otros pueden, aplicando el conocimiento actual, modificar y/o adaptar rápidamente para diversas aplicaciones tales realizaciones específicas sin apartarse del concepto genérico, y, por tanto, tales adaptaciones y modificaciones deben y pretenden comprenderse dentro del significado y la doctrina de equivalentes de las realizaciones divulgadas. Debe entenderse que la fraseología o terminología empleada en el presente documento es con el propósito de descripción y no de limitación. Por tanto, aunque se han descrito las realizaciones en el presente documento en términos de realizaciones preferidas, los expertos en la técnica reconocerán que las realizaciones en el presente documento pueden ponerse en práctica con su

modificación dentro del espíritu y alcance de las realizaciones descritas en el presente documento.

5 El uso de la expresión “al menos” o “al menos uno” sugiere el uso de uno o más elementos o componentes o cantidades, tal como puede ser el uso en la realización de la divulgación para conseguir uno o más de los objetos o resultados deseados.

10 Cualquier comentario sobre documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos y similares que se hayan incluido en esta memoria descriptiva es únicamente con el propósito de proporcionar un contexto para la divulgación. No debe tomarse como un reconocimiento de que todos y cada uno de estos contenidos forman parte de la base de la técnica anterior o eran conocimiento general común en el campo relevante para la divulgación dado que existían en algún sitio antes de la fecha de prioridad esta solicitud.

15 Aunque se ha puesto un énfasis considerable en el presente documento sobre las características particulares de esta invención, se apreciará que pueden realizarse diversas modificaciones, y que pueden realizarse muchos cambios en las realizaciones preferidas sin apartarse de los principios de la divulgación. Resultarán evidentes estas y otras modificaciones de la naturaleza de la invención o las realizaciones preferidas, para los expertos en la técnica a partir de la divulgación en el presente documento, mediante lo cual debe entenderse claramente que debe interpretarse el contenido descriptivo anterior meramente como ilustrativo de la divulgación y no como una limitación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar poliéster de poli(naftalato de butileno) transparente para mejorar el rendimiento como barrera de poliésteres usados en la producción de recipientes monocapa o multicapa, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
 - a) mezclar butanodiol con catalizadores de polimeración, monoetilenglicol, tóner de color, y al menos un agente de supresión de la cristalización en una cantidad del 1 al 20% en peso basándose en el peso total del poliéster, en la que dicho agente de supresión de la cristalización controla la velocidad de cristalización con el fin de controlar el tamaño y la forma de los cristales para garantizar su transparencia;
 - b) hacer reaccionar dicha mezcla con ácido naftalenodicarboxílico o un éster del mismo para obtener un producto oligomerizado mediante esterificación o intercambio de ésteres;
 - c) polimerizar dicho oligómero usando al menos un catalizador de polimerización para obtener gránulos de poliéster de poli(naftalato de butileno) amorfo;
 - d) cristalizar dichos gránulos de poliéster de poli(naftalato de butileno); y
 - e) someter dichos gránulos de poliéster a polimerización en estado sólido para mejorar la viscosidad intrínseca (V.I.) hasta más de 0,40 dl/g, medida tal como se describe en la sección "parámetros de calidad y métodos analíticos" en el que el agente de supresión de la cristalización es al menos uno seleccionado de monoetilenglicol, dietilenglicol, diol cíclico, ácido alifático o aromático, poliéster, o una combinación de los mismos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el diol cíclico es ciclohexanodimetanol.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido aromático es ácido isoftálico.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dicho poliéster se selecciona de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol y poli(naftaleno-etileno).
5. Poliéster de poli(naftalato de butileno) tal como y cuando se preparara mediante el procedimiento según cualquier reivindicación anterior.
6. Poliéster de poli(naftalato de butileno) según la reivindicación 5, tal como y cuando se usa en aplicaciones de envasado tales como preparar recipientes transparentes o productos de los mismos mediante moldeo por inyección (IM), moldeo por inyección-soplado, moldeo por inyección-estirado-soplado (ISBM) o moldeo por extrusión-soplado.