

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 765**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/16** (2006.01)

**C08G 63/20** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2009 E 09733143 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2268702**

54 Título: **Proceso para la producción continua de poliésteres biodegradables**

30 Prioridad:

**15.04.2008 EP 08154541**

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

**11.03.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Ludwigshafen  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WITT, UWE y  
YAMAMOTO, MOTONORI**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 397 765 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

Proceso para la producción continua de poliésteres biodegradables

La presente invención se refiere a un proceso para la producción continua de un poliéster biodegradable con base en ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y en compuestos dihidroxi alifáticos, donde

5 Una mezcla compuesta por los compuestos dihidroxi alifáticos, los ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y, opcionalmente, comonomeros adicionales (componente C) se mezcla, sin añadir un catalizador, para producir una pasta, o, como alternativa, los ésteres líquidos de los ácidos dicarboxílicos y el componente dihidroxilo y opcionalmente comonomeros adicionales, sin añadir ningún catalizador, se suministran en el sistema y

10 i) en una primera etapa, junto con la cantidad completa o con una porción del catalizador, esta mezcla se esterifica o se transesterifica de manera continua.

ii) en una segunda etapa, la transesterificación o la esterificación del producto obtenido en i) se precondensa de manera continua opcionalmente con la cantidad restante del catalizador hasta una viscosidad intrínseca de 20 a 70  $\text{cm}^3/\text{g}$  según DIN 53728;

15 iii) en una tercera etapa, el producto que puede obtenerse de ii) se policondensa de manera continua a una viscosidad intrínseca de 60 a 170  $\text{cm}^3/\text{g}$  según DIN 53728; y

iv) en una cuarta etapa, el producto que puede obtenerse de iii) reacciona de manera continua con un extensor de cadena D en una reacción de poliadición con una viscosidad intrínseca de 150 a 320  $\text{cm}^3/\text{g}$  según DIN 53728;

La invención se refiere principalmente a un proceso para la preparación continua de un poliéster biodegradable con base en ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y en compuestos dihidroxi alifáticos, donde

20 Una mezcla compuesta por los compuestos dihidroxi alifáticos, de los ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y opcionalmente de comonomeros adicionales (componente C) se mezcla, sin añadir un catalizador, para producir una pasta; o como alternativa los ésteres líquidos de los ácidos dicarboxílicos, el compuesto dihidroxi y, opcionalmente, otros comonomeros, sin añadir ningún catalizador, se suministran al sistema, y

25 i) en una primera etapa, esta mezcla, junto con la cantidad completa o con una porción del catalizador, se esterifica de manera continua o se transesterifica.

ii) en una segunda etapa, opcionalmente con la cantidad restante del catalizador, el producto de transesterificación o esterificación obtenido en i) se precondensa de manera continua hasta una viscosidad intrínseca de 20 a 60  $\text{cm}^3/\text{g}$  según DIN 53728;

30 iii) en una tercera etapa, el producto que puede obtenerse de ii) se policondensa de manera continua hasta una viscosidad intrínseca de 70 a 130  $\text{cm}^3/\text{g}$  según DIN 53728; y

iv) en una cuarta etapa, el producto que puede obtenerse de iii) reacciona de manera continua con un extensor de cadena D en una reacción de poliadición hasta una viscosidad intrínseca de 160 a 250  $\text{cm}^3/\text{g}$  según DIN 53728;

La invención se refiere además a poliésteres biodegradables que son accesibles por primera vez mediante este proceso.

35 En el estado de la técnica, para la producción de poliésteres biodegradables a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y de compuestos dihidroxi alifáticos se describen principalmente procesos discontinuos (por lotes) (WO-A 92/09654 y WO-A 96/15173). Estos tienen la desventaja de que los poliésteres alifáticos/aromáticos requieren un tiempo de permanencia más o menos prolongado en el tanque de reacción a altas temperaturas para alcanzar un alto peso molecular, la viscosidad intrínseca deseada es mayor a 160  $\text{cm}^3/\text{g}$  según DIN 53728. Debido a  
40 los tiempos de permanencia prolongados a altas temperaturas, los poliésteres alifáticos/aromáticos susceptibles se degradan parcialmente. El índice de acidez de los poliésteres aumenta con rapidez y puede alcanzar fácilmente valores mayores a 1,6 mg KOH/g. Los índices de acidez altos causan problemas durante el proceso subsiguiente de extensión de cadena (en particular, con el uso de isocianatos). Después, se vuelve imposible alcanzar pesos moleculares más altos. Los materiales de este tipo sólo alcanzan baja viscosidad y con frecuencia presentan  
45 manchas o motas y no pueden utilizarse para numerosas aplicaciones de moldeo por inyección o extrusión. Por último, los poliésteres biodegradables con alto índice de acidez, tienen una estabilidad ante la hidrólisis muy limitada.

5 En la bibliografía se describen procesos continuos, eficientes, para producir poliésteres aromáticos como PET y PBT (véase, por ejemplo, WO 03/042278 y DE-A 199 29 790). Sin embargo, éstos no pueden transformarse directamente en poliésteres alifáticos/aromáticos. Por una parte, los poliésteres aromáticos tienen con frecuencia altos índices de acidez y, por la otra, el problema de la inestabilidad a la hidrólisis no es tan pronunciado en poliésteres aromáticos como en los poliésteres alifáticos/aromáticos.

10 Por consiguiente, es objetivo de la presente invención proporcionar un proceso industrial que haga posible la producción de poliésteres biodegradables alifáticos o alifáticos/aromáticos (semiaromáticos) con viscosidades según DIN 53728 de 150 a 320 e índices ácidos según DIN EN 12634 menores a 1,2 mg de KOH/g, preferentemente menores a 1,0 mg de KOH/g. Para un proceso industrial son de gran importancia, además, la capacidad de procesamiento y la economía (rendimiento de producto y rendimiento de espacio/tiempo).

De manera sorprendente, el proceso continuo de 4 etapas mencionado al inicio cumple con cada aspecto del objetivo.

15 Además, con una modalidad preferida del proceso de la invención (véanse las reivindicaciones 6, 17, 18) se logra proporcionar, por primera vez, producir poliésteres semi-aromáticos biodegradables con viscosidades intrínsecas mayor a 160 cm<sup>3</sup>/g e índices de acidez menores a 1,0 mg de KOH/g y con MVR menor a 6,0 cm<sup>3</sup>/10 minutos (medida a 190°C, con un peso de 216 kg) (véase la reivindicación 19). Éstos son esencialmente más estables a la hidrólisis que los poliésteres biodegradables descritos, por ejemplo, en WO-A 96/15173. De esta manera, los poliésteres pueden procesarse más fácilmente. Además, con esto se abren nuevas ventanas de aplicación, entre  
20 otras, incluso en mezclas con otros biopolímeros susceptibles a la hidrólisis como, por ejemplo, PLA (poliláctido); PHA (polihidroxialcanoatos), PBS (succinato de polibutileno) y almidón.

Por poliésteres biodegradables se entienden poliésteres alifáticos y semi-aromáticos, tal como se describen, por ejemplo, en la WO-A 96/15173 y DE-A 10 2005053068.

Principalmente, por poliésteres biodegradables se entienden poliésteres alifáticos/aromáticos cuya estructura es la siguiente:

25 A) un componente ácido hecho de

a1) 30 a 99 % molar de al menos un ácido dicarboxílico alifático o de sus ésteres o mezclas de los mismos

a2) 1 a 70 % molar de al menos un ácido dicarboxílico aromático o de sus ésteres o mezclas de los mismos y

a3) 0 a 5 % molar de un compuesto que contiene grupos sulfonato,

donde los porcentajes molares de los componentes a1) a a3) suman juntos 100% y

30 B) de un componente de diol hecho de

b1) al menos cantidades equimolares con el componente A de un alcandiol de C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub> o mezclas de los mismos y

b2) 0 a 2 % en peso respecto de la cantidad de poliéster después de la etapa iii (corresponde a la cantidad empleada de los componentes A y B menos los vapores de reacción extraídos) de un compuesto que contiene al menos 3 grupos funcionales,

35 y opcionalmente, además, uno o más componentes seleccionados de

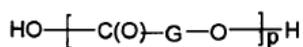
C) un componente seleccionado de

c1) al menos un compuesto de hidroxilo que contiene funciones éter de la fórmula I

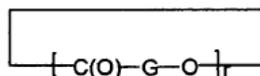


en la que n representa 2, 3 o 4 y m representa un número entero de 2 a 250,

40 c2) de al menos un ácido hidroxicarboxílico de la fórmula IIa o IIb



(IIa)



(IIb)

en la que p significa un número entero de 1 a 1500 y r significa un número entero de 1 a 4, y G representa un residuo que se selecciona del grupo que se compone de fenileno,  $-(\text{CH}_2)_q-$ , donde q significa un número entero de 1 a 5,  $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$  y  $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$ , donde R representa metilo o etilo

5 c3) de al menos un amino-alcanol de  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{12}$  o de al menos un amino-cicloalcanol de  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{10}$  o mezclas de los mismos

c4) de al menos un diamino-alcano de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$

c5) de al menos un compuesto de aminocarboxílico seleccionado del grupo que se compone de caprolactama, ácido 1,6-aminocaproico, lauroactama, ácido 1,12-aminoláurico y ácido 1,11-aminoundecanoico o mezclas de c1) a c5)

10 y

D) 0,01 a 4 % en peso respecto de la cantidad de poliéster después de la etapa iii de al menos un componente del grupo de d1) a d4)

d1) de un isocianato y/o isocianurato di- u oligofuncionales,

d2) de un peróxido di- u oligofuncional,

15 d3) de un epóxido di- u oligofuncional,

d4) de una oxazolona, oxazina, caprolactama y/o carbodiimida di- u oligofuncionales;

E) 0 a 15 % en peso respecto de la cantidad de poliéster después de la etapa iii de un componente seleccionado del grupo de e1) a e3)

e1) de un lubricante como amida de ácido erúxico o un estearato,

20 e2) de un agente de nucleación como carbonato de calcio, tereftalato de polietileno o tereftalato de polibutileno,

e3) de un poliéster alifático seleccionado del grupo que se compone de: ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxicanoato.

25 El componente ácido A de los poliésteres semi-aromáticos contiene en una modalidad preferida de 30 a 70, principalmente de 40 a 60 % molar de a1 y de 30 a 70, principalmente de 40 a 60 % molar de a2. En una modalidad particularmente preferida el componente ácido A de los poliésteres semi-aromáticos contiene más de 50 % molar de ácido dicarboxílico alifático a1). Los poliésteres de este tipo se distinguen por un excelente comportamiento de biodegradabilidad.

30 Como ácidos alifáticos y los derivados a1 correspondientes se toman en consideración son por lo general aquellos que tienen de 2 a 40 átomos de carbono, de preferencia 4 a 14 átomos de carbono. Estos pueden ser tanto lineales como ramificados. Los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que pueden utilizarse para el propósito de la presente invención son por lo general aquellos que tienen de 7 a 10 átomos de carbono y en particular aquellos que tienen 8 átomos de carbono. Sin embargo, en principio, también es posible utilizar ácidos dicarboxílicos que tengan un número mayor de átomos de carbono, por ejemplo que tienen hasta 30 átomos de carbono.

35 Los ejemplos que pueden mencionarse son: ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metil glutárico, ácido 3-metil glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido brasílico, ácido tetradecandioico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetil glutárico, ácido subérico, ácido graso dimérico (como, por ejemplo, Empol® 1061 de Cognis), ácido 1,3 -ciclopentandicarboxílico, ácido 1,4-ciclo-hexandicarboxílico, ácido 1,3- ciclohexandicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, y ácido 2,5- norbornandicarboxílico.

Los derivados que forman ésteres de los ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos mencionados con anterioridad, que pueden utilizarse y que pueden mencionarse son, en particular, los di-alquilésteres de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tales como ésteres de dimetilo, dietilo, di-n-propilo, diisopropilo, di-n-butilo, diisobutilo, di-ter-butilo, di-n-pentilo, diisopentilo o di-n-hexilo. También es posible utilizar anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

- 5 En tal caso pueden usarse los ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de éster, de manera individual o como mezcla de dos o más de los mismos.

Se prefiere utilizar ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, o sus derivados respectivos de formadores de ésteres, o mezclas de los mismos. En particular, se prefiere utilizar ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico, o sus derivados respectivos formadores de ésteres, o mezclas de los mismos. Con preferencia particular, se utiliza ácido adípico o sus derivados formadores de ésteres, como sus alquilésteres o mezclas de estos. El ácido sebácico o mezclas de ácido sebácico con ácido adípico se utiliza de preferencia como ácido dicarboxílico alifático cuando se producen mezclas poliméricas que tienen componentes ii) "rígidos" o "frágiles", como por ejemplo polihidroxitirato o principalmente poliláctido. El ácido succínico o mezclas de ácido succínico con ácido adípico, se utiliza de preferencia como ácido dicarboxílico alifático al producir mezclas poliméricas con componentes ii) "blandos" o "viscosos", como por ejemplo polihidroxitirato-co-valerato o poli-3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato.

El ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico tiene la ventaja adicional de encontrarse disponibles como materia prima renovable.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos a<sub>2</sub> que pueden mencionarse son por lo general aquellos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono y, de preferencia, aquellos que tienen 8 átomos de carbono. A modo de ejemplo, se pueden mencionar el ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftoico y ácido 1,5-naftoico, y también los derivados formadores de ésteres de los mismos. En particular, se pueden mencionar aquí los di-alquilésteres de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo, ésteres de dimetilo, dietilo, di-n-propilo, diisopropilo, di-n-butilo, diisobutilo, di-ter-butilo, di-n-pentilo, diisopentilo, o di-n-hexilo. Los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos a<sub>2</sub> también son adecuados derivados formadores de ésteres.

Sin embargo, en principio, también es posible utilizar ácidos dicarboxílicos aromáticos a<sub>2</sub> que tienen un número mayor de átomos de carbono, por ejemplo, hasta 20 átomos de carbono.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados a<sub>2</sub> formadores de ésteres de éstos pueden utilizarse de manera individual o como una mezcla de dos o más de estos. Con preferencia particular, se utiliza el ácido tereftálico o sus derivados formadores de ésteres, tales como tereftalato de dimetilo.

Como compuesto que contiene grupos sulfonato usualmente se emplea una sal de metal alcalino o de metal alcalino-térreo o sus derivados formadores de ésteres, preferible sales de metal alcalino del ácido 5-sulfoisoftálico o sus mezclas, particularmente preferible la sal de sodio.

De acuerdo con una de las modalidades preferidas, el componente ácido A comprende de 40 a 60% molar de a<sub>1</sub>, de 40 a 60% molar de a<sub>2</sub>, y de 0 a 2% molar de a<sub>3</sub>.

Los dioles B se seleccionan por lo general de alcandioles ramificados o lineales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, de preferencia de 4 a 6 átomos de carbono.

Ejemplos de alcandioles adecuados son el etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2,4-dimetil-2-etilhexan-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 2-etil-2-butil-1,3-propandiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propandiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexandiol, en particular, etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol y 2,2-dimetil-1,3-propandiol (neopentilglicol); ciclopentandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,2-ciclohexandimetanol, 1,3-ciclohexandimetanol, 1,4-ciclohexandimetanol o 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutandiol. Se da preferencia particular a 1,4-butandiol, principalmente en combinación con ácido adípico como componente a<sub>1</sub>) y 1,3-propandiol, principalmente en combinación con ácido sebácico como componente a<sub>1</sub>). El 1,3-propandiol tiene la ventaja adicional de ser accesible como materia prima renovable. También es posible utilizar mezclas de diferentes alcandioles.

Por lo general, en las etapas de proceso i) y ii) se establece una proporción del componente b<sub>1</sub> (diol) respecto a los diácidos A es de 1,5 a 2,5 y de preferencia de 1,8 a 2,2.

Los compuestos b<sub>2</sub>) contienen de modo preferido agentes de reticulación que comprenden al menos tres grupos funcionales. Los compuestos particularmente preferidos tienen de tres a seis grupos hidroxilo. Los ejemplos que pueden mencionarse son: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico; trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, polietertrioles, y glicerina, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico, y dianhídrido

- piromelítico. Se da preferencia a los polioles tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y, principalmente, glicerina. Los compuestos b2 pueden actuar como agentes de ramificación o, de otro modo, como agentes de reticulación. Por medio de componentes b2 pueden construirse poliésteres biodegradables con una viscosidad estructural. El comportamiento reológico de los materiales fundidos mejora; los poliésteres biodegradables son más fáciles de procesar, por ejemplo, más fáciles de estirar mediante solidificación de materiales fundidos para producir láminas. Los compuestos b2 tienen un efecto de adelgazamiento por corte, es decir la viscosidad disminuye con la carga.
- 5 Las cantidades utilizadas de los compuestos b2 son de preferencia de 0,01 a 2% en peso, de preferencia de 0,05 a 1% en peso, con particular preferencia de 0,08 a 0,20% en peso, respecto de la cantidad del polímero después de la etapa iii).
- 10 Los poliésteres en los que se basan las mezclas de poliésteres de la invención pueden comprender componentes adicionales junto con los componentes A y B.
- Como compuestos de dihidroxilo c1 son adecuados dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrahidrofurano (poli-THF), particularmente preferible dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicol, y también pueden emplearse mezclas de los mismos o compuestos que tienen diferentes variables n (véase fórmula I), por ejemplo polietilenglicol, que contiene unidades de propileno ( $n = 3$ ), que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización según métodos conocidos per se, primero de óxido de etileno y a continuación con óxido de propileno, particularmente preferible un polímero a base de polietilenglicol, con diferentes variables n, en cuyo caso son preponderantes las unidades formadas de óxido de etileno. El peso molecular ( $M_n$ ) del polietilenglicol se selecciona por lo regular en el rango de 250 a 8000, preferible de 600 a 3000 g/mol.
- 15 De acuerdo con una de las modalidades preferidas para producir los poliésteres semiaromáticos, pueden utilizarse, por ejemplo, de 15 a 98% molar, de preferencia de 69 a 99,5% en molar, de los dioles B y de 0,2 a 85% molar, de preferencia de 0,5 a 30% molar, de los compuestos de dihidroxilo, respecto de la cantidad molar de B y c1.
- Para producir copoliésteres pueden emplearse ácido hidroxicarboxílico c2): ácido glicólico, ácido D- , L- , o D,L-láctico, ácido 6-hidroxihexanoico, derivados cíclicos de estos, tales como glicólido (1,4-dioxan-2,5-diona), D- o L-diláctido (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona), ácido p-hidroxibenzoico así como sus oligómeros y polímeros, tales como ácido 3-polihidroxibutírico, ácido polihidroxiacético, poliláctido (por ejemplo que puede obtenerse en la forma de Natureworks® (Cargill)) así como una mezcla de ácido 3-polihidroxibutírico y ácido polihidroxiacético (el último puede obtenerse bajo el nombre de Biopol® de Zeneca) y particularmente preferible para producir poliésteres semiaromáticos son los derivados de bajo peso molecular y cíclicos de los mismos.
- 25 Los ácidos hidroxicarboxílicos pueden utilizarse, por ejemplo, en cantidades de 0,01 a 50% en peso, de preferencia de 0,1 a 40% en peso, respecto de la cantidad de A y B.
- Como amino-alcanol de  $C_2-C_{12}$  o amino-cicloalcanol de  $C_5-C_{10}$  (componente c3), en cuyo caso bajo estos también debe entrar 4-aminometilciclohexanometanol, se emplea preferiblemente amino-alcoholes de  $C_2-C_6$  como 2-aminoetanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 5-aminopentanol, 6-aminohexanol así como amino-cicloalcoholes de  $C_5-C_6$  como aminociclopentanol y aminociclohexanol o mezclas de los mismos.
- 35 Como diamino-alcano de  $C_1-C_8$  (componente c4) se emplean preferiblemente diamino-alcanos de  $C_4-C_6$ , como 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano y 1,6-diaminohexano (hexametildiamina, "HMD").
- En una modalidad preferida para producir los poliésteres semiaromáticos, pueden utilizarse de 0,5 a 99,5% molar, de preferencia de 0,5 a 50% molar, de c3, respecto de la cantidad molar de B y de 0 a 50% molar, de preferencia de 0 a 35% molar, de C4, respecto de la cantidad molar de B.
- 40 Como componente c5 pueden usarse ácidos aminocarboxílicos seleccionados del grupo compuesto de caprolactama, ácido 1,6-aminocaproico, lauro lactama, ácido 1,12-aminoláurico y ácido 1,11-aminoundecanoico.
- En general, c5 se emplea en cantidades de 0 a 20% en peso, preferible de 0,1 a 10% en peso, respecto de la cantidad total de los componentes A y B.
- 45 Como componente d1 se emplea un isocianato o una mezcla de diferentes isocianatos. Pueden emplearse diisocianatos aromáticos o alifáticos. Pero también pueden usarse isocianatos de funcionalidad superior.
- Para los propósitos de la presente invención, por un diisocianato aromático d1 se entienden, ante todo, 2,4-diisocianato de toluileno, 2,6-diisocianato de toluileno, 2,2'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno, o diisocianato de xilileno.

Entre estos, se da preferencia particular a 2,2', 2,4'- y 4,4'-di-isocianato de difenilmetano como componente d1. Estos últimos diisocianatos se utilizan por lo general en forma de una mezcla.

Como isocianato tricíclico d1 también se toma en consideración tri(4-isocianofenil)metano. Los diisocianatos aromáticos policíclicos se producen, por ejemplo al producir diisocianatos mono- o bicíclicos.

- 5 En cantidades inferiores de, por ejemplo, hasta 5 % en peso, respecto del peso total del componente d1, el componente d1 también puede contener grupos uretona, por ejemplo para tapar los grupos isocianato.

10 Para los propósitos de la presente invención, por un diisocianato alifático d1 se entienden, ante todo, diisocianatos de alquileno o diisocianatos de cicloalquileno lineales o ramificados con 2 a 20 átomos de carbono, preferible 3 a 12 átomos de carbono; por ejemplo, 1,6 -diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofozona, o metilenobis(4-isocianatociclohexano). Los diisocianatos alifáticos d1 particularmente preferidos son diisocianato de isofozona y, en especial, 1,6-diisocianato de hexametileno.

15 Entre los isocianuratos preferidos se cuentan los isocianuratos alifáticos que se derivan de diisocianatos de alquileno o de diisocianatos de cicloalquileno con 2 a 20 átomos de carbono, de preferencia de 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplos diisocianato de isofozona o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). En tal caso, los diisocianatos de alquileno pueden ser tanto lineales como ramificados. Particularmente se prefieren isocianuratos con base en diisocianato de n-hexametileno; por ejemplo, trímeros cíclicos, pentámeros, u oligómeros superiores del 1,6-diisocianato de hexametileno.

Por lo general, el componente d1 se emplea en cantidades de 0,01 a 4% en peso, preferible de 0,05 a 2% en peso, particularmente preferible de 0,2 a 1,2% en peso, respecto de la cantidad de polímeros después de la etapa iii) .

20 Como peróxidos di- u oligofuncionales (componente d2) son adecuados, por ejemplo, los siguientes compuestos: peróxido de benzoilo, 1,1-bis(ter-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(ter-butilperoxi)metilciclododecano, n-butyl-4,4-bis-(butilperoxi)valerato, peróxido de dicumilo, peroxibenzoato de ter-butilo, peróxido de dibutilo,  $\alpha,\alpha$ -bis(ter-butilperoxi)diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexina-3, y ter-butilperoxicumeno.

25 El componente d2 se emplea en cantidades de 0,01 a 4 % en peso, preferible de 0,1 a 2 % en peso, y particularmente preferible de 0,2 a 1 % en peso, respecto del biopolímero.

30 Como componente d3 se consideran epóxidos difuncionales u oligofuncionales, tales como: hidroquinona, éter de diglicidilo, éter de resorcindiglicidilo, éter de 1,6-hexandiol-diglicidilo y éter hidrogenado de bisfenol-A-diglicidilo. Otros ejemplos de epóxidos comprenden tereftalato de diglicidilo, tetrahidroftalato de diglicidilo, hexahidroftalato de diglicidilo, ftalato de dimetildiglicidilo, éter de fenilendiglicidilo, éter de etilendiglicidilo, éter de trimetilendiglicidilo, éter de tetrametilendiglicidilo, éter de hexametilendiglicidilo, éter de sorbitoldiglicidilo, éter de poliglicerina-poliglicidilo, éter de pentaeritrol-poliglicidilo, éter de diglicerina-poliglicidilo, éter de glicerina-poliglicidilo, éter de trimetilopropan-poliglicidilo, éter de resorcin-diglicidilo, éter de neopentilglicol-diglicidilo, éter de etilenglicol-diglicidilo, éter de dietilenglicol-diglicidilo, éter de polietilenglicol-diglicidilo, éter de propilenglicoldiglicidilo, éter de dipropilenglicol-diglicidilo, éter de polipropilenglicol-diglicidilo y éter de polibutilenglicol-diglicidilo.

35 Como componente d3a es principalmente adecuado un copolímero que contiene grupos de epóxido a base de estireno, acrilatos y/o metacrilatos d3a. Las unidades que portan grupos de epóxido son preferentemente (met)acrilatos de glicidilo. Como ventajosos han resultado copolímeros con una fracción de metacrilato de glicidilo de más de 20, particularmente preferible de más de 30 y principalmente preferible de más de 50 % en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es preferentemente de 150 a 3000 y principalmente preferible de 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular promedio (promedio en peso)  $M_w$  de los polímeros es preferentemente de 2000 a 25.000, principalmente 3000 a 8.000. El peso molecular promedio (promedio en número)  $M_n$  de los polímeros es preferentemente es 400 a 6.000, principalmente 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) se encuentra en general entre 1.5 y 5. Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo arriba mencionado son comercializados, por ejemplo por BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. Como extensores de cadena son particularmente adecuados son Joncryl® ADR 4368, acrilatos de cadena larga, tal como se descritos en la solicitud europea No. 08166596.0 y Cardura®E10 de la empresa Shell.

40 El componente d3 se emplea en 0,01 a 4 % en peso, preferible en 0,1 a 2 % en peso, y particularmente preferible en 0,2 a 1 % en peso, respecto del biopolímero. El componente d3 también puede emplearse como captor de ácido. Preferentemente en esta modalidad, d3 se emplea de modo preferido en una concentración de 0,01 a 0,5% en peso (etapa iva), y a continuación se realiza una extensión de cadena con el componente d1, d2 y/o d3a (etapa ivb), que se adicionan en una concentración preferentemente de 0,2 a 1,2% en peso.

Como componente d4 se consideran oxazolinas, oxazinas, caprolactamas y/o carbohidimidias di- u oligofuncionales.

- Bisoxazolinas pueden obtenerse, en general, mediante el proceso de Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 11 (1972), pág. 287-288. Bisoxazolinas y bisoxazinas particularmente preferidas son aquellas en las que el miembro de puente es un enlace sencillo, un grupo alquileo de  $(CH_2)_z$ , donde  $z = 2, 3$  o  $4$  como metileno, etan-1,2-diilo, propan-1,3-diilo, propan-1,2-diilo, o significa un grupo fenileno. Como bisoxazolinas particularmente preferidas pueden mencionarse
- 5 2,2'-bis(2-oxazolona), bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano o 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, principalmente 1,4-bis(2-oxazolinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benceno o 1,3-bis(2-oxazolinil)benceno. Otros ejemplos son: 2,2'-bis(2-oxazolona), 2,2'-bis(4-metil-2-oxazolona), 2,2'-bis(4,4'-dimetil-2-oxazolona), 2,2'-bis(4-etil-2-oxazolona), 2,2'-bis(4,4'-dietil-2-oxazolona), 2,2'-bis(4-propil-2-oxazolona), 2,2'-bis(4-butyl-2-oxazolona), 2,2'-bis(4-hexil-2-oxazolona), 2,2'-bis(4-fenil-2-oxazolona), 2,2'-bis(4-ciclohexil-2-oxazolona), 2,2'-bis(4-bencil-2-oxazolona), 2,2'-p-fenilen-bis(4-metil-2-oxazolona), 2,2'-p-fenilen-bis(4,4'-dimetil-2-oxazolona), 2,2'-m-fenilen-bis(4-metil-2-oxazolona), 2,2'-m-fenilen-bis(4,4'-dimetil-2-oxazolona), 2,2'-hexameten-bis(2-oxazolona), 2,2'-octameten-bis(2-oxazolona), 2,2'-decameten-bis(2-oxazolona), 2,2'-etilen-bis(4-metil-2-oxazolona), 2,2'-tetrameten-bis(4,4'-dimetil-2-oxazolona), 2,2'-9,9'-difenoxtetan-bis(2-oxazolona), 2,2'-ciclohexilen-bis(2-oxazolona) y 2,2'-difenilen-bis(2-oxazolona).
- 15 Bisoxazinas preferidas son 2,2'-bis(2-oxazina), bis(2-oxazinil)metano, 1,2-bis(2-oxazinil)etano, 1,3-bis(2-oxazinil)propano o 1,4-bis(2-oxazinil)butano, principalmente 1,4-bis(2-oxazinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazinil)benceno o 1,3-bis(2-oxazinil)benceno.

Carbodiimidias y carbodiimidias poliméricas son comercializadas, por ejemplo, por la empresa Lanxxess bajo el nombre de marca Stabaxol® o por la empresa Elastogran bajo el nombre de marca Elastostab®.

- 20 Son ejemplos: N,N'-di-2,6-diisopropilfenilcarbodiimida, N,N'-di-o-tolilcarbodiimida, N,N'-difenilcarbodiimida, N,N'-dioctildecilcarbodiimida, N,N'-di-2,6-dimetilfenilcarbodiimida, N-tolil-N'-ciclohexilcarbodiimida, N,N'-di-2,6-di-ter-butilfenilcarbodiimida, N-tolil-N'-fenilcarbodiimida, N,N'-di-p-nitrofenilcarbodiimida, N,N'-di-p-aminofenilcarbodiimida, N,N'-di-p-hidroxifenilcarbodiimida, N,N'-di-ciclohexilcarbodiimida, N,N'-di-p-tolilcarbodiimida, p-fenilen-bis-di-o-tolilcarbodiimida, p-fenilen-bis-diciclohexilcarbodiimida, hexameten-bis-diciclohexilcarbodiimida, 4,4'-dici-clohexilmetancarbodiimida, etilen-bis-difenilcarbodiimida, N,N'-bencilcarbodiimida, N-octadecil-N'-fenilcarbodiimida, N-bencil-N'-fenilcarbodiimida, N-octadecil-N'-tolilcarbodiimida, N-ciclohexil-N'-tolilcarbodiimida, N-fenil-N'-tolilcarbodiimida, N-bencil-N'-tolilcarbodiimida, N,N'-di-o-etilfenilcarbodiimida, N,N'-di-p-etilfenilcarbodiimida, N,N'-di-o-isopropilfenilcarbodiimida, N,N'-di-p-isopropilfenilcarbodiimida, N,N'-di-o-isobutilfenilcarbodiimida, N,N'-di-p-isobutilfenilcarbodiimida, N,N'-di-2,6-dietilfenilcarbodiimida, N,N'-di-2-etil-6-isopropilfenilcarbodiimida, N,N'-di-2-isobutil-6-isopropilfenilcarbodiimida, N,N'-di-2,4,6-trimetilfenilcarbodiimida, N,N'-di-2,4,6-triisopropilfenilcarbodiimida, N,N'-di-2,4,6-triisobutilfenilcarbodiimida, diisopropilcarbodiimida, dimetilcarbodiimida, diisobutilcarbodiimida, dioctilcarbodiimida, t-butilisopropilcarbodiimida, di-β-naftilcarbodiimida y di-t-butilcarbodiimida.
- 25
- 30

- El componente d4 se emplea en 0,01 a 4 % en peso, preferible en 0,1 a 2 % en peso, y particularmente preferible en 0,2 a 1 % en peso, respecto del biopolímero. El componente d4 también puede emplearse como captor de ácido. En esta forma de realización d4 se emplea preferentemente en una concentración de 0,01 a 0,5 % en peso (etapa iva) y a continuación se realiza una extensión de cadena con los componentes d1, d2 y/o d3a (etapa ivb), que se adicionan en una concentración preferentemente de 0,2 a 1,2 % en peso.
- 35

- En una forma preferida de realización del proceso de la invención, entre las etapas iii y iv o durante la etapa iv se añade un componente seleccionado del grupo de: lubricantes (e1), agentes de nucleación (e2) y/o agentes de compatibilidad (e3). De modo particularmente preferido se efectúa la adición del componente E al final de la etapa iii.
- 40

- Como lubricantes o también como desmoldantes (componente e1) han demostrado buenos resultados principalmente hidrocarburos, alcoholes grasos, ácidos carboxílicos superiores, sales metálicas de ácidos carboxílicos superiores, tales como estearato de calcio o de cinc, amidas de ácidos grasos, tales como erucamida y tipos de cera como, por ejemplo, cera de parafina, cera de abejas o cera montana. Los lubricantes preferidos son erucamida y/o tipos de cera y particularmente preferidas combinaciones de estos lubricantes. Tipos de cera preferidos son cera de abejas y cera de ésteres, principalmente monoestearato de glicerina o dimetilsiloxano, o polidimetilsiloxano como, por ejemplo, Belsil® DM de Wacker. Al añadir los lubricantes antes de la extensión de la cadena, los lubricantes pueden unirse parcialmente a la cadena polimérica. Este método puede proporcionar una supresión efectiva del exudado prematuro de los lubricantes de las composiciones poliméricas terminadas.
- 45

- El componente e1 se adiciona por lo regular en 0,05 a 2,0 % en peso y preferentemente 0,1 a 1,0 % en peso respecto de la composición polimérica al final de la etapa iii.
- 50

- Como agente de nucleación (componente e2) se consideran por lo regular compuestos inorgánicos como talco, creta, mica, óxidos de silicio o sulfato de bario. Los compuestos que han resultado ser particularmente exitosos para los poliésteres de la invención son poliésteres aromáticos, tales como tereftalato de polietileno y, principalmente, tereftalato de polibutileno. De manera sorprendente, se ha encontrado que el agente de nucleación e2 es esencialmente más efectivo cuando se añade después de la etapa iii) que cuando se añade después de la etapa iv). La cantidad utilizada del agente de nucleación puede reducirse a alrededor de la mitad para el mismo efecto técnico
- 55

como cristalización rápida y evitación de adherencia. En otras palabras, se obtienen composiciones poliméricas que debido a su bajo contenido de bloques aromáticos aún son muy bien biodegradables, pero, no obstante, debido al comportamiento mejorado de cristalización, no tienen tendencia a adherirse.

5 El componente e2 se adiciona por lo regular en 0,05 a 10,0 % en peso, preferible 0,05 a 5,0 % en peso y principalmente preferible 0,1 a 1,0 % en peso respecto de la composición polimérica al final de la etapa iii.

10 Como agentes de compatibilidad han demostrado resultados ventajosos los poliésteres alifáticos tales como ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxicanoato o ácido poliglicólico (PGA). Adicionados al final de la etapa iii pueden unirse parcialmente a la cadena polimérica. Al mezclar más tarde los poliésteres alifáticos o semi-aromáticos con los poliésteres como ácido poliláctico, policaprolactona o polihidroxicanoato se logra una compatibilidad mejorada de las mezclas poliméricas y con frecuencia puede no tener lugar el empleo de más agentes de compatibilidad. Si se mezclan los poliésteres alifáticos o semiaromáticos después de la extensión de cadena con uno de los componentes de mezcla mencionados arriba, entonces la compatibilidad de los componentes de polímero es menos pronunciada. En estos casos, con frecuencia es necesario añadir un agente de compatibilidad a la mezcla polimérica.

15 El componente e3 se adiciona por lo regular en 0,05 a 15,0 % en peso, preferible 0,1 a 8,0 % en peso y principalmente preferible 0,1 a 5,0 % en peso respecto de la composición polimérica al final de la etapa iii.

20 Principalmente se prefieren poliésteres semiaromáticos biodegradables que contienen como ácido dicarboxílico alifático (componente a1)) ácido succínico, ácido adipico o ácido sebácico, sus ésteres o mezclas de los mismos; como ácido dicarboxílico aromático (componente a2)) ácido tereftálico o sus ésteres; como componente diol (componente B) 1,4-butandiol o 1,3-propandiol, como componente b2) glicerina, pentaeritritol, trimetilolpropano y como componente d1) diisocianato de hexametileno.

25 El proceso de la invención también puede usarse para producir poliésteres alifáticos. Por poliésteres alifáticos se entienden poliésteres hechos de alcandioles de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alifáticos y ácidos alcanodicarboxílicos alifáticos de C<sub>4</sub>-C<sub>36</sub> tales como succinato de polibutileno (PBS), adipato de polibutileno (PBA), succinato-adipato de polibutileno (PBSA), succinato-sebacato de polibutileno (PBSSe), sebacato-adipato de polibutileno (PBSeA), sebacato de polibutileno (PBSe) o poliéster-amidas correspondientes. Los poliésteres alifáticos se comercializan por parte de las empresas Showa Highpolymers bajo el nombre de Bionolle y por Mitsui bajo el nombre GSPla. Los desarrollos más recientes se describen en la EP08165370.1.

30 Los poliésteres alifáticos preparados con el proceso de la invención tienen por lo regular viscosidades intrínsecas según DIN 53728 de 150 a 320 cm<sup>3</sup>/g y preferentemente 150 a 250 cm<sup>3</sup>/g. El MVR (índice de volumen de material fundido) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) se encuentra en general en 0,1 a 70, preferible en 0,8 a 70 y principalmente en 1 a 60 cm<sup>3</sup>/10 min. Las viscosidades intrínsecas según DIN EN 12634 se encuentran por lo general en 0,01 a 1,2 mg de KOH/g, preferentemente en 0,01 a 1,0 mg de KOH/g y principalmente preferible en 0,01 a 0,7 mg de KOH/g.

35 Los poliésteres alifáticos y semi-aromáticos mencionados y las mezclas de poliésteres de la invención son biodegradables.

Para el propósito de la presente invención, la característica "biodegradable" para un material o una mezcla de materiales se cumple cuando este material o la mezcla de materiales de conformidad con DIN EN 13432 presenta un grado porcentual de biodegradación de al menos 90%.

40 Por lo general, la biodegradación conduce a la descomposición de (mezclas de) poliésteres en un lapso de tiempo razonable y demostrable. La degradación puede ocurrir mediante una ruta enzimática, hidrolítica u oxidativa o por acción de radiación electromagnética, por ejemplo radiación UV, y, en su mayoría, puede provocarse de manera predominante por la acción de microorganismos, tales como bacterias, levaduras, hongos y algas. La biodegradabilidad puede cuantificarse a modo de ejemplo al mezclar el poliéster con composta y almacenarlo durante un tiempo determinado. Por ejemplo, de acuerdo con DIN EN 13432, se hace fluir aire sin CO<sub>2</sub> a través de una composta madura durante el compostaje y la composta se somete a un programa de temperatura definido. La biodegradabilidad en este caso se define como un porcentaje de la biodegradación por medio de la proporción de la cantidad neta de CO<sub>2</sub> liberado de la muestra (después de la sustracción de la cantidad de CO<sub>2</sub> liberado por la composta sin la muestra) a la cantidad máxima de CO<sub>2</sub> que puede liberarse de la muestra (calculada del contenido de carbono de la muestra). (Mezclas de) poliésteres biodegradables muestran por lo regular ya después de algunos días del compostaje indicios ostensibles de degradación, tales como crecimiento de hongos, formación de grietas y agujeros.

Otros métodos para determinar la biodegradabilidad se describen, por ejemplo, en ASTM D 5338 y ASTM D 6400.

5 Los poliésteres semiaromáticos son por lo regular copoliésteres aleatorios, es decir que la incorporación de las unidades de diácido aromáticas y alifáticos se efectúa de manera puramente aleatoria. La distribución de las longitudes de los bloques individuales pueden calcularse de acuerdo con B. Vollmert, Grundriss der makromolekularen Chemie [Principios básicos de química macromolecular]. Como describen Witt et al. en J. Environ. Pol. Degradation, volumen 4, No. 1 (1996), página 9, la degradación del oligómero aromático modelo con  $n \geq 3$  en la composta es normalmente muy lenta. Sin embargo, en el caso de los poliésteres semiaromáticos, las estructuras de bloque se degradan con rapidez.

10 Los poliésteres semiaromáticos preferidos tienen por lo regular un peso molecular ( $M_n$ ) en el rango de 1000 a 100000, principalmente en el rango de 9000 a 75000 g/mol, preferible en el rango de 20000 a 50000 g/mol, un peso molecular ( $M_w$ ) de 50000 a 300000, preferentemente 75000 a 200000 g/mol y una proporción  $M_w/M_n$  de 1 a 6, preferentemente 2 a 4. El punto de fusión se encuentra en el rango de 60 a 170, preferible en el rango de 80 a 150°C.

15 El MVR (índice de volumen de material fundido) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) después de la e tapa 4 se encuentra por lo general en 0,5 a 6,0  $\text{cm}^3/10$  min, preferible en 1,0 a 5,0 y particularmente preferible a 1,5 a 3  $\text{cm}^3/10$  min.

Los poliésteres alifáticos/aromáticos biodegradables tienen por lo regular viscosidades intrínsecas altas según DIN 53728 de 160 a 250 y preferentemente 170 a 220  $\text{cm}^3/\text{g}$ . En lo sucesivo, en relación con las viscosidades intrínsecas siempre nos referimos a la dimensión  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

20 Además de una viscosidad intrínseca alta es deseable proporcionar copoliésteres alifáticos aromáticos que tengan un índice ácido bajo de acuerdo con DIN EN 12634. Cuanto más bajo sea el índice ácido de los copoliésteres alifáticos/aromáticos, tanto más estables a la hidrólisis son los poliésteres, ya sea solos o en mezclas con biopolímeros tales como almidón (termoplastificado o no plastificado), poliláctido (PLA), polihidroxialcanoatos, poliésteres alifáticos tales como Bionolle®, celulosa o policaprolactona. La estabilidad durante el almacenamiento de (mezclas de) poliésteres se mejora de modo correspondiente.

25 Además, los prepoliésteres que pueden obtenerse en la etapa iii), pueden extenderse en su cadena de un modo mejor cuando tienen un pequeño índice ácido de acuerdo con DIN EN 12634:  $< 1,2$ , preferible  $< 1,0$ , particularmente preferible  $< 0,9$  mg de KOH/g. Tiempos cortos de residencia con estructura de masa molar más efectiva y un incremento diminuto del índice ácido en la siguiente etapa iv) son la consecuencia. Pueden impedirse de manera casi completa reacciones secundarias o también formación no deseada de manchas o motas. El índice ácido puede disminuirse preferentemente aún más si los prepoliésteres contenidos en la etapa iii) se tratan en un paso intermedio 30 iv) con captore de ácido tales como d3 y/o d4 y entonces apenas se someten a una extensión de cadena ivb).

En total, los copoliésteres biodegradables de la invención (extendidos en su cadena – véase reivindicación 13) con pequeño índice ácido y bajo MVR,, presentan las siguientes ventajas

- 35 - menor disminución de peso molecular durante el procesamiento, tal como, por ejemplo, formación de compuestos con almidón
- mejor estabilidad durante el almacenamiento
- mejor estabilidad del material fundido durante la producción de láminas y
- debido al elevado peso molecular, excelentes propiedades de aplicación en el moldeo por inyección y principalmente en el caso de la extrusión.

40 En lo sucesivo se describe el proceso de la invención con mayor detalle.

45 Los componentes A, B y, opcionalmente, C se mezclan en una etapa preliminar. Por lo regular se mezclan previamente 1,0 mol-equivalentes de una mezcla compuesta de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos o su ésteres (componente A), 1,1 a 1,5 mol-equivalentes, de preferencia 1,2 a 1,4 mol-equivalentes, de compuestos dihidroxialifáticos (componente b1), 0 a 2, preferentemente 0,01 a 0,5 % en peso respecto de la cantidad de polímero después de la etapa iii) de un compuesto b2 y opcionalmente otros comonomeros (componente C).

En un procedimiento preferido, los ácidos dicarboxílicos se utilizan en la forma de ácidos libres (componente A). La mezcla en este caso se combina en las proporciones de mezclado mencionadas con anterioridad, sin la adición de ningún catalizador para proporcionar una pasta, cuya temperatura se controla por lo general de 20 a 70 °C.

Como alternativa para esto, los ésteres líquidos de los ácidos dicarboxílicos (componente A) se mezclan con el compuesto de dihidroxilo y opcionalmente con otros comonomeros, en las proporciones de mezclado mencionadas con anterioridad, sin la adición de ningún catalizador, por lo general a una temperatura de 140 a 200°C.

5 En una alternativa adicional, uno o ambos ácidos dicarboxílicos se esterifican en una etapa preliminar con los compuestos dihidroxilo alifáticos para proporcionar un poliéster alifático o aromático puro y éste se mezcla después con el otro ácido dicarboxílico respectivo y con otro compuesto de dihidroxilo alifático así como, opcionalmente, con el compuesto b2. A modo de ejemplo, es posible utilizar tereftalato de polibutileno y/o adipato de polibutileno en esta etapa preliminar.

10 En la etapa i), el líquido, lechada y/o pasta (etapa preliminar), descritos con anterioridad, compuestos por ácidos (A) dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y por un compuesto (b1) dihidroxilo alifático, opcionalmente por el compuesto (b2), y por otros comonomeros (componente C), se esterifican en presencia de 0,001 a 1% en peso, preferentemente de 0,03 a 0,2% en peso, respecto de la cantidad del polímero después de la etapa iii, de un catalizador hasta una viscosidad intrínseca, de acuerdo con DIN 53728, por lo regular de 5 a 15 cm<sup>3</sup>/g.

15 El exceso del componente de diol se extrae por lo general mediante destilación y después de la purificación por destilación, por ejemplo, se reintroduce al circuito.

20 En la etapa i), se dosifica, o bien toda la cantidad, o bien una porción, de preferencia de 50 a 80 partes del catalizador. Como catalizadores se emplean por lo general compuestos de cinc, aluminio, y, principalmente, compuestos de titanio. Los catalizadores de titanio, tal como el ortotitanato de tetrabutilo u ortotitanato de tetra(isopropilo), en comparación con los compuestos de estaño, compuestos de antimonio, compuestos de cobalto y compuestos de plomo, por ejemplo dioctanoato de estaño, utilizados con frecuencia en la bibliografía, tienen además la ventaja de que son menos tóxicas las cantidades residuales del catalizador que permanecen en el producto o productos derivados. Esta circunstancia es particularmente importante en los poliésteres biodegradables, ya que estos pasan directamente al ambiente, por ejemplo, en la forma de bolsas de composta o láminas de mantillo.

25 De manera simultánea, en la etapa i), se establece una temperatura de 180 a 260°C y de preferencia de 220 a 250°C, así como una presión de 0,6 a 1,2 bares y de preferencia de 0,8 a 1,1 bares. La etapa i) puede llevarse a cabo en un dispositivo de mezclado, tal como un hidrociclón. Los tiempos de permanencia típicos se encuentran en 1 a 2 horas. Las etapas i) y ii) se llevan a cabo de manera ventajosa en un solo reactor, tal como un reactor de torre (véase, por ejemplo, WO 03/042278 y DE-A 199 29 790), en cuyo caso el reactor tiene los componentes internos apropiados para la etapa respectiva.

30 Opcionalmente, en las etapas i) y/o ii) puede adicionarse más componente b1 así como el componente c) opcional. Por lo general, en la etapa i) se ajusta una proporción de componente B (diol) a diácidos A de 1,5 a 2,5 y preferentemente 1,8 a 2,2.

35 En la etapa ii), el líquido obtenido en la etapa i (esterificación) se suministra, junto con opcionalmente la cantidad residual del catalizador, a un reactor apropiado para la reacción de precondensación. Los reactores que han demostrado ser adecuados para la reacción de precondensación son los reactores de haces de tubos, una cascada de reactores o una columna de burbujas y principalmente una cascada de flujo descendente, opcionalmente con una unidad de desgasificación (procedimiento iia). Por lo regular se ajustan temperaturas de reacción de 230 a 270 °C, preferentemente 240 a 260 °C y presiones al inicio de la etapa ii) de 0,1 a 0,5, preferentemente 0,2 a 0,4 bar y al final de la etapa ii) de 5 a 100 mbar, preferentemente 5 a 20 mbar. Pueden producirse prepoliésteres alifáticos/aromáticos a tiempos de residencia de 60 a 160 minutos con una viscosidad intrínseca según DIN 53728 de 20 a 60 y preferentemente 25 a 55 cm<sup>3</sup>/g. Los índices ácidos según DIN EN 12634 de los prepoliésteres pueden variar mucho aún después de la etapa ii) dependiendo de la forma de producción. Si la etapa preliminar comienza con los ácidos dicarboxílicos libres, los índices de acidez al final de la etapa ii) aún son relativamente elevados; sin embargo, estos caen en la etapa iii). Si la etapa preliminar comienza con los ésteres dicarboxílicos correspondientes, el índice de acidez al final de la etapa ii) es comparativamente pequeño. Sin embargo, en este caso, los índices de acidez se incrementan durante el transcurso de la etapa iii). Los índices de acidez de acuerdo con DIN EN 12634 al final de la etapa ii) son por lo general de 0,7 a 2 mg KOH/g.

50 Los reactores de torre descritos detalladamente en WO-A 03/042278 y WO-A 05/042615 han demostrado ser en particular ventajosos para la precondensación ii), en la que la corriente del producto pasa de manera simultánea a través de un evaporador de película descendente de una o múltiples etapas, donde los vapores de reacción, en particular agua, THF y, si se utilizan ésteres dicarboxílicos, alcoholes, se extraen a una pluralidad de sitios distribuidos en todo el reactor (procedimiento iib). El procedimiento simultáneo descrito en WO-A 03/042278 y WO-A 05/042615, con extracción continua de los vapores de reacción, por lo menos en una pluralidad de sitios, se incorpora de manera expresa en la presente para referencia. Este procedimiento tiene principalmente las siguientes ventajas:

55

- las bombas para transportar la corriente del producto pueden omitirse de manera sustancial; puede utilizarse un método de flujo gravimétrico más sencillo para el flujo del producto; el reactor puede conducirse a una presión levemente superatmosférica o presión atmosférica o utilizar una presión levemente subatmosférica (véase lo anterior),

5 - en un procedimiento que ya es muy suave, la extracción continua de los vapores de reacción in situ de la mezcla de reacción desplaza el equilibrio hacia el lado de los productos de reacción. Extrayendo rápidamente los vapores de reacción se evitan además, o por lo menos se reprimen las reacciones colaterales;

10 - con el uso del procedimiento descrito con anterioridad, por lo general es posible producir prepoliésteres alifáticos/aromáticos cuya viscosidad intrínseca sea de 25 a 55 cm<sup>3</sup>/g de acuerdo con DIN 53728; estos prepoliésteres además tienen índices de acidez muy bajos de acuerdo con DIN EN 12634.

Los vapores de reacción que esencialmente consisten de agua y al utilizar ésteres dicarboxílicos, a partir de alcohol, de diol en exceso y subproducto THF – al emplear el dio 1,4- butandiol, se purifican mediante procesos de destilación convencionales y se conducen de regreso al proceso.

15 En la etapa de policondensación iii), el poliéster precondensado se combina opcionalmente con un desactivador para el catalizador. Como desactivadores se toman en consideración principalmente compuestos de fósforo: ya sea organofosfitos tales como ácido fosforoso o ácido fosforoso. El empleo de desactivadores es particularmente aconsejable si se emplean catalizadores de titanio de alta reactividad. Los desactivadores pueden adicionarse en una cantidad de 0,001 a 0,1 % en peso, preferentemente 0,01 a 0,05 % en peso, respecto de la cantidad de polímero después de la etapa iii). Preferentemente se ajusta una proporción Ti/P de 1,3-1,5 : 1 y principalmente  
20 preferible de 1,1-1,3 : 1.

En la etapa de policondensación iii), el poliéster pre-condensado se mezcla opcionalmente con un estabilizador de color. Como estabilizador de color se toman en consideración principalmente compuestos de fósforo. Ejemplos son ácido fosfórico, ácido fosforoso, trifenilfosfito, trifenilfosfato, IrgafosPEPQ e hipofosfito de sodio y fosfito de sodio. Estos compuestos de fósforo también pueden usarse como mezcla. El empleo de estabilizadores de color conduce  
25 por lo general a una reducción en la velocidad de condensación. Un estabilizador particularmente adecuado es fosfato de trifenilo, ya que no se perjudica la velocidad de condensación.

Los estabilizadores de color pueden adicionarse en una cantidad de 0,001 a 1,5 % en peso, preferentemente 0,01 a 1,0 % en peso respecto de la cantidad de polímero después de la etapa iii). Preferentemente se ajusta una proporción Ti/P (mol/mol) de 1,0 : 0,3-1,0 y principalmente preferible de 1,0 : 0,5-1,0.

30 En la etapa de policondensación iii) el poliéster precondensado se mezcla opcionalmente con un activador para la condensación. Como activador se toman en consideración principalmente compuestos de fósforo. Ejemplos son hidrofosfato disódico, hipofosfito de calcio, fosfito de calcio, fosfato de calcio, hipofosfito de calcio, fosfito de sodio, fosfito de trifenilo, fosfato de trifenilo, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tripropilo, fosfato de tributilo, Irgafos 168. Estos compuestos de fósforo también pueden emplearse como mezclas. Activadores particularmente  
35 adecuados son hidrofosfato disódico y fosfito de sodio. Los activadores pueden adicionarse en una cantidad de 0,001 a 1,5 % en peso, preferentemente 0,01 a 1,0 % en peso respecto de la cantidad de polímero después de la etapa iii). Se ajusta preferentemente una proporción Ti/P (mol/mol) de 1,0-1,5 : 1 y principalmente preferible 1,1-1,3:1.

40 Particularmente interesante es el empleo combinado: estabilizador de color y activador como, por ejemplo, fosfato de trifenilo / hidrofosfato di-sódico.

El proceso de policondensación ocurre en lo que se conoce como un terminador. Los terminadores que son en particular adecuados son reactores tales como un reactor de disco giratorio o un reactor de celdas, estos se describen en US 5779986 y EP 719582. En este último reactor, en particular, se considera la creciente viscosidad  
45 del poliéster a medida que aumenta el tiempo de reacción. Las temperaturas de reacción establecidas van por lo general de 220 a 270°C, de preferencia de 230 a 250 °C, y las presiones establecidas van por lo general de 0,2 a 5 mbares, de preferencia de 0,5 a 3 mbares. Con el uso de tiempo de permanencia de 30 a 90 minutos, de preferencia de 40 a 80 minutos, es posible producir poliésteres alifáticos/aromáticos con viscosidad intrínseca de acuerdo con DIN 53728 de 70 a 130 cm<sup>3</sup>/g, e índices de acidez de acuerdo con DIN EN 12634 de 0,5 a 1,2 mg KOH/g, de preferencia de 0,6 a 0,9 mg KOH/g. Los pesos moleculares típicos (Mn) van de 10000 a 25000, pesos moleculares  
50 (Mw) de 35000 a 70000 en esta etapa.

En la extensión de cadena (etapa iv), el poliéster policondensado se suministra a una extrusora o a una amasadora continua (reactor de la lista), o a una mezcladora estática, junto con 0,01 a 4% en peso, de preferencia de 0,1 a 2% en peso y principalmente preferible 0,5 a 1,2 % en peso respecto del poliéster. Pueden mencionarse los siguientes componentes internos a modo de ejemplo: la mezcladora estática puede utilizar elementos SMR, SMX, o SMXL o

una combinación de estos, por ejemplo de Sulzer Chemtech AG, Suiza. Ejemplos de un reactor de lista, según el sector de aplicación, son: DISCOTHERM B de un solo árbol o reactores de CRP u ORP de dos árboles. Las extrusoras que pueden utilizarse son extrusoras de un solo tornillo o de doble tornillo.

5 Los extensores de cadena que pueden utilizarse son los isocianatos o isocianuratos d1, peróxidos d2 y epóxidos d3a descritos con anterioridad. Por ejemplo, estos son diisocianatos seleccionados del grupo que consiste de 2,4-diisocianato de toluileno, 2,6-diisocianato de toluileno, 4,4'- y 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de isoforona y metilenbis(4-isocianatociclohexano). Se da preferencia particular al diisocianato de hexametileno.

10 Para la producción de poliésteres dentro del rango reivindicado de viscosidad y simultáneamente con índices de acidez bajos, puede ser ventajoso añadir lo que se conoce como captore de ácido, por ejemplo, componentes d3 y d4 descritos al inicio. La concentración utilizada en este caso es de preferencia de 0,01 a 2,0% en peso, y principalmente de 0,02 a 1,0 % en peso respecto de la mezcla de polímero. La adición de los captore de ácido se efectúa de manera práctica al inicio, durante o al final de la etapa iii o en una etapa iva anterior a la extensión de cadena ivb. Como extensores de cadena los componentes d1, d2 y d3a son particularmente bien adecuados. Sin embargo, los captore de ácido d3 y d4 también pueden adicionarse después de la adición de los extensores de cadena d1 y d2.

20 La extensión de cadena (poliadición, etapa iv) se efectúa a temperaturas de reacción de 220 a 270°C, preferentemente 230 a 250°C y a una presión superior a la atmosférica o a presión atmosférica según el sistema usado. Con tiempos de permanencia de 2 a 30 minutos, preferentemente 4 a 15 minutos pueden producirse poliésteres alifáticos/aromáticos con una viscosidad intrínseca según DIN 53728 de 160 a 250 cm<sup>3</sup>/g, e índices de acidez según DIN EN 12634 de preferentemente 0,5 a 1,2 y principalmente preferible de 0,6 a 1,0 mg de KOH/g.

El MVR (índice de volumen de material fundido) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) después de la etapa 4 se encuentra por lo general en 0,5 a 6,0 cm<sup>3</sup>/10 min, preferible en 1,0 a 5,0 y particularmente preferible en 1,5 a 3 cm<sup>3</sup>/10 min.

25 Mientras que los compuestos b2 actúan principalmente como agentes de reticulación, tal como se ha descrito previamente, los isocianatos actúan a temperaturas bajas principalmente como extensores de cadena lineales. Si la extensión de cadena (etapa iv) se realiza a temperaturas superiores, principalmente a temperaturas por encima de 120 °C, ocurre la formación de alofanato. El extensor de cadena también actúa después como agente de ramificación y tiene una influencia directa sobre la pseudoplasticidad (viscosidad estructural) de los poliésteres biodegradables. El comportamiento reológico del material fundido se mejora; los poliésteres biodegradables son más fáciles de procesar; por ejemplo, pueden estirarse mejor para producir láminas mediante solidificación del material fundido. Los isocianatos d1 tienen un efecto de adelgazamiento por corte y esto significa que la viscosidad disminuye con la carga.

35 El reactor en el que la reacción de cadena se lleva a cabo tiene los componentes internos descritos con anterioridad, y estos proporcionan un buen mezclado de la corriente del producto.

40 Debido al notable incremento en la viscosidad durante la reacción de extensión de cadena, puede ser ventajoso ejecutar la reacción de extensión de cadena en el reactor sólo hasta que el extensor de cadena haya reaccionado por lo menos de manera total con una unidad funcional. El incremento en la longitud de la cadena puede completarse, por ejemplo, en un tanque separado que tiene medios para mezclar o en un tubo sin componentes internos. De esta manera se evitan atascos y depósitos en las paredes.

El material fundido que ha reaccionado completamente se transfiere por lo regular mediante un filtro de material fundido directamente a la confección de producto final, como por ejemplo a una granulación bajo agua.

Los poliésteres alifáticos/aromáticos pueden producirse con buena capacidad de procesamiento y eficiencia utilizando el proceso de cuatro etapas de la invención.

45 Si la reacción ii) de precondensación se lleva a cabo, por ejemplo, en un reactor de torre, donde la corriente del producto pasa de manera simultánea a través de un evaporador de película descendente y los vapores de reacción se extraen in situ de la mezcla de reacción, es posible obtener prepoliésteres cuyas viscosidades intrínsecas sean de 25 a 55 cm<sup>3</sup>/g de acuerdo con DIN 53728 y cuyos bajos índices de acidez sean simultáneamente menores que 0,9 mg de KOH/g. Si se utilizan ácidos libres, por ejemplo, ácido tereftálico, el índice de acidez en la etapa ii) puede permanecer relativamente elevado, pero en la etapa iii), éste cae por debajo de 0,9 mg de KOH/g. Estos prepoliésteres pueden policondensarse de manera más eficiente y más suave y pueden extenderse en su cadena de modo más eficiente y más suave principalmente con diisocianato de hexametileno. Con esta modalidad del proceso de la invención pueden producirse por primera vez poliésteres alifáticos/aromáticos con una viscosidad intrínseca

según DIN 53728 mayor a 160 cm<sup>3</sup>/g y un índice de acidez menor a 1 mg de KOH/g así como un MVR según EN ISO1133 menor a 6,0 cm<sup>3</sup>/10 min.

5 Los poliésteres de la invención (véanse reivindicaciones 16 y 19) tiene excelente capacidad de procesamiento debido a que su MVR es bajo. Estos también tienen un índice de acidez muy bajo y esto a su vez, tiene como consecuencia una buena estabilidad ante la hidrólisis. Por lo tanto, los poliésteres de la invención también son adecuados para la producción de mezclas poliméricas biodegradables que comprenden uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en poliéster alifático, tal como Bionolle® (Showa Highpolymer), policaprolactona, almidón (termoplastificado o no plastificado), celulosa, polihidroxicanoatos (productos de PHB industrial, Tianan, Metabolix), y ácido poliláctico, tal como NatureWorks® (Cargill).

10 Estas mezclas de poliésteres biodegradables por lo general contienen

i) 5 a 95 % en peso, preferentemente 20 a 80 % en peso del poliéster de la invención;

ii) 95 a 5 % en peso, preferentemente 80 a 20 % en peso de al menos uno o más componentes seleccionados del grupo que se compone de poliéster alifático, policaprolactona, almidón, celulosa, polihidroxicanoato y ácido poliláctico.

15 Los poliésteres alifáticos/aromáticos conocidos en el estado de la técnica presentan en cambio los siguientes parámetros:

	Índice de acidez [mg KOH/g] DIN 12634	Viscosidad intrínseca [cm <sup>3</sup> /g] DIN 53728	MVR [cm <sup>3</sup> /10 min] ISO 1133
EaststarBio® (PBAT)	3	--	28
EnPol®G8060 (PBAT)	6,3	174	9
PBAT = adipato-co-tereftalato de polibutileno			

Métodos de medición:

20 El índice de acidez se determinó de acuerdo con DIN EN 12634 de octubre de 1998. La mezcla de solventes utilizada comprendió una mezcla de 1 parte en volumen de DMSO, 8 partes en volumen de propan-2-ol, y 7 partes en volumen de tolueno. La muestra se calentó a 50°C y el circuito utilizó un solo electrodo de varilla y un llenado de cloruro de potasio. La solución estándar utilizada fue hidróxido de tetrametilamonio.

La determinación de la viscosidad intrínseca se efectúa de acuerdo con DIN 53728 parte 3, de enero 3 de 1985. Como solventes se usó la mezcla fenol/diclorobenceno en la proporción de peso 50/50.

25 La determinación del índice de flujo de volumen del material fundido (MVR) se efectuó según ISO 1133. Las condiciones de prueba fueron de 190°C, 2,16 kg. El tiempo de fusión fue de 4 minutos. El MVR da la velocidad de la extrusión de una parte moldeada de plástico fundida mediante un molde de extrusión de la longitud definida y el diámetro definido en las condiciones pre-establecidas: temperatura, carga y posición del pistón. Se determina el volumen extrudido en un tiempo definido en el cilindro de un plastómero de extrusión.

### 30 Ejemplos

1. Producción continua de adipato-co-tereftalato de polibutileno extendido en su cadena con HDI (proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4)

35 Para producir el poliéster biodegradable, se añadieron de manera continua 440 kg/h de tereftalato de dimetilo, 510 kg/h de un prepoliéster compuesto por ácido adípico y 1,4-butandiol (Mn 2,000 g/mol), 270 kg/h de 1,4-butandiol, y 1,0 kg/h de glicerina con 0,55 kg/h de ortotitanato de tetrabutilo en una cascada de tanques con agitación de múltiples etapas. La mezcla de reacción se transesterificó a una presión atmosférica dentro de la cascada de tanques con agitación a temperaturas de 180°C a 210 °C y un tiempo de permanencia de 2,5 h y se destiló el producto de condensación que se generaba, metanol. La viscosidad intrínseca (IV) del poliéster de bajo peso molecular resultante fue de 10 cm<sup>3</sup>/g.

40 La mezcla de reacción se calentó después a 260°C en un reactor tubular de ascensión conectado más adelante por el que pasa la fusión (véase DE 19509551) a través de un gran número de tubos calentados a 260 °C y se adicionan 0,30 kg/h de ortotitanato de tetrabutilo, la presión disminuye a 100 mbares, y la mayoría del excedente del butandiol se extrae mediante destilación. Después de un tiempo de permanencia de 45 minutos, la IV del poliéster fue de 23 cm<sup>3</sup>/g. Después de la adición de 0,28 kg/h de ácido fosforoso, la mezcla de reacción se transfirió a un reactor de disco giratorio (véase, US 5,779,986) y se policondensó a una temperatura de 250 °C y a una presión de 4 mbares

durante 45 minutos adicionales, y el excedente restante de butandiol se extrajo mediante destilación. La IV del poliéster resultante fue  $89 \text{ cm}^3/\text{g}$  y su índice de acidez (AN) fue  $1,0 \text{ mg de KOH/g}$ . Después de la reacción de policondensación, se dosificaron  $8,0 \text{ kg/h}$  de diisocianato de hexametileno (HDI) en el poliéster a  $240^\circ\text{C}$ , utilizando un sistema de mezclado estático. Después de un tiempo de permanencia de 7 minutos, el poliéster se granuló utilizando un granulador bajo el agua y se secó. La IV del poliéster resultante fue de  $191 \text{ cm}^3/\text{g}$ , su peso molecular Mn fue de  $36000 \text{ g/mol}$  (o el Mw fue respectivamente de  $125000 \text{ g/mol}$ ), su MVR fue de  $3 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ , y su AN fue de  $1,1 \text{ mg de KOH/g}$ . Se utilizó un reactor de la lista en un experimento adicional en la etapa iv) en lugar de una mezcladora estática. Los polímeros obtenidos de esta manera presentaron propiedades equiparables (índice de acidez, viscosidad intrínseca, MVR).

- 10 2. Producción continua de adipato-co-tereftalato polibutileno de cadena extendida utilizando HDI (proceso de acuerdo con las reivindicaciones 5 y 6)

Para producir el poliéster biodegradable, se mezclaron  $19 \text{ kg/h}$  de ácido tereftálico,  $19 \text{ kg/h}$  de ácido adípico,  $32 \text{ kg/h}$  de 1,4-butandiol y  $0,05 \text{ kg/h}$  de glicerina físicamente a  $35^\circ\text{C}$ , y, después, la mezcla se transfirió de manera continua a un reactor de esterificación (por ejemplo, diseñado en la forma de un hidrociclón como se describe a modo de ejemplo en WO 03/042278 A1). La mezcla se esterificó a una temperatura de  $240^\circ\text{C}$ , con un tiempo de permanencia de  $1,5 \text{ h}$ , y a una presión de  $0,85 \text{ bar}$ , con adición de  $16 \text{ kg/h}$  adicionales de 1,4-butandiol y  $0,022 \text{ kg/h}$  de ortotitanato de tetrabutilo (TBOT), y el agua, producto de la condensación resultante, se extrajo mediante destilación, así como cierta parte del excedente de butandiol. La viscosidad intrínseca (IV) del poliéster de bajo peso molecular resultante fue de  $12 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La mezcla de reacción pasó después a través de una cascada de flujo descendente (como se describe a modo de ejemplo en WO 03/042278 A1) con adición de  $0,012 \text{ kg}$  adicionales de TBOT/h, a una temperatura en aumento de  $250$  a  $260^\circ\text{C}$ , con un tiempo de permanencia de  $2 \text{ h}$ , y a una presión descendente de  $300 \text{ mbares}$  a  $10 \text{ mbares}$ , y la mayoría del excedente de butandiol se extrajo mediante destilación. La viscosidad intrínseca (IV) del poliéster resultante fue  $47 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Después de la adición de  $0,01 \text{ kg/h}$  de ácido fosforoso, la mezcla de reacción se transfirió a un reactor de policondensación (como se describe a modo de ejemplo en EP 0719582) y se policondensó a una temperatura de  $245^\circ\text{C}$  a una presión de  $1 \text{ mbar}$  durante 45 minutos adicionales y el excedente restante del butandiol se extrajo mediante destilación. La IV del poliéster resultante fue de  $95 \text{ cm}^3/\text{g}$  y su índice de acidez (AN) fue de  $0,6 \text{ mg KOH/g}$ . Después de la reacción de policondensación, se dosificaron  $0,4 \text{ kg/h}$  de diisocianato de hexametileno (HDI) en el poliéster a  $240^\circ\text{C}$ , utilizando un sistema de mezclado estático. Después de un tiempo de permanencia de 7 minutos, el poliéster se granuló, utilizando un granulador bajo el agua, y se secó. La IV del poliéster resultante fue de  $235 \text{ cm}^3/\text{g}$ , su peso molecular Mn fue de  $47.000 \text{ g/mol}$  (y Mw fue respectivamente de  $165.000 \text{ g/mol}$ ), su MVR de  $1,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$  y su AN fue de  $0,7 \text{ mg KOH/g}$ . Se utilizó un reactor de la lista en un experimento adicional en la etapa iv) en lugar de una mezcladora estática. Los polímeros obtenidos de esta manera presentaron propiedades equiparables (índice de acidez, viscosidad intrínseca, MVR).

- 35 3. Ejemplo comparativo de producción por lotes de adipato-co-tereftalato de polibutileno de cadena extendida con HDI

Para producir el poliéster biodegradable, se añadieron  $3,700 \text{ kg}$  de tereftalato de dimetilo,  $4,300 \text{ kg}$  de un prepoliéster compuesto por ácido adípico y 1,4-butandiol (Mn  $2.000 \text{ g/mol}$ ),  $2.200 \text{ kg}$  de 1,4-butandiol,  $8,5 \text{ kg}$  de glicerina, y  $2,4 \text{ kg}$  de ortotitanato de tetrabutilo a un tanque con agitación. La mezcla de reacción se calentó por etapas en un período de  $8 \text{ h}$  a una temperatura de  $245^\circ\text{C}$ , y al mismo tiempo se redujo la presión por etapas a  $5 \text{ mbares}$ , mientras que el excedente de 1,4-butandiol se extrajo mediante destilación. De manera subsiguiente,  $0,6 \text{ kg}$  de ácido fosforoso se añadieron después revolviendo, al vacío. El poliéster obtenido de esta manera presentó una viscosidad intrínseca (IV) de  $91 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un índice de acidez (AN) de  $1,3 \text{ mg KOH/g}$ . Después de la reacción de policondensación, se dosificaron  $6,8 \text{ kg/h}$  de diisocianato de hexametileno (HDI) en el poliéster a  $240^\circ\text{C}$ , utilizando un sistema de mezclado estático. Después de un tiempo de permanencia de 7 minutos, el poliéster se granuló utilizando un granulador bajo el agua y se secó. La IV del poliéster resultante fue de  $170 \text{ cm}^3/\text{g}$ , su peso molecular Mn fue de  $32.000 \text{ g/mol}$  (y Mw fue de  $95.000 \text{ g/mol}$ ), su MVR fue de  $6,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ , y su AN fue de  $1,5 \text{ mg KOH/g}$ .

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la producción continua de un poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, donde

5 una mezcla de los compuestos dihidroxi alifáticos, los ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y opcionalmente otros comonómeros (componente C) se combina en una pasta sin la adición de un catalizador o, como una alternativa, los ésteres líquidos de los ácidos dicarboxílicos y el compuesto dihidroxi y opcionalmente otros comonómeros, sin la adición de catalizador, se suministran al sistema, en cuyo caso

i) en una primera etapa, esta mezcla, junto con toda la cantidad o con una porción del catalizador, se esterifica o se transesterifica de manera continua;

10 ii) en una segunda etapa, el producto de transesterificación o, respectivamente, esterificación obtenida según i) se precondensa de manera continua hasta una viscosidad intrínseca de 20 a 70 cm<sup>3</sup>/g de acuerdo con DIN 53728;

iii) en una tercera etapa, el producto que puede obtenerse a partir de ii) se policondensa de manera continua hasta una viscosidad intrínseca de 60 a 170 cm<sup>3</sup>/g de acuerdo con DIN 53728, y

15 iv) en una cuarta etapa, el producto que puede obtenerse a partir de iii) en una reacción de poliadición reacciona de manera continua con un extensor de cadena D hasta una viscosidad intrínseca de 150 a 320 cm<sup>3</sup>/g de acuerdo con DIN 53728.

2. Proceso según la reivindicación 1, donde el poliéster biodegradable se compone de:

A) un componente ácido de

a1) 30 a 99 % molar de al menos un ácido dicarboxílico alifático o sus ésteres o mezclas de los mismos

20 a2) 1 a 70 % molar de al menos un ácido dicarboxílico aromático o sus ésteres o mezclas de los mismos y

a3) 0 a 5 % molar de un compuesto que contiene grupos sulfonato,

en cuyo caso el porcentaje molar de los componentes a1) a a3) suman juntos 100%

B) un componente de diol de:

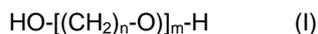
25 b1) al menos cantidades molares equivalentes al componente A de un alcandiol de C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub> o mezclas de los mismos y

b2) 0 a 2 % en peso respecto de los componentes A y b1) de un compuesto que contiene al menos 3 grupos funcionales;

y opcionalmente, además, uno o varios componentes seleccionados de

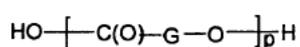
C) un componente seleccionado de

30 c1) al menos un compuesto de dihidroxilo que contiene funciones éter de la fórmula I

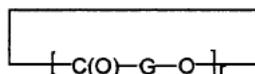


en la que n representa 2, 3 o 4 y m representa un número entero de 2 a 250,

c2) al menos un ácido hidroxicarboxílico de la fórmula IIa o IIb



(IIa)



(IIb)

en la que p significa un número entero de 1 a 1500 y r significa un número entero de 1 a 4, y G significa un residuo que se selecciona del grupo compuesto de fenileno,  $-(CH_2)_q-$ , en cuyo caso q significa un número entero de 1 a 5,  $-C(R)H-$  y  $-C(R)HCH_2$ , en cuyo caso R representa metilo o etilo

c3) al menos un amino-alcanol de  $C_2$  a  $C_{12}$  o al menos un amino-cicloalcanol de  $C_5$  a  $C_{10}$  o mezclas de los mismos

5 c4) al menos un diamino-alcano de  $C_1$  a  $C_8$

c5) al menos un compuesto de ácido aminocarboxílico seleccionado del grupo que se compone de caprolactama, ácido 1,6-aminocaproico, lauro lactama, ácido 1,12-aminoláurico y ácido 1,11-aminoundecanoico o mezclas de c1) a c5)

y

10 D) 0,01 a 4 % en peso respecto de la cantidad de poliéster después de la etapa iii de al menos de un componente seleccionado del grupo de d1) a d4)

d1) un isocianato y/o isocianurato di- u oligofuncional,

d2) un peróxido di- u oligofuncional,

d3) un epóxido di- u oligofuncional,

15 d4) una oxazolina, oxazina, caprolactama y/o carbodiimida di- u oligofuncionales;

E) 0 a 10 % en peso respecto de la cantidad de poliéster después de la etapa iii de un componente seleccionado del grupo e1) a e3)

e1) de un lubricante como erucamida o un estearato,

e2) un agente de nucleación, tal como carbonato de calcio, tereftalato de polietileno o tereftalato de polibutileno,

20 e3) un poliéster alifático seleccionado del grupo que consiste de: ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxialcanoato.

3. Proceso según la reivindicación 1, donde el poliéster biodegradable contiene como ácido dicarboxílico alifático (componente a1)) ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico, sus ésteres o mezclas de los mismos;

25 como ácido dicarboxílico aromático (componente a2)) ácido tereftálico o sus ésteres;  
como componente de diol (componente B) 1,4-butandiol o 1,3-propandiol,  
como componente b2) glicerina, pentaeritritol, trimetilolpropano y  
como componente d1) diisocianato de hexametileno.

30 4. Proceso según las reivindicaciones 1 a 3, donde la esterificación/transesterificación (etapa i)) se realiza en forma de un hidrociclón con intercambiadores de calor adjuntos y las etapas i), ii) y iii) se realizan en presencia de un catalizador de titanio.

5. Proceso según las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa ii) se realiza en un reactor de torre y la corriente de producto se hace pasar en corriente continua por una cascada de película descendente y los vapores de reacción se retiran in situ de la mezcla de reacción.

35 6. Proceso según la reivindicación 5, donde en la etapa ii) el producto de esterificación o de transesterificación se precondensa hasta una viscosidad intrínseca según DIN 53728 de 25 a 55  $cm^3/g$ .

7. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde entre las etapas ii) y iii) a la corriente de producto se añade 0,001 a 0,1 % en peso de un compuesto de fósforo desactivador o 0,001 a 1,5 % en peso de un compuesto de fósforo estabilizador o activador de color.

40 8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde al inicio, durante o al final de la etapa iii) o en una etapa iva previa de la extensión de cadena ivb se adiciona 0,01 a 2,0 % en peso respecto de la composición polimérica respectiva de un captor de ácido seleccionado del grupo de un epóxido (d3), oxazolina, oxazina, caprolactama y/o carbodiimida di- u oligofuncionales (d4).

9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, en cuyo caso la etapa iii) se realiza en un reactor de disco giratorio o un reactor de celda.
10. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, en cuyo caso después de la etapa iii) se adicionan 0,05 a 2,0 % en peso de un lubricante e1 respecto de la composición polimérica después de la etapa iii.
- 5 11. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde después de la etapa iii) se adicionan 0,05 a 5,0 % en peso de un agente de nucleación e2 respecto de la composición polimérica después de la etapa iii.
12. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde después de la etapa iii) se adicionan 0,05 a 15,0 % en peso de un facilitador de compatibilidad respecto de la composición polimérica e3 después de la etapa iii.
- 10 13. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 12 donde la etapa iv) se realiza en una extrusora, un reactor de lista o un mezcladora estática.
14. Proceso según la reivindicación 13, donde en la etapa iv) como extensor de cadena se emplea diisocianato de hexametileno (componente d1).
15. Poliésteres biodegradables a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos que pueden obtenerse según un proceso de acuerdo con la reivindicación 6.
- 15 16. Poliésteres biodegradables a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, que pueden obtenerse según un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 y una extensión de cadena de acuerdo con la reivindicación 14.
17. Poliésteres biodegradables a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos, que pueden obtenerse de acuerdo con un proceso según la reivindicación 11.
- 20 18. Poliésteres biodegradables a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos dihidroxi alifáticos que pueden obtenerse según un proceso de acuerdo con la reivindicación 12.
19. Poliésteres biodegradables compuestos de:
- A) un componente ácido de
- 25 a1) 35 a 60 % molar de al menos un ácido dicarboxílico alifático o sus ésteres o mezclas de los mismos, seleccionado del grupo compuesto por: ácido succínico, ácido adípico y ácido sebácico;
- a2) 65 a 40 % molar de ácido tereftálico o sus ésteres o mezclas de los mismos y
- en cuyo caso los porcentajes molares de los componentes a1) y a2) suman juntos 100% y;
- B) un componente de diol (b1) seleccionado del grupo compuesto por: 1,4-butandiol o 1,3-propandiol o mezclas de los mismos;
- 30 b2) 0,05 a 1 % en peso de glicerina respecto de los componentes A y B,
- D) un componente
- d1) 0,1 a 2 % en peso de diisocianato de hexametileno respecto de los componentes A y B;
- y un índice de acidez medido según DIN EN 12634 menor a 1,0 mg de KOH/g y un MVR según ISO 1133 menor a 6 cm<sup>3</sup>/10 min (190°C, 2,16 kg de peso).
- 35 20. Mezcla de poliésteres biodegradables que contiene
- i) 5 a 95 % en peso de un poliéster según la reivindicación 19;
- ii) 95 a 5 % en peso de al menos uno o varios componentes seleccionados del grupo compuesto por poliésteres alifáticos, policaprolactona, almidón, celulosa, polihidroxialcanoato, ácido poliglicólico y ácido poliláctico.
21. Uso de poliésteres según la reivindicación 18 de mezclas poliméricas biodegradables.