

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 505**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/18** (2006.01)

**C08G 63/672** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2017 PCT/FR2017/052177**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2018 WO18024993**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2017 E 17754765 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3494158**

54 Título: **Poliéster termoplástico semicristalino para la fabricación de películas biorientadas**

30 Prioridad:

**03.08.2016 FR 1657545**

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

**07.04.2021**

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)**

**1 rue de la Haute Loge**

**62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**AMEDRO, HÉLÈNE y**

**SAINT-LOUP, RENÉ**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 817 505 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

Poliéster termoplástico semicristalino para la fabricación de películas biorientadas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de un poliéster termoplástico semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol que presenta excelentes propiedades para la fabricación de películas biorientadas.

10

Técnica anterior de la invención

Las materias plásticas se han vuelto imprescindibles para la fabricación en serie de objetos. En efecto, su carácter termoplástico permite que estas materias se transformen a velocidad elevada en cualquier tipo de objetos.

15

Algunos poliésteres aromáticos termoplásticos tienen propiedades térmicas que permiten que se utilicen directamente para la fabricación de materiales. Comprenden unas unidades de diol alifático y diácido aromático. Entre estos poliésteres aromáticos, se puede citar el tereftalato de polietileno (PET), que es un poliéster que comprende unas unidades de etilenglicol y ácido tereftálico, que sirve, por ejemplo, para la fabricación de películas biorientadas.

20

Sin embargo, para algunas aplicaciones o en algunas condiciones de uso, es necesario mejorar algunas propiedades, y especialmente la resistencia al impacto o también la resistencia térmica. Es por eso que se han desarrollado unos PET modificados con glicol (PETg). Son generalmente unos poliésteres que comprenden, además de las unidades de etilenglicol y de ácido tereftálico, unas unidades de ciclohexanodimetanol (CHDM). La introducción de este diol en el PET le permite adaptar las propiedades a la aplicación considerada, por ejemplo para mejorar su resistencia al impacto o sus propiedades ópticas.

25

Otros PET modificados se han desarrollado también introduciendo en el poliéster unas unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol, especialmente isosorbida (PEIT). Estos poliésteres modificados presentan unas temperaturas de transición vítrea más elevadas que los PET no modificados o los PETg que comprenden CHDM. Además, los 1,4:3,6-dianhidrohexitales presentan la ventaja de poder obtenerse a partir de recursos renovables tales como el almidón. Un problema de estos PEIT es que pueden presentar unas propiedades insuficientes de resistencia al impacto. Además, la temperatura de transición vítrea puede ser insuficiente para la fabricación de determinados objetos plásticos.

30

Para mejorar las propiedades de resistencia al impacto de los poliésteres, se conoce por la técnica anterior el uso de poliésteres cuya cristalinidad se ha reducido. En lo que se refiere a los poliésteres a base de isosorbida, se puede citar la solicitud US2012/0177854, que describe unos poliésteres que comprenden unas unidades de ácido tereftálico y unas unidades de dioles que comprenden del 1 al 60% en moles de isosorbida y del 5 al 99% de 1,4-ciclohexanodimetanol que presentan unas propiedades de resistencia al impacto mejoradas. Como se indica en la parte de introducción de esta solicitud, se trata de obtener unos polímeros cuya cristalinidad se elimina mediante la adición de comonomeros, y por lo tanto, en este caso, mediante la adición de 1,4-ciclohexanodimetanol. En la parte de los ejemplos, se describe la fabricación de diferentes tereftalatos de poli(etileno-co-1,4-ciclohexanodimetileno-co-isosorbida) (PECIT) así como también un ejemplo de tereftalato de poli(1,4-ciclohexanodimetileno-co-isosorbida) (PCIT).

35

40

45

Cabe señalar también que, mientras que los polímeros de tipo PECIT han sido objeto de desarrollos comerciales, no es el caso de los PCIT. En efecto, su fabricación se ha considerado hasta ahora como compleja, presentando la isosorbida una baja reactividad como diol secundario. Yoon *et al.* (Synthesis and Characteristics of a Biobased High-Tg Terpolyester of Isosorbide, Ethylene Glycol, and 1,4-Cyclohexane Dimethanol: Effect of Ethylene Glycol as a Chain Linker on Polymerization, *Macromolecules*, 2013, 46, 7219-7231) han mostrado así que la síntesis de PCIT es mucho más difícil de realizar que la de PECIT. Este documento describe el estudio de la influencia de la cantidad de etilenglicol sobre la cinética de fabricación de PECIT.

50

En Yoon *et al.*, se fabrica un PCIT amorfo (que comprende, con respecto a la suma de los dioles, aproximadamente un 29% de isosorbida y un 71% de CHDM) a fin de comparar su síntesis y sus propiedades con las de los polímeros de tipo PECIT. La utilización de temperaturas elevadas durante la síntesis induce una degradación térmica del polímero formado si se hace referencia al primer párrafo de la parte *Síntesis* de la página 7222, estando relacionada esta degradación especialmente con la presencia de los dioles alifáticos cíclicos, tales como la isosorbida. De este modo, Yoon *et al.* han utilizado un procedimiento en el que la temperatura de policondensación está limitada a 270°C. Yoon *et al.* han constatado que, incluso aumentando el tiempo de polimerización, el procedimiento no permite tampoco obtener un poliéster que presente una viscosidad suficiente. Así, sin adición de etilenglicol, la viscosidad del poliéster continúa siendo limitada, y esto a pesar de la utilización de tiempos de síntesis prolongados.

55

60

Así, a pesar de las modificaciones aportadas a los PET, existe todavía una necesidad constante de nuevos poliésteres que presenten propiedades mejoradas.

65

En el campo de las materias plásticas, y especialmente para la fabricación de películas biorientadas, es necesario disponer de poliéster termoplástico semicristalino con propiedades mejoradas que permitan obtener unas películas biorientadas que presenten una mejor resistencia térmica así como propiedades mecánicas mejoradas tales como el esfuerzo en el umbral y la resistencia al desgarro.

Se conoce por el documento US6126992 unos objetos fabricados a partir de polímeros que tienen unas unidades de ácido tereftálico, unas unidades de etilenglicol y unas unidades de isosorbida y, eventualmente, otro diol (por ejemplo el 1,4-ciclohexanodimetanol). El conjunto de los polímeros obtenidos presenta así unas unidades de etilenglicol ya que se admite ampliamente que estos últimos son necesarios para la incorporación de la isosorbida y para la obtención de una temperatura de transición vítrea elevada. Además, los ejemplos de preparación realizados no permiten obtener, a partir de los polímeros, una composición en unidad que permita la total satisfacción en la fabricación de películas biorientadas. En efecto, el ejemplo 1 describe especialmente la fabricación de un polímero que comprende un 33,5% de unidad de etilenglicol y un 12,9% de unidad de isosorbida, es decir una relación isosorbida/unidad de etilenglicol de 0,39, lo que no es convincente para la fabricación de películas biorientadas.

El documento US5958581 describe unas películas biorientadas de poliéster fabricadas a partir de un polímero que tiene unidades de isosorbida, unidades de ácido tereftálico, y unidades de etilenglicol. Las películas biorientadas así fabricadas son adecuadas para un uso, especialmente, como embalaje alimenticio o como aislante. El documento WO 2013/136875 A1 describe la preparación de películas de poliéster biorientadas. El ejemplo 2 describe la preparación de una película de poliéster biorientada a partir de isosorbida, de ciclohexano-dimetanol, de etilenglicol y de tereftalato de dimetilo. La parte en mol de etilenglicol es inferior al 5%. La viscosidad reducida en solución es de 66 ml/g.

Así, existe todavía en la actualidad la necesidad de disponer de poliésteres termoplásticos semicristalinos que contengan unas unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol para la fabricación de películas biorientadas, permitiendo dichos poliésteres obtener unas películas biorientadas que tengan unas propiedades mecánicas mejoradas.

Por lo tanto, es mérito de la solicitante haber encontrado que este objetivo podía, en contra de lo esperado, alcanzarse con un poliéster termoplástico semicristalino a base de isosorbida que no presenta etilenglicol, mientras que hasta ahora se conocía que este último era indispensable para la incorporación de dicho isosorbida. En efecto, el poliéster termoplástico semicristalino utilizado según la presente invención, gracias a una viscosidad y una relación en unidad particulares, presenta unas propiedades mejoradas para un uso según la invención en la fabricación de películas biorientadas.

### Resumen de la invención

La invención tiene así por objeto el uso de un poliéster termoplástico semicristalino para la fabricación de películas biorientadas, comprendiendo dicho poliéster:

\* al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);

\* al menos una unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);

\* al menos una unidad de ácido tereftálico (C);

en el que la relación  $(A)/[(A)+(B)]$  es de al menos 0,05 y de máximo 0,30;

estando dicho poliéster libre de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5%, y cuya viscosidad reducida en solución (25°C; fenol (50%*m*) es orto-diclorobenceno (50%*m*); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g.

Un segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de películas biorientadas a base del poliéster termoplástico semicristalino descrito anteriormente.

Finalmente, un tercer objeto de la invención se refiere a una película biorientada que comprende el poliéster termoplástico semicristalino anteriormente descrito.

Estos poliésteres termoplásticos semicristalinos ofrecen excelentes propiedades y permiten, especialmente, fabricar unas películas biorientadas que presentan una mejor resistencia térmica y unas propiedades mecánicas mejoradas.

### Descripción detallada de la invención

Un primer objeto de la invención se refiere a la utilización de un poliéster termoplástico semicristalino para la fabricación de películas biorientadas, comprendiendo dicho poliéster:

\* al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);

\* al menos una unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);

5 \* al menos una unidad de ácido tereftálico (C);

en el que la relación molar  $(A)/[(A)+(B)]$  es de al menos 0,05 y como máximo 0,30, y la viscosidad reducida en solución superior a 50 ml/g.

10 Por "relación molar  $(A)/[(A)+(B)]$ " se entiende la relación molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y de las unidades de dioles alicíclicos (B) diferentes de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A).

15 El poliéster termoplástico semicristalino está libre de unidades de diol alifático no cíclico o comprende una cantidad reducida.

20 Por "cantidad reducida molar de unidades de diol alifático no cíclico" se entiende especialmente una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico inferior al 5%. Según la invención, esta cantidad molar representa la relación de la suma de las unidades de diol alifático no cíclico, pudiendo ser estas unidades idénticas o diferentes. con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster.

25 Un diol alifático no cíclico puede ser un diol alifático no cíclico lineal o ramificado. Puede también ser un diol alifático no cíclico saturado o insaturado. Además del etilenglicol, el diol alifático no cíclico lineal saturado puede ser, por ejemplo, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,8-octanodiol y/o el 1,10-decanodiol. Como ejemplo de diol alifático no cíclico ramificado saturado se puede citar el 2-metil-1,3-propanodiol, el 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, el 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, el propilenglicol y/o el neopentilglicol. Como ejemplo de diol alifático insaturado, se puede citar, por ejemplo, el cis-2-buten-1,4-diol.

30 Esta cantidad molar de unidad de diol alifático no cíclico es ventajosamente inferior al 1%. Preferentemente, el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico y más preferiblemente está exento de etilenglicol.

35 A pesar de la pequeña cantidad de diol alifático no cíclico y, por lo tanto, de etilenglicol, utilizada para la síntesis, se obtiene de manera sorprendente un poliéster termoplástico semicristalino que presenta una viscosidad reducida en solución elevada y en el que la isosorbida se incorpora particularmente bien. Sin estar ligado a ninguna teoría, esto se explicaría por el hecho de que la cinética de reacción del etilenglicol es mucho más elevada que la del 1,4:3,6-dianhidrohexitol, lo que limita en gran medida la integración de este último en el poliéster. Los poliésteres resultantes presentan, por lo tanto, un bajo porcentaje de integración de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y, por lo tanto, una temperatura de transición vítrea relativamente baja.

40 El monómero (A) es un 1,4:3,6-dianhidrohexitol que puede ser la isosorbida, la isomanida, la isoidida, o una de sus mezclas. Preferentemente, el 1,4:3,6-dianhidrohexitol es la isosorbida.

45 La isosorbida, la isomanida y la isoidida se pueden obtener respectivamente por deshidratación de sorbitol, de manitol y de iditol. En lo que se refiere a la isosorbida, éste se comercializa por el solicitante bajo el nombre de marca de POLYSORB®P.

50 El diol alicíclico (B) se denomina también diol alifático y cíclico. Se trata de un diol que se puede seleccionar, especialmente, entre el 1,4-ciclohexanodimetanol, el 1,2-ciclohexanodimetanol, el 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles. Muy preferiblemente, el diol alicíclico (B) es el 1,4-ciclohexanodimetanol. El diol alicíclico (B) puede estar en la configuración *cis*, en la configuración *trans* o puede ser una mezcla de dioles en configuración *cis* y *trans*.

55 La relación molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y de las unidades de dioles alicíclicos (B) diferentes de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), es decir  $(A)/[(A)+(B)]$ , es de al menos 0,05 y como máximo 0,30. Ventajosamente, esta relación es de al menos 0,1 y como máximo 0,28, y muy particularmente esta relación es de al menos 0,15 y como máximo 0,25.

60 Un poliéster termoplástico semicristalino particularmente adecuado para la fabricación de películas biorientadas comprende:

\* una cantidad molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 2,5 al 14% mol;

\* una cantidad molar de unidades de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 31 al 42,5% mol;

65 \* una cantidad molar de unidades de ácido tereftálico (C) que va del 45 al 55% mol.

Las cantidades de diferentes unidades en el poliéster se pueden determinar mediante RMN <sup>1</sup>H o por análisis cromatográfico de la mezcla de monómeros procedentes de una metanolisis o de una hidrólisis completa del poliéster, preferentemente por RMN <sup>1</sup>H.

El experto en la técnica puede fácilmente encontrar las condiciones de análisis para determinar las cantidades de cada una de las unidades del poliéster. Por ejemplo, a partir de un espectro RMN de un tereftalato de poli(1,4-ciclohexanodimetileno-co-isosorbida), los desplazamientos químicos relativos al 1,4-ciclohexanodimetanol están comprendidos entre 0,9 y 2,4 ppm y 4,0 y 4,5 ppm, los desplazamientos químicos relativos al anillo de tereftalato están comprendidos entre 7,8 y 8,4 ppm y los desplazamientos químicos relativos a la isosorbida están comprendidos entre 4,1 y 5,8 ppm. La integración de cada señal permite determinar la cantidad de cada unidad del poliéster.

Los poliésteres termoplásticos semicristalinos utilizados según la invención presentan una temperatura de fusión que va de 210 a 295°C, por ejemplo de 240 a 285°C.

Además, los poliésteres termoplásticos semicristalinos presentan una temperatura de transición vítrea que va de 85 a 120°C, por ejemplo de 90 a 115°C. Las temperaturas de transición vítrea y de fusión se miden mediante los métodos clásicos, especialmente utilizando la calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El protocolo experimental se detalla en la parte de ejemplos siguiente.

Ventajosamente, el poliéster termoplástico semicristalino presenta un calor de fusión superior a 10 J/g, preferentemente superior a 20 J/g, consistiendo la medición de este calor de fusión en someter una muestra de este poliéster a un tratamiento térmico a 170°C durante 16 horas, y después evaluar el calor de fusión por DSC calentando la muestra a 10°C/min.

El poliéster termoplástico semicristalino utilizado según la invención presenta en particular una luminosidad L\* superior a 40. Ventajosamente, la luminosidad L\* es superior a 55, preferentemente superior a 60, muy preferiblemente superior a 65, por ejemplo superior a 70. El parámetro L\* se puede determinar con la ayuda de un espectrofotómetro, utilizando el modelo CIE Lab.

Finalmente, la viscosidad reducida en solución de dicho poliéster termoplástico semicristalino es superior a 50 ml/g y preferentemente inferior a 150 ml/g, pudiendo esta viscosidad medirse con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde a 25°C en una mezcla equimásica de fenol y de orto-diclorobenceno después de la disolución del polímero a 130°C bajo agitación, siendo la concentración de polímero introducido de 5 g/l.

Esta prueba de medición de viscosidad reducida en solución es, debido a la elección de los disolventes y la concentración de los polímeros utilizados, perfectamente adecuada para determinar la viscosidad del polímero viscoso preparado según el procedimiento descrito a continuación.

El carácter semicristalino de los poliésteres termoplásticos utilizados según la presente invención se caracteriza cuando estos últimos, después de un tratamiento térmico de 16 h a 170°C, presentan unas líneas de difracción a los rayos X o un pico de fusión endotérmica en el Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC).

El poliéster termoplástico semicristalino tal como se ha definido anteriormente presenta bien unas ventajas para la fabricación de películas biorientadas.

En efecto, gracias especialmente a la relación molar unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y de las unidades de dioles alicíclicos (B) diferentes de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) de al menos 0,05 y de como máximo 0,30, y a una velocidad reducida en solución superior a 50 ml/g y preferentemente inferior a 150 ml/g, los poliésteres termoplásticos semicristalinos permiten fabricar unas películas biorientadas que presentan una mejor resistencia térmica y unas propiedades mecánicas mejoradas con comparación, por ejemplo, con las películas biorientadas fabricadas a partir de tereftalato de polietilenoisorbida (PEIT) clásico.

La diferencia entre una película biorientada y una lámina reside en el grosor como tal. Sin embargo, ningún estándar industrial define precisamente el grosor más allá del cual una lámina se considera como una película biorientada. Así, según la presente invención, una película biorientada se define como teniendo un grosor inferior a 250 µm. Preferentemente, las películas biorientadas tienen un grosor de 5 µm a 250 µm, particularmente de 10 µm a 50 µm, y aún más particularmente de 10 µm a 25 µm como, por ejemplo, aproximadamente 15 µm.

Las películas biorientadas según la invención pueden fabricarse directamente a partir del estado fundido después de la polimerización del poliéster termoplástico semicristalino.

Según una alternativa, el poliéster termoplástico semicristalino se puede envasar en una forma fácilmente manipulable, tal como comprimidos o gránulos antes de utilizarse para la fabricación de películas biorientadas. De manera preferida, el poliéster termoplástico semicristalino se envasa en forma de gránulos, estando dichos gránulos ventajosamente

secos antes de la transformación en forma de películas biorientadas. El secado se realiza a fin de obtener unos gránulos que presentan un contenido de humedad residual inferior a 300 ppm, preferiblemente inferior a 200 ppm, como por ejemplo aproximadamente 180 ppm. Las películas biorientadas fabricadas pueden ser unas películas biorientadas monocapa o unas películas biorientadas multicapa obtenidas, por ejemplo, por laminado de varias capas, de las cuales al menos una de ellas contiene un poliéster termoplástico semicristalino según la invención.

Las películas biorientadas fabricadas a partir del poliéster termoplástico semicristalino según la invención se pueden obtener mediante los métodos conocidos por el experto en la materia como, por ejemplo, la extrusión en matriz plana o también por matriz anular (extrusión por inflado). De manera preferida, las películas biorientadas se fabrican mediante el método de la extrusión en matriz plana.

La fabricación de película biorientada mediante la extrusión en matriz plana, denominada extrusión cast, consiste en estirar, a lo largo de dos ejes, una lámina plana en la salida de la extrusora. De manera particularmente ventajosa, esta extrusión se realiza por medio de un procedimiento de Stenter, que permite obtener unas películas biorientadas por biorientación secuencial. El procedimiento de Stenter se desarrolla en tres etapas.

La primera etapa consiste en fabricar una película primaria obtenida después de la extrusión a través de una matriz plana, estirada en el aire durante una corta distancia y después enfriada sobre un rodillo termostatzado, sumergido o no en agua. La película así obtenida presenta un grosor medio de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . La segunda etapa consiste en realizar un primer estiramiento en el sentido de la máquina (longitudinal) mediante el paso de la película por una serie de rodillos de precalentamiento antes de estirarse entre dos rodillos que giran a velocidades diferentes. La película obtenida después de esta segunda etapa presenta entonces un grosor de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Finalmente, la tercera etapa consiste en realizar un segundo estiramiento en el sentido transversal. Así, la película monoestirada obtenida en la etapa anterior se sujeta mediante unas pinzas que circulan sobre unos raíles que están alejados el uno del otro, siendo el conjunto posicionado en un horno de aire caliente. La película biorientada obtenida puede así presentar un grosor de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ .

La fabricación de las películas biorientadas puede también realizarse por extrusión-inflado y consiste, por lo tanto, en extrudir la materia a través de una matriz anular y estirla simultáneamente en las dos direcciones por la acción combinada del estiramiento y del soplado. Las fundas tubulares así obtenidas tienen un grosor de entre 10 y 300  $\mu\text{m}$  y un perímetro que va desde algunos centímetros hasta más de 10 metros. El eje de extrusión puede ser vertical u horizontal, con alturas de globo que pueden alcanzar más de 20 metros.

Según este método, una funda delgada se extrude, se sujeta y se infla con aire que llena la funda mediante el eje del cabezal de la matriz. Se procede así a un primer estiramiento radial por inflado. La funda se enfría después, y después se estira longitudinalmente mediante rodillos de estiramiento.

Según un modo de realización particular, el poliéster termoplástico semicristalino anteriormente definido se utiliza en combinación con uno o varios polímeros adicionales para la fabricación de películas biorientadas.

El polímero adicional se puede seleccionar entre las poliamidas, los poliésteres, diferentes de los poliésteres según la invención, el poliestireno, los copolímeros de estireno, los copolímeros de estireno-acrilonitrilo, los copolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, los polimetacrilatos de metilo, los copolímeros acrílicos, las poli(éter-imidas), los polióxido de fenileno tales como el polióxido de (2,6-dimetilfenileno), los polisulfatos de fenileno, los poli(éster carbonatos), los policarbonatos, las polisulfonas, las polisulfonas éteres, las poliéter cetona, y las mezclas de estos polímeros.

El polímero adicional puede también ser un polímero que permite mejorar las propiedades al impacto del polímero, especialmente las poliolefinas funcionales tales como los polímeros y copolímeros de etileno o de propileno funcionalizados, unos copolímeros de núcleo-corteza o unos copolímeros de bloque.

Se pueden añadir también uno o varios aditivos durante la fabricación de la película biorientada a partir del poliéster termoplástico semicristalino a fin de conferirle unas propiedades particulares.

Así, a título de ejemplo de aditivo, se pueden citar las cargas o las fibras de naturaleza orgánica o inorgánica, nanométrica o no, funcionalizadas o no. Puede tratarse de sílices, de zeolitas, de fibras o de bolas de vidrio, de arcillas, de mica, de titanatos, de silicatos, de grafito, de carbonato de calcio, de nanotubos de carbono, de fibras de madera, de fibras de carbono, de fibras de polímero, de proteínas, de fibras celulósicas, de fibras ligno-celulósicas y de almidón granular no desestructurado. Estas cargas o fibras pueden permitir mejorar la dureza, la rigidez o la permeabilidad al agua o a los gases.

El aditivo puede también seleccionarse entre unos agentes opacificantes, unos colorantes y unos pigmentos. Pueden seleccionarse entre el acetato de cobalto y los compuestos siguientes: HS-325 Sandoplast® RED BB (que es un compuesto portador de una función azo también conocido bajo el nombre de Solvent Red 195), HS-510 Sandoplast® Blue 2B que es una antraquinina, Polysynthren® Blue R, y Clariant® RSB Violet.

El aditivo puede también ser un agente de resistencia a los UV como, por ejemplo, unas moléculas de tipo benzofenona o benzotriazol, como la gama Tinuvin™ de BASF: tinuvin 326, tinuvin P o el tinuvin 234 por ejemplo o unas aminas impedidas como la gama Chimassorb™ de BASF: Chimassorb 2020, Chimasorb 81 o Chimassorb 944 por ejemplo.

El aditivo puede también ser un agente ignífugo o retardador de llama, como por ejemplo unos derivados halogenados o unos retardadores de llama no halogenados (por ejemplo unos derivados fosforados, tales como Exolit® OP) o como la gama de los cianuratos melaminados (por ejemplo los melapur™: melapur 200) o también unos hidróxidos de aluminio o de magnesio.

Finalmente, el aditivo puede también ser un agente antiestático o también un agente anti-bloqueo tales como unos derivados de moléculas hidrófobas por ejemplo los Incroslip™ o Incromol™ de Croda.

La película biorientada que comprende el poliéster termoplástico semicristalino puede también sufrir unos tratamientos adicionales que permiten mejorar sus propiedades. A título de ejemplo de tratamientos adicionales, se citarán especialmente el tratamiento de corona, el tratamiento por metalización o también el tratamiento plasma.

El tratamiento corona permite, mediante la ionización del aire gracias a un arco eléctrico de alta frecuencia y de alta tensión, crear unas microporosidades sobre la superficie de la película biorientada que permitan, especialmente, que las tintas y los adhesivos se adhieran mejor. Así tratadas, las películas biorientadas encuentran una aplicación muy particular para el embalaje.

El tratamiento por metalización permite, mediante una evaporación de aluminio al vacío, condensar una capa de aluminio de algunos nanómetros hasta algunas decenas de nanómetros en la superficie de la película biorientada, que se enfría entonces para evitar su fusión. Este tratamiento permite opacificar la película biorientada y limitar así la penetración de la luz, lo que es particularmente ventajoso para evitar desnaturalizar las propiedades de un eventual contenido.

Finalmente, el tratamiento por plasma consiste en utilizar la tecnología del depósito de plasma atmosférico a fin de tratar el extremo de superficie (algunos nm) de la película biorientada y permitir la realización de un injerto selectivo de funciones químicas. Este injerto selectivo puede así proporcionar un efecto antiadhesivo o promotor de adherencia a la película biorientada.

La utilización según la presente invención de poliéster termoplástico semicristalino para la fabricación de películas biorientadas es particularmente ventajosa.

En efecto, al fabricarse así las películas biorientadas a partir de poliéster termoplástico semicristalino, cuya relación molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y de las unidades de dioles alicíclicos (B) diferentes de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) de al menos 0,05 y de máximo 0,30 y cuya viscosidad reducida en solución es superior a 50 ml/g, presentan unas propiedades significativas, tanto desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, como de la calidad óptica y también en términos de permeabilidad a los gases.

En efecto, las películas biorientadas obtenidas presentan una mejora de la resistencia térmica, que se traduce especialmente, por un aumento de la velocidad de estiramiento del ensamblaje para las películas biorientadas complejadas, así como por un intervalo de uso de temperatura mayor que las películas biorientadas habituales obtenidas con PET.

Las películas biorientadas obtenidas según la invención presentan también una mejora de las propiedades mecánicas tales como el módulo de tracción, el esfuerzo en el umbral, y la resistencia al desgarro. Estas mejoras permiten ofrecer unas soluciones más resistentes, en particular para el mercado del embalaje y una mejor protección de los productos mediante una mejora del embalaje secundario.

Las películas biorientadas fabricadas según la invención encontrarán así una utilización muy particular en aplicaciones alimenticias, gracias a sus propiedades de barrera frente a los aromas y gracias a su posibilidad de una utilización en caliente y en frío, especialmente para la congelación.

Un segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una película biorientada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes de:

- suministro de un poliéster termoplástico semicristalino tal como se ha definido anteriormente.

- preparación de dicha película biorientada a partir del poliéster termoplástico semicristalino obtenido en la etapa anterior.

La etapa de preparación se puede realizar mediante los métodos conocidos por el experto en la materia clásicamente utilizados para la fabricación de películas biorientadas.

5 Así, a título de ejemplo, la etapa de preparación se puede realizar mediante el método de la extrusión en matriz plana o también en matriz anular (extrusión por inflado). De manera preferida, la etapa de preparación se realiza mediante el método de la extrusión en matriz plana, denominada extrusión cast, y especialmente por un procedimiento de Stenter.

10 Un tercer objeto de la invención se refiere a una película biorientada que comprende el poliéster termoplástico semicristalino descrito anteriormente. La película biorientada según la invención puede también comprender un polímero adicional y/o uno o varios aditivos tales como se han definido anteriormente.

15 El poliéster termoplástico semicristalino particularmente adecuado para la fabricación de películas biorientadas se puede preparar mediante un procedimiento de síntesis que comprende:

\* una etapa de introducción en un reactor de monómeros que comprenden al menos un 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos un diol alicíclico (B) diferentes de los 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y al menos un ácido tereftálico (C), yendo la relación molar ((A)+(B))/(C) de 1,05 a 1,5, estando dichos monómeros exentos de diol alifático no cíclico o comprendiendo, con respecto a la totalidad de los monómeros introducidos, una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico inferior al 5%;

\* una etapa de introducción en el reactor de un sistema catalítico;

25 \* una etapa de polimerización de dichos monómeros para formar el poliéster, consistiendo dicha etapa en:

- una primera fase de oligomerización durante la cual el medio de reacción se agita bajo atmósfera inerte a una temperatura que va de 265 a 280°C, ventajosamente de 270 a 280°C, por ejemplo 275°C;
- una segunda fase de condensación de los oligómeros durante la cual los oligómeros formados se agitan al vacío a una temperatura que va de 278 a 300°C a fin de formar el poliéster, ventajosamente de 280 a 290°C, por ejemplo 285°C;

\* una etapa de recuperación del poliéster termoplástico semicristalino.

35 Esta primera fase del procedimiento se lleva a cabo bajo atmósfera inerte, es decir bajo atmósfera de al menos un gas inerte. Este gas inerte puede ser, especialmente, dinitrógeno. Esta primera fase puede llevarse a cabo bajo flujo de gas y puede también llevarse a cabo bajo presión, por ejemplo a una presión comprendida entre 1,05 y 8 bares.

40 Preferentemente, la presión va de 3 a 8 bares, muy particularmente de 5 a 7,5 bares, por ejemplo 6,6 bares. En estas condiciones de presión preferidas, se favorece la reacción del conjunto de los monómeros entre sí limitando la pérdida de monómeros durante esta fase.

45 Previamente a la primera fase de oligomerización, se realiza preferiblemente una etapa de desoxigenación de los monómeros. Puede llevarse a cabo, por ejemplo, una vez se introduzcan los monómeros en el reactor, realizando un vacío e introduciendo un gas inerte tal como el nitrógeno. Este ciclo de introducción de gas inerte en vacío se puede repetir varias veces, por ejemplo de 3 a 5 veces. preferentemente, este ciclo de nitrógeno en vacío se realiza a una temperatura de entre 60 y 80°C a fin de que los reactivos, y especialmente los dioles, se fundan totalmente. Esta etapa de desoxigenación presenta la ventaja de mejorar las propiedades de coloración del poliéster obtenido al final del procedimiento.

50 La segunda fase de condensación de los oligómeros se lleva a cabo al vacío. La presión puede disminuir durante esta segunda fase de manera continua utilizando unos gradientes de disminución de la presión, por niveles, o también utilizando una combinación de gradientes de disminución de la presión y de niveles. Preferentemente, al final de esta segunda fase, la presión es inferior a 10 mbares, muy preferiblemente inferior a 1 mbar.

55 La primera fase de la etapa de polimerización tiene preferentemente una duración que va de 20 minutos a 5 horas. Ventajosamente, la segunda fase tiene una duración que va de 30 minutos hasta 6 horas, consistiendo el comienzo de esta fase en el momento en el que el reactor se coloca al vacío, es decir, a una presión inferior a 1 bar.

60 El procedimiento comprende además una etapa de introducción en el reactor de un sistema catalítico. Esta etapa puede desarrollarse previamente o durante la etapa de polimerización descrita anteriormente.

Se entiende por sistema catalítico, un catalizador o una mezcla de catalizadores, eventualmente dispersado(s) o fijado(s) sobre un soporte inerte.

65 El catalizador se utiliza en cantidades adecuadas para obtener un polímero de alta viscosidad conforme a la utilización según la invención para la fabricación de películas biorientadas.

Se utiliza ventajosamente durante la fase de oligomerización un catalizador de esterificación. Este catalizador de esterificación se puede seleccionar entre los derivados de estaño, de titanio, de circonio, de hafnio, de zinc, de manganeso, de calcio, de estroncio, unos catalizadores orgánicos como el ácido para-tolueno sulfónico (APTS), el ácido metano sulfónico (AMS) o una mezcla de estos catalizadores. A título de ejemplo de tales compuestos, se pueden citar los dados en la solicitud US2011282020A1 en los párrafos [0026] a [0029], y en la página 5 de la solicitud WO 2013/062408 A1.

Preferentemente, se utiliza durante la primera fase de transesterificación, un derivado de zinc, o un derivado de manganeso de estaño o de germanio.

A título de ejemplo de cantidades másicas, se pueden utilizar de 10 a 500 ppm de metal contenido en el sistema catalítico durante la fase de oligomerización, con respecto a la cantidad de monómeros introducidos.

Al final de la transesterificación, el catalizador de la primera etapa puede bloquearse opcionalmente por la adición de ácido fosforoso o de ácido fosfórico, o bien, como en el caso del estaño (IV), reducirse por unos fosfitos tales como el fosfito de trifenilo o los fosfitos de tris(nonylifenilo) o los citados en el párrafo [0034] de la solicitud US2011282020A1.

La segunda fase de condensación de los oligómeros puede realizarse opcionalmente con la adición de un catalizador. Este catalizador se selecciona ventajosamente entre los derivados de estaño, preferiblemente de estaño, de titanio, de circonio, de germanio, de antimonio, de bismuto, de hafnio, de magnesio, de cerio, de zinc, de cobalto, de hierro, de manganeso, de calcio, de estroncio, de sodio, de potasio, de aluminio, de litio o de una mezcla de estos catalizadores. Ejemplos de tales compuestos pueden ser, por ejemplo, los dados en la patente EP 1882712 B1 en los párrafos [0090] a [0094].

Preferentemente, el catalizador es un derivado de estaño, de titanio, de germanio, de aluminio o de antimonio.

A título de ejemplo de cantidades másicas, se pueden utilizar de 10 a 500 ppm de metal contenido en el sistema catalítico durante la fase de condensación de los oligómeros, con respecto a la cantidad de monómeros introducidos.

Muy preferiblemente, se utiliza un sistema catalítico durante la primera fase y la segunda fase de polimerización. Dicho sistema está ventajosamente constituido de un catalizador a base de estaño o de una mezcla de catalizadores a base de estaño, de titanio, de germanio y de aluminio.

A título de ejemplo, se puede utilizar una cantidad másica de 10 a 500 ppm de metal contenido en el sistema catalítico, con respecto a la cantidad de monómeros introducidos.

Según el procedimiento de preparación, se utiliza ventajosamente un antioxidante durante la etapa de polimerización de los monómeros. Estos antioxidantes permiten reducir la coloración del poliéster obtenido. Los antioxidantes pueden ser unos antioxidantes primarios y/o secundarios. El antioxidante primario puede ser un fenol impedido estéricamente, tales como los compuestos Hostanox® 0 3, Hostanox® 0 10, Hostanox® 0 16, Ultrinox® 210, Ultrinox®276, Dovernox® 10, Dovernox® 76, Dovernox® 3114, Irganox® 1010, Irganox® 1076 o un fosfonato tal como Irgamod® 195. El antioxidante secundario puede ser unos compuestos fosforados trivalentes tales como Ultrinox® 626, Doverphos® S-9228, Hostanox® P-EPQ, o Irgafos 168.

Es también posible introducir, como aditivo de polimerización en el reactor, al menos un compuesto susceptible de limitar las reacciones parásitas de eterificación tal como el acetato de sodio, el tetrametilamonio hidróxido o el tetraetilamonio hidróxido.

Finalmente, el procedimiento comprende una etapa de recuperación del poliéster al final de la etapa de polimerización. El poliéster termoplástico semicristalino así recuperado puede moldearse después tal como se ha descrito anteriormente.

Según una variante del procedimiento de síntesis, se realiza una etapa de aumento de la masa molar después de la etapa de recuperación del poliéster termoplástico semicristalino.

La etapa de aumento de la masa molar se realiza por polimerización posterior, y puede consistir en una etapa de policondensación en estado sólido (PCS) del poliéster termoplástico semicristalino o en una etapa de extrusión reactiva del poliéster termoplástico semicristalino en presencia de al menos un alargador de la cadena.

Así, según una primera variante del procedimiento de fabricación, la etapa de polimerización posterior se realiza por PCS.

La PCS se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión del polímero. Así, para realizar la PCS, es necesario que el polímero sea semicristalino. Preferentemente, este último presenta un calor de fusión superior a 10 J/g, preferentemente superior a 20 J/g,

consistiendo la medición de este calor de fusión en someter una muestra de este polímero de viscosidad reducida en solución más baja a un tratamiento térmico a 170°C durante 16 horas y después en evaluar el calor de fusión por DSC calentando la muestra a 10 K/min.

5 Ventajosamente, la etapa de PCS se realiza a una temperatura que va de 190 a 280°C, preferentemente que va de 200 a 250°C, debiendo realizarse esta etapa imperativamente a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del poliéster termoplástico semicristalino.

La etapa de PCS puede llevarse a cabo en atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno o bajo argón o al vacío.

10 Según una segunda variante del procedimiento de fabricación, la etapa de polimerización posterior se realiza por extrusión reactiva del poliéster termoplástico semicristalino, en presencia de al menos un alargador de la cadena.

15 El alargador de la cadena es un compuesto que comprende dos funciones susceptibles de reaccionar, en extrusión reactiva, con unas funciones alcohol, ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico del poliéster termoplástico semicristalino. El alargador de la cadena se puede seleccionar, por ejemplo, entre los compuestos que comprenden dos funciones isocianato, isocianurato, lactama, lactona, carbonato, epoxi, oxazolona e imida, pudiendo dichas funciones ser idénticas o diferentes. El alargamiento de la cadena del poliéster termoplástico se puede efectuar en todos los reactores aptos para mezclar un medio muy viscoso con una agitación suficientemente dispersiva para asegurar una buena interfaz entre la materia fundida y el cielo gaseoso del reactor. Un reactor particularmente adecuado para esta etapa de tratamiento es la extrusión.

25 La extrusión reactiva se puede realizar en una extrusora de cualquier tipo, especialmente una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo corrotativo o una extrusora de doble contrarrotativo. Sin embargo, se prefiere realizar esta extrusión reactiva utilizando una extrusora corrotativa.

La etapa de extrusión reactiva puede llevarse a cabo:

30 \* introduciendo el polímero en la extrusora a fin de fundir dicho polímero;

\* introduciendo después en el polímero fundido el alargador de la cadena;

\* haciendo reaccionar después en la extrusora el polímero con el alargador de la cadena;

35 \* y después recuperando el poliéster termoplástico semicristalino obtenido en la etapa de extrusión.

Durante la extrusión, la temperatura en el interior de la extrusora se ajusta para que sea superior a la temperatura de fusión del polímero. La temperatura en el interior de la extrusora puede ir de 150°C a 320°C.

40 El poliéster termoplástico semicristalino obtenido después de la etapa de aumento de la masa molar se recupera y después se moldea tal como se ha descrito anteriormente.

La invención se entenderá mejor con la ayuda de los ejemplos y las figuras siguientes, que son puramente ilustrativos y no limitan en nada el alcance de la protección.

45 Ejemplos

Se han estudiado las propiedades de los polímeros con las técnicas siguientes:

50 Viscosidad reducida en solución

La viscosidad reducida en solución se evalúa con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde a 25°C en una mezcla equimásica de fenol y de ortodichlorobenceno después de la disolución del polímero a 130°C bajo agitación, siendo la concentración de polímero introducido de 5 g/l.

55 DSC

60 Las propiedades térmicas de los poliésteres se han medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC): la muestra se calienta en primer lugar bajo atmósfera de nitrógeno en un crisol abierto de 10 a 320°C (10°C.min<sup>-1</sup>), enfriado a 10°C (10°C.min<sup>-1</sup>) y después calentado a 320°C en las mismas condiciones que la primera etapa. Las temperaturas de transición vítrea se han tomado en el punto medio (en inglés mid-point) del segundo calentamiento. Las temperaturas de fusión se determinan sobre el pico endotérmico (principio del pico (en inglés onset)) en el primer calentamiento.

65 Asimismo, la determinación de la entalpía de fusión (área debajo de la curva) se realiza en el primer calentamiento.

Para los ejemplos ilustrativos presentados a continuación, se han utilizado los reactivos siguientes: 1,4-ciclohexanodimetanol (pureza al 99%, mezcla de isómeros cis y trans).

Isosorbida (pureza >99,5%) Polysorb® P de Roquette Frères

Ácido tereftálico (pureza 99+%) de Acros

Irganox® 1010 de BASF AG

Óxido de dibutilestaño (pureza 98%) de Sigma Aldrich

**Ejemplo 1: Preparación de un poliéster termoplástico semicristalino y utilización para la fabricación de película biorientada.**

A. Polimerización

Se han preparado dos poliésteres termoplásticos P1 y P2.

El primer poliéster termoplástico semicristalino P1 se ha preparado según el modo de realización siguiente, para una utilización según la invención con, especialmente, una relación molar unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y de unidades de dioles alicíclicos (B) diferentes de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) de al menos 0,05 y de como máximo 0,30.

Así, en un reactor de 7,5 l se añaden 1432 g (9,9 moles) de 1,4-ciclohexanodimetanol, 484 g (3,3 moles) de isosorbida, 2000 g (12,0 moles) de ácido tereftálico, 1,65 g de Irganox 1010 (antioxidante) y 1,39 g de óxido de dibutilestaño (catalizador). Para extraer el oxígeno residual de los cristales de isosorbida, se efectúan 4 ciclos de nitrógeno en vacío una vez que la temperatura del medio de reacción esté comprendida entre 60 y 80°C.

La mezcla de reacción se calienta después a 275°C (4°C/min) bajo 6,6 bares de presión y bajo agitación constante (150 rpm) hasta obtener un porcentaje de esterificación del 87% (estimado a partir de la masa de destilado recogido). Después, se reduce la presión a 0,7 mbar en 90 minutos según un gradiente logarítmico y la temperatura se lleva a 285°C.

Estas condiciones de vacío y de temperatura se mantuvieron hasta obtener un aumento en el par de 12,1 Nm con respecto al par inicial.

Finalmente, se vierte una varilla de polímero por la válvula de fondo del reactor, enfriado en un tanque de agua termostregulado a 15°C y cortado en forma de gránulos de aproximadamente 15 mg.

La resina así obtenida tiene una viscosidad reducida en solución de 80,1 ml/g.

El análisis por RMN <sup>1</sup>H del poliéster muestra que el poliéster final contiene 17,0 mol% de isosorbida con respecto a los dioles. En lo que se refiere a las propiedades térmicas, el polímero presenta una temperatura de transición vítrea de 96°C, una temperatura de fusión de 253°C con una entalpia de fusión de 23,2 J/g.

El segundo poliéster termoplástico P2 se ha preparado según el mismo modo de realización que el poliéster termoplástico semicristalino P1.

Este segundo poliéster P2 es un poliéster que sirve de comparativo y presenta así una relación molar [A]/([A]+[B]) de 0,44. Las cantidades utilizadas en compuestos se detallan en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1

		P2
Compuestos	1,4-ciclohexanodimetanol	859 g (6 moles)
	Isosorbida	871 g (6 moles)
	Ácido tereftálico	1800 g (10,8 moles)
	Irganox 1010 (antioxidante)	1,5 g
	Óxido de dibutilestaño (catalizador)	1,23 g

La resina así obtenida con el poliéster P2 tiene una viscosidad reducida en solución de 54,9 ml/g.

En lo que se refiere a las propiedades térmicas, el poliéster P2 presenta una temperatura de transición vítrea de 125°C, y no presenta un pico de fusión endotérmico en el análisis calorimétrico diferencial de barrido, incluso después de un tratamiento térmico de 16h a 170°C, lo que indica su carácter amorfo.

**B. Moldeado**

5 Los gránulos del poliéster P1 y P2 obtenidos en la etapa A de polimerización se secan al vacío a 140°C para P1 y 110°C para P2 a fin de alcanzar unos porcentajes de humedad residual inferiores a 300 ppm, en este ejemplo, la cantidad de agua de los gránulos es de 180 ppm.

Los gránulos mantenidos en atmósfera seca se introducen entonces en la tolva de la extrusora.

10 La extrusora utilizada es una extrusora Collin equipada de una matriz plana, el conjunto se completa con una calandradora. Los parámetros de extrusión se agrupan en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

Parámetros	Unidades	Valores
Temperatura (alim -> red)	°C	250/265/275/275/280 (P1)
		220/235/245/245/250 (P2)
Velocidad de rotación del tornillo	rpm	80
Temperatura de los rodillos	°C	40

15 Las láminas así extruidas a partir del poliéster P1 y P2 presentan un grosor de 4 mm.

20 Las láminas se cortan entonces en cuadrados de 11,2x11,2 cm de dimensión, con la ayuda de una máquina de estiramiento Karo IV de la marca Brückner, los cortes de las láminas se estiran en dos direcciones procediendo a una temperatura de 130°C a 140°C con una tasa de estiramiento de 2,8x2,8 y un tiempo de 2 segundos en las dos direcciones. Se obtiene así una película biorientada que presenta un grosor de 14 µm.

Las películas biorientadas así obtenidas a partir de los poliésteres P1 y P2 presentan unas propiedades muy diferentes.

25 En efecto, el poliéster P1 permite obtener una película biorientada cuya estructura cristalina se ha verificado por difracción/difusión de los rayos X característica de una cristalización bajo tensión durante una fase de biestiramiento. La película biorientada obtenida presenta buenas propiedades mecánicas.

30 Por el contrario, cuando el poliéster P2 se extrude, no presenta la posibilidad de estructurarse a fin de hacer aparecer una estructura cristalina. Esta ausencia de estructura cristalina lo hace quebradizo y necesita un grosor más elevado para que pueda utilizarse, dando lugar así a un abanico de aplicaciones más restringido. En efecto, esta película no puede sufrir ningún tratamiento de biorientación sobre la máquina Karo IV sin destruirse.

**Ejemplo 2: Preparación de películas biorientadas**

35 **A: Preparación**

40 Otros dos poliésteres semicristalinos P3 y P4 según la invención se prepararon según el mismo modo de realización que en el ejemplo 1. Las cantidades de los diferentes compuestos se han adaptado para obtener los poliésteres P3 y P4, que presentan, respectivamente, un 15% en moles y un 25% en moles de isosorbida.

Las cantidades se han determinado por RMN <sup>1</sup>H y las cantidades se expresaron en porcentaje con respecto a la cantidad total e dioles en el poliéster.

45 La viscosidad reducida en solución de los poliésteres P3 y P4 es respectivamente de 75 mUg y 63 ml/g.

**B: Moldeado de las láminas**

50 Los gránulos de los poliésteres P3 y P4 obtenidos en la etapa A se secan después durante 5 h a 150°C y están presentes, respectivamente, en una cantidad en agua del 0,074% en peso y del 0,085% en peso.

55 Los gránulos mantenidos en atmósfera seca se introducen entonces en la tolva de la extrusora. La extrusora utilizada es una extrusora Collin equipada de una matriz plana, el conjunto se completa por una calandradora. Los parámetros de extrusión se agrupan en la tabla 3 siguiente:

Tabla 3

Parámetros	Unidades	Valores
Temperatura (alim -> red)	°C	210/260/275/295/275 (P3)
		210/240/255/275/255 (P4)
		210/255/270/290/260 (P4)
		210/265/280/300/270 (P4)
Velocidad de rotación del tornillo	rpm	50
Temperatura de los rodillos	°C	55

Las láminas así extruidas a partir del poliéster P3 y P4 presentan un grosor de 350 µm.

5

C: Estiramiento biaxial

Las láminas obtenidas anteriormente se cortan en cuadrados de 12x12 cm de dimensión, y después se estiran con la ayuda de una máquina de estiramiento Karo IV de marca Brückner. Los parámetros de estiramiento para cada poliéster se recogen a continuación:

10

Tabla 4

Parámetros	Láminas P3	Láminas P4
Pre calentamiento	2 min	2 min
Temperatura de consigna de la máquina	125°C (medida 134°C)	135°C (medida 138°C)
Tasa de estiramiento	$\lambda=2 \cdot 2$	$\lambda=3 \cdot 3$
	$\lambda=3 \cdot 3$	$\lambda=3,5 \cdot 3,5$
	$\lambda=3,2 \cdot 3,2$	

Las velocidades de estiramiento se han adaptado para obtener un estiramiento del 100% para las láminas obtenidas con el poliéster P3 y un estiramiento del 50% para las láminas obtenidas con el poliéster P4. El tiempo de estiramiento es de 2 segundos.

15

Se fabricaron así varias películas biorientadas y presentan unos grosores que varía de 20 µm a 110 µm en función de las tasas de estiramiento. El conjunto de las películas biorientadas son transparentes, de aspecto brillante y el estiramiento es homogéneo.

20

Como lo muestran los ejemplos, el poliéster termoplástico semicristalino según la invención es una excelente alternativa para la fabricación de películas biorientadas que presentan buenas propiedades mecánicas.

**REIVINDICACIONES**

1. Utilización de un poliéster termoplástico semicristalino para la fabricación de películas biorientadas, comprendiendo dicho poliéster:
- 5 \* al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);
- \* al menos una unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);
- 10 \* al menos una unidad de ácido tereftálico (C);
- en el que la relación molar  $(A)/[(A)+(B)]$  es de al menos 0,05 y como máximo 0,30; estando dicho poliéster exento de unidades de diol alifático no cíclico o que comprende
- 15 una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5%, y cuya viscosidad reducida en solución (25°C; fenol (50%*m*) es: orto-diclorobenceno (50%*m*); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g.
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que el diol alicíclico (B) es un diol seleccionado entre 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles, muy preferiblemente el 1,4-ciclohexanodimetanol.
- 20 3. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) es la isosorbida.
- 25 4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico o comprende una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 1%, preferentemente el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico.
- 30 5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la relación molar (unidad de 3,6-dianhidrohexitol (A) + unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A))/(unidad de ácido tereftálico (C)) es de 1,05 a 1,5.
- 35 6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la película biorientada presenta un grosor de 10µm a 250 µm.
7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la película biorientada comprende uno o varios polímeros adicionales y/o uno o varios aditivos.
- 40 8. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que la película biorientada se trata con un tratamiento de corona, un tratamiento por metalización o un tratamiento con plasma.
9. Película biorientada que comprende un poliéster termoplástico semicristalino que comprende:
- 45 \* al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);
- \* al menos una unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);
- 50 \* al menos una unidad de ácido tereftálico (C);
- en la que la relación molar  $(A)/[(A)+(B)]$  es de al menos 0,05 y como máximo 0,30; estando dicho poliéster exento de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo
- 55 una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5%, y cuya viscosidad reducida en solución (25°C; fenol (50%*m*) es: orto-diclorobenceno (50%*m*); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g.
- 60 10. Película biorientada según la reivindicación 9, caracterizada por que el diol alicíclico (B) es un diol seleccionado entre el 1,4-ciclohexanodimetanol, el 1,2-ciclohexanodimetanol, el 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles, muy preferiblemente el 1,4-ciclohexanodimetanol.
11. Película biorientada según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizada por que el 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) es la isosorbida.

- 5 12. Película biorientada según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizada por que el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico o comprende una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 1%, preferentemente el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico.
- 10 13. Película biorientada según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizada por que la relación molar (unidad de 3,6-dianhidrohexitol (A) + unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A))/(unidad de ácido tereftálico (C)) es de 1,05 a 1,5.
- 15 14. Película biorientada según una de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizada por que la película biorientada presenta un grosor de 10  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$ .
- 15 15. Película biorientada según una de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizada por que la película biorientada comprende uno o varios polímeros adicionales y/o uno o varios aditivos.
- 20 16. Película biorientada según una de las reivindicaciones 9 a 15, caracterizada por que la película biorientada se trata con un tratamiento de corona, un tratamiento por metalización o un tratamiento con plasma.
- 20 17. Procedimiento de fabricación de una película biorientada que comprende las etapas siguientes:
- 25 \* suministro de un poliéster termoplástico semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la relación molar  $(A)/[(A)+(B)]$  es de al menos 0,05 y como máximo 0,30, estando dicho poliéster exento de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5%, y cuya viscosidad reducida en solución (25°C; fenol (50%*m*)) es: orto-diclorobenceno (50%*m*); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g,
- 30 \* preparación de dicha película biorientada a partir del poliéster termoplástico semicristalino obtenido en la etapa anterior.
- 35 18. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 17, caracterizado por que la etapa de preparación se realiza mediante el método de la extrusión cast, y especialmente mediante el procedimiento de Stenter.
- 40 19. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 17 o 18, caracterizado por que el diol alicíclico (B) es un diol seleccionado entre el 1,4-ciclohexanodimetanol, el 1,2-ciclohexanodimetanol, el 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles, muy preferiblemente el 1,4-ciclohexanodimetanol.
- 40 20. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado por que el 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) es la isosorbida.
- 45 21. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, caracterizado por que el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico o comprende una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 1%, preferentemente el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico.
- 50 22. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, caracterizado por que la relación molar (unidad de 3,6-dianhidrohexitol (A) + unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A))/(unidad de ácido tereftálico (C)) es de 1,05 a 1,5.
- 55 23. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, caracterizada por que la película biorientada presenta un grosor de 10  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$ .
- 55 24. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 23, caracterizado por que la película biorientada comprende uno o varios polímeros adicionales y/o uno o varios aditivos.
- 60 25. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 24, caracterizado por que la película biorientada se trata con un tratamiento de corona, un tratamiento por metalización o un tratamiento con plasma.