

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 528**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/80** (2006.01)

**C08G 63/85** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2011** **E 11009828 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015** **EP 2604640**

54 Título: **Procedimiento de preparación de poliésteres alifáticos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.10.2015**

73 Titular/es:

**UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (100.0%)**  
**Holzhauser Strasse 157-159**  
**13509 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**HESS, CHRISTOPHER, DR. y**  
**STAUDENMAYER, HANS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 548 528 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

Procedimiento de preparación de poliésteres alifáticos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de poliésteres alifáticos en un procedimiento de dos etapas. A este respecto, en una primera etapa se añaden a un precondensado de un ácido dicarboxílico alifático o a una mezcla de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un dialcohol alifático o una mezcla de dialcoholes alifáticos otros componentes monoméricos, es decir, otros ácidos dicarboxílicos alifáticos, así como otro dialcohol alifático, obteniéndose un prepolímero de poliéster. En otra etapa se realiza una policondensación del prepolímero obtenido en la primera etapa.

10 Básicamente, la fabricación de poliésteres alifáticos a partir de distintas materias primas de partida se conoce ya desde la década de 1930. En particular, en publicaciones de W.H. Carothers (entre otras Chem. Reviews 8 (1931) 353-401) o en las patentes correspondientes (documentos US 2.012.267 o US 2.071.250) se describe, entre otras cosas, la fabricación de poli(succinato de etileno), poli(succinato de propileno) o poli(succinato de hexametileno).

15 Un ejemplo de un poliéster alifático producido mediante este procedimiento es el poli(succinato de butileno) (PBS, poli(succinato de butileno), N° CAS 110-15-6). A este respecto se trata de un polímero termoplástico con un punto de fusión de aproximadamente 118 °C. El PBS puede producirse, por ejemplo, mediante policondensación de ácido succínico (ingl: succinic acid) y 1,4-butanodiol (BDO). Como biopolímero, el PBS es biodegradable y puede eliminarse, por ejemplo, en plantas industriales de elaboración de compostaje. Además, el PBS puede obtenerse parcial o totalmente a partir de materias primas reciclables.

Por el estado de la técnica se conocen, por ejemplo, los procedimientos de fabricación de PBS siguientes:

20 a) se pesan exactamente ácido succínico y butanodiol y se disponen directamente conjuntamente y se calientan. Con la eliminación por destilación de agua se produce un precondensado, que se policondensa a continuación. A este respecto, es desventajoso que el procedimiento solo se lleve a cabo habitualmente en instalaciones de policondensación por lotes.

25 b) Se dispone un precondensado producido previamente y se añade ácido succínico y butanodiol. Al calentar la mezcla se funde el precondensado y se produce un medio de reacción en el que, en particular, se disuelve bien el ácido succínico y se puede hacer reaccionar en el mismo ventajosamente con el butanodiol.

30 c) a partir de patentes de la empresa Hitachi, se conoce la alimentación de un precondensado y la adición de una pasta. A este respecto, en primer lugar se produce una pasta (mezcla/suspensión pastosa de ácido succínico sólido cristalino y butanodiol) mediante dosificación y mezclado de las materias primas. La pasta generada de este modo debe agitarse constantemente y mantenerse hasta su adición a la reacción o su adición a un precondensado, por ejemplo también en un circuito/una tubería de circulación, con lo que no se modifica su composición (relación molar) mediante la sedimentación de ácido succínico o la separación de butanodiol.

35 El documento US 2006/0155099 A1 divulga un procedimiento de preparación de un copoliéster biodegradable, en el que en primer lugar se hace reaccionar un compuesto dicarboxílico aromático con un primer glicol alifático, el prepolímero aromático producido a este respecto se hace reaccionar con un segundo compuesto dicarboxílico aromático y un segundo glicol alifático, para obtener un primer producto de reacción; a continuación, en otra etapa, se hace reaccionar este producto de reacción con un componente dicarboxílico alifático para obtener un segundo producto de reacción. A continuación, se realiza una policondensación del segundo producto de reacción. El documento US 2006/0155099 A1 describe, por lo tanto, particularmente un procedimiento de fabricación en continuo de un copoliéster biodegradable, no pudiendo transferirse, no obstante, el modo de procedimiento propuesto a un procedimiento de fabricación de poliésteres o copoliésteres alifáticos.

45 Por el documento US 6.399.716 B2 se conoce un procedimiento de fabricación de un copoliéster parcialmente aromático en el que en una primera etapa se produce un prepolímero alifático y en una segunda etapa se hace reaccionar con un ácido dicarboxílico aromático y un glicol alifático. A continuación se realiza una policondensación en dos etapas del producto de reacción producido en la primera de ambas etapas. Los componentes monoméricos, a este respecto, se añaden directamente al prepolímero.

El documento EP 1 882 712 A1 se refiere a un poliéster obtenido a partir de biomasa y describe particularmente su degradación, así como un procedimiento de preparación de este poliéster basado en biomasa.

50 Por el documento US 2010/0305297 A1 se conoce un procedimiento de preparación de copoliésteres en el que los eductos se proporcionan en una etapa de precondensación y se esterifican en la misma. Los productos de esterificación obtenidos se policondensan a continuación en varias etapas sucesivas.

55 Por el documento JP 2010-254812 A, así como por el documento JP 2010-202770 A, se conoce un procedimiento de preparación de PBS o un dispositivo para la preparación de PBS en el que en una primera etapa se hace reaccionar una suspensión de los materiales de partida, es decir, ácido succínico y 1,4-butanodiol, dando un oligómero, y el oligómero obtenido se ensambla a continuación mediante policondensación para dar un poliéster. La

desventaja, a este respecto, es que la suspensión usada de los eductos produce la sedimentación del ácido succínico contenido en la suspensión, con lo que el procedimiento es muy propenso a fallar y requiere mucho mantenimiento, debido a que dado el caso deben eliminarse depósitos de ácido succínico de los aparatos usados.

5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento con el que puedan producirse de un modo sencillo y económico poliésteres o copoliésteres, particularmente PBS.

Este objetivo se logra con las características de la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes correspondientes representan, a este respecto, perfeccionamientos ventajosos.

Según la invención, por lo tanto, se proporciona un procedimiento de preparación de un poliéster o copoliéster en el que

10 a) se mezclan al menos un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 12 átomos de carbono y/o anhídridos de ácido derivados del mismo y al menos un alcohol alifático con 2 a 12 átomos de carbono y al menos dos funcionalidades hidroxilo y se disuelve mediante un aumento de la temperatura adecuado el ácido dicarboxílico en el dialcohol, produciéndose la solución a temperaturas de 100 °C a 250 °C,

15 b) la solución obtenida en la etapa a) se añade a un producto de esterificación que contiene al menos un diéster y/o al menos un oligoéster, que se ha obtenido a partir de al menos un ácido dicarboxílico alifático con al menos un alcohol alifático, y se hace reaccionar en el mismo.

20 Los ácidos dicarboxílicos alifáticos usados según la invención con 2 a 12 átomos de carbono pueden representar, a este respecto, ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales o ramificados. También pueden usarse anhídridos de ácido derivados de los ácidos dicarboxílicos alifáticos. Los anhídridos de ácido pueden representar, a este respecto, por ejemplo, anhídridos de ácido cíclicos o mixtos. También es posible una mezcla de los ácidos dicarboxílicos alifáticos mencionados y los anhídridos de ácido derivados. También es posible usar los ácidos dicarboxílicos alifáticos o sus anhídridos derivados de los mismos como sustancia pura; también es posible usar más de un ácido dicarboxílico alifático, por ejemplo como mezcla de varios ácidos dicarboxílicos.

25 El alcohol alifático con 2-12 átomos de carbono con 2-12 átomos de carbono puede presentar también, a este respecto, un cuerpo básico alifático lineal o ramificado. Preferentemente el alcohol alifático es un glicol, es decir, presenta dos funcionalidades hidroxilo. Las funcionalidades hidroxilo son, preferentemente, a este respecto, funcionalidades primarias o secundarias, particularmente primarias.

30 El producto de esterificación usado según la invención en la etapa b) puede contener un diéster o un oligoéster, representando el diéster o el oligoéster el producto de condensación de al menos un ácido dicarboxílico alifático con al menos un alcohol alifático. En el caso de los diésteres, a este respecto, están esterificados ambos grupos carboxilo del ácido dicarboxílico alifático con un alcohol alifático. En el caso de que el producto de esterificación contenga en la etapa b) un oligoéster es necesario que el alcohol alifático usado para la esterificación presente al menos dos funcionalidades hidroxilo. El oligoéster representa, por lo tanto, un producto de condensación de un ácido dicarboxílico alifático y un alcohol alifático con al menos dos funcionalidades hidroxilo, preferentemente dos funcionalidades hidroxilo, que presenta al menos dos unidades de repetición. Preferentemente el oligoéster presenta menos de 50 unidades de repetición.

40 El procedimiento según la invención, por lo tanto, no parte exclusivamente de componentes monoméricos, es decir, por ejemplo un ácido dicarboxílico y un diol, sino que usa ya un producto de esterificación, que se hace reaccionar con una mezcla o de un modo ideal una solución de los ácidos dicarboxílicos y dioles correspondientes. Según la invención, por un producto de esterificación se entiende una sustancia o una mezcla de sustancias que contiene al menos un diéster constituido por los componentes monoméricos mencionados anteriormente, es decir, ácido dicarboxílico y diol. Además, el producto de esterificación también puede comprender otros componentes, tales como, por ejemplo monoésteres del ácido dicarboxílico y del dialcohol u oligómeros del ácido dicarboxílico y del dialcohol.

45 La policondensación o copolicondensación posterior (etapa c)) puede realizarse, a este respecto, de modo que el producto de reacción obtenido en la etapa b) se alimente sin adición de otros componentes a una reacción de policondensación de una o varias etapas.

50 No obstante, también es posible la adición de otros monómeros y/u oligómeros ya usados en las etapas a) y/o b). A este respecto, pueden usarse los mismos monómeros u oligómeros, de modo que se produzca un homopolímero, pero también se usan monómeros derivados de los mismos, produciéndose copolímeros.

También pueden añadirse en la etapa de policondensación otros monómeros, tales como, por ejemplo, dioles aromáticos, ácidos dicarboxílicos aromáticos o alargadores de cadena basados en isocianatos, etc.

55 La ventaja esencial del procedimiento según la invención consiste en que mediante el uso del producto de esterificación, así como el uso de una solución del ácido dicarboxílico alifático en un diol alifático se posibilita una reacción rápida y total de las materias primas alimentadas entre sí. Con ello puede lograrse un aumento esencial de

la eficacia del procedimiento según la invención.

Otras ventajas del procedimiento según la invención son, a este respecto:

-No se usa ninguna pasta "inestable", sino una solución homogénea: La solución es "estable en almacenamiento", es decir, no se produce ya ninguna sedimentación del ácido dicarboxílico usado, por ejemplo, ácido succínico.

5 -Puede usarse ácido succínico "sin triturar". El ácido succínico obtenido comercialmente es a menudo cristalino grueso y para poder producirse con el mismo, por lo tanto, una pasta ampliamente resistente a la sedimentación y que pueda transportarse sin problemas, debe molerse en primer lugar. Esta es otra etapa de procedimiento que precisa energía. Además, la eliminación de esta etapa del procedimiento impide de forma eficaz la aparición de polvos irritantes de ácido succínico

10 -No se precisa ninguna tubería de circulación (véase el documento JP 2010202.770 u otra instalación comercial, por ejemplo en la preparación de PET.

15 -Se pueden usar bombas "sencillas", dado que se trata de una dosificación fluida pura; las bombas para pastas son a menudo críticas en la técnica; debe ponderarse la exactitud del transporte frente al bloqueo de la bomba. En caso de intesticios demasiado reducidos se observa, por lo tanto, la obstrucción de la bomba, en caso de parada del transporte por bomba se observan también obstrucciones de los ácidos dicarboxílicos adheridos.

20 -Puede volver a usarse el butanodiol caliente, tal como se recupera del fondo de la columna de proceso, sin un enfriamiento demasiado caro, con lo que se produce un ahorro de energía. Además, el butanodiol se calienta a menudo antes de la adición en el recipiente de preparación de pasta a una temperatura suficientemente alta, por ejemplo por medio de calentadores de cisterna, con lo que, en general, puede transportarse (punto de fusión: aproximadamente 20 °C). También este butanodiol precalentado ya de este modo es, por lo tanto, ventajoso en el sentido de la solicitud. Solo se aplica aún una diferencia de temperatura reducida hasta la temperatura de disolución para el ácido dicarboxílico.

25 -Mediante el uso de una solución pueden mantenerse las superficies de intercambio de calor en la etapa de esterificación más reducidas o estas se operan con una potencia calorífica más reducida. Con ello es posible un diseño eficaz de la primera etapa de reacción (esterificación), dado que se precisa menos aporte de energía que para calentar una pasta a la temperatura de reacción (normalmente > 160 °C).

-Sorprendentemente, el poliéster o el copoliéster producido de este modo según el procedimiento según la invención presenta una viscosidad final esencialmente más elevada en comparación con los poliésteres o copoliésteres producidos de otro modo.

30 -Un modo de procedimiento comparable no puede llevarse a cabo en el procedimiento de PET, PBT, dado que el ácido tereftálico no se disuelve en alcoholes/dialcoholes.

El PBS puede producirse en una reacción de 2 etapas a partir de ácido succínico y butanodiol. En principio el procedimiento es idéntico a la preparación de PBT (en ese caso se usa ácido tereftálico en vez de ácido succínico) o PET (ácido tereftálico y etilenglicol como materias primas).

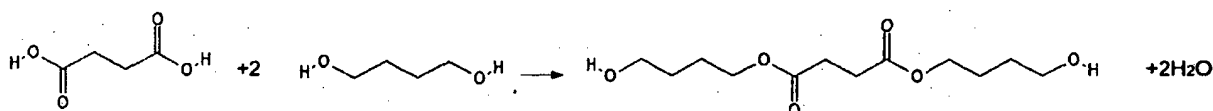
35 La invención se representa a continuación a modo de ejemplo con más detalle en los esquemas de reacción representados.

Preparación del producto de esterificación:

Por ejemplo, la esterificación de ácido succínico con butanodiol:

40 En la reacción estequiométrica de un mol de ácido succínico con dos moles de butanodiol (BDO) se produce el producto intermedio succinato de bis-hidroxibutileno. En realidad se obtienen, no obstante, un amplio espectro de oligómeros y monómeros, así como también un resto de ácido succínico sin reaccionar o solo parcialmente reaccionado.

A este respecto, habitualmente, las condiciones de reacción usadas son:



45 -Temperatura: 140-250 °C

-Presión: atmosférica o con una ligera subpresión o sobrepresión

-Relación molar: BDO/ácido succínico = 1,0-2,5:1,0

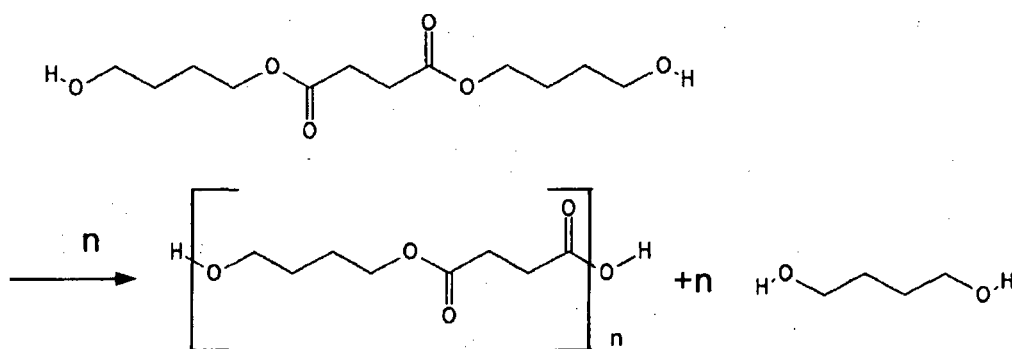
-Catalizador: Para reducir la formación de subproductos pueden añadirse ya a la esterificación del ácido succínico catalizadores, por ejemplo basados en Ti o en Sn.

5 Como subproducto se produce en primer lugar el producto de condensación agua. Esta puede eliminarse por destilación de la mezcla de reacción mediante una columna. Los restos de BDO acarreados pueden separarse también, a este respecto, y preferentemente alimentarse de nuevo a la esterificación. Además, en una subreacción en una medida reducida a partir de BDO mediante formación de éter ciclante con disociación de agua se produce tetrahidrofurano THF (particularmente en función de la temperatura, exceso de BDO y dado el caso también catalizador (tipo, cantidad)), que también puede separarse.

10 Según el documento US 6.399.716 se consideran condiciones de esterificación > 240 °C para prepolimeros alifáticos como críticas, dado que a este respecto aparecen reacciones de descomposición, tales como decarboxilación (disociación de CO<sub>2</sub>). A temperaturas < 160 °C es complicada la eliminación del agua de la mezcla de reacción. Como relación molar ideal se contempla el intervalo de 1:1,3 a 1:1,4. A una relación < 1:1,5 se reduce la reactividad y el color se vuelve parduzco. A una relación molar > 1:2,0 aumentan muy considerablemente los costes de preparación.

Esquema de la policondensación de succinato de bis-hidroxituleno para dar PBS:

El producto de esterificación representa a este respecto preferentemente el medio de reacción.



A este respecto, habitualmente, las condiciones de reacción usadas son:

20 -Temperatura: 200-250 °C

-Presión: 0,1-100 hPa

-Catalizador: basado en Ti o Sn.

Subproductos:

25 En la policondensación del succinato de bis-hidroxituleno se produce el producto de condensación butanodiol, que después de la purificación correspondiente se puede introducir de nuevo en el procedimiento, entre otras cosas, para la preparación de la solución del ácido dicarboxílico alifático. Además puede transformarse BDO aún libre o disociado como producto de condensación en THF, tanto más cuanto mayor sea la temperatura de la policondensación. El THF debe separarse del BDO y purificarse y puede venderse, con la pureza correspondiente, como producto valioso. Además, la formación de éteres lineales de butanodiol (comparable a la formación de DEG a partir de EG), así como la formación de anhídrido de ácido succínico mediante disociación de agua a partir de ácido succínico no se excluyen.

Materias primas para la preparación de PBS:

35 Las materias primas usadas según la invención, es decir los ácidos dicarboxílicos alifáticos con 2 a 12 átomos de carbono o anhídridos de ácido derivados de los mismos, así como alcoholes alifáticos con 2 a 12 átomos de carbono y al menos 2 funcionalidades hidroxilo, pueden obtenerse, en principio, petroquímicamente, pero también a menudo bioquímicamente. En particular, se puede obtener ácido succínico (pero también otros ácidos dicarboxílicos) así como butanodiol (y otros dioles) a partir de materias primas reciclables; estos eductos preparados a base de materias primas reciclables son adecuados también como materiales que pueden usarse en el procedimiento según la invención.

40 Además, pueden añadirse a las etapas de reacción individuales, particularmente a la etapa c), otros aditivos, dado el

caso también aditivos reactivos. En particular, son adecuados alargadores de cadena, comonómeros, catalizadores, polímeros similares, así como otros aditivos, que se explican a continuación a modo de ejemplo.

#### Alargadores de cadena

5 A partir de diversas patentes y sitios de la literatura se sabe que el PBS a menudo solo después de una etapa de  
alargamiento de cadena (entre otros, diisocianatos alifáticos o carbonato de difenilo, bisoxazolininas) conserva sus  
propiedades finales (polímero con masas moleculares lo suficientemente elevadas para el procesamiento posterior).  
Generalmente, no obstante, la biodegradabilidad se reduce al usar los alargadores de cadena. Los diisocianatos  
10 esconden además el problema de que pueden producirse diaminas cancerígenas durante la degradación. Al usar  
carbonato de difenilo se produce fenol venenoso como producto de condensación. Si permanecen alargadores de  
cadena sin reaccionar o solo parcialmente reaccionados en el producto, se corre también un riesgo para la salud,  
por ejemplo mediante su liberación en el procesamiento posterior. Pero también sin el uso de alargadores de cadena  
se pueden alcanzar masas moleculares altas en la policondensación. Debe explicarse explícitamente que el objetivo  
de esta solicitud es prescindir de alargadores de cadena; es posible, no obstante, en un prepolímero producido  
según las reivindicaciones.

#### 15 Comonómeros

Por diversas patentes y sitios de la literatura se sabe que el PBS está provisto a menudo de comonómeros para  
mejorar sus propiedades. A este respecto, los comonómeros pueden ser, por ejemplo, componentes de ramificación,  
tales como, por ejemplo, ácidos carboxílico polivalentes (ácido propanotricarboxílico, ácido piromelítico o anhídridos  
de ácido tales como alcoholes polihidroxílicos (glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, etc.). En particular, los  
20 ramificadores de cadena deben mejorar las propiedades de procesamiento, por ejemplo en el soplado de láminas.  
Para prevenir la formación de gel, la proporción de componentes de ramificación debería ser < 1 % en moles.

#### Aditivos

Por diversas patentes se sabe que se añaden aditivos (por ejemplo, estabilizantes que contienen fósforo, tales como  
25 ácido fosfórico o ácido fosforoso) en la fabricación de PBS. Por el documento US 6.399.716 se deduce que a un  
contenido < 0,02 % en peso de estabilizante, el color del producto se vuelve amarillo/marrón, mientras que a un  
contenido > 2 % en peso el progreso de la reacción es insuficiente. Además puede añadirse una serie de otros  
aditivos, tales como, por ejemplo, termoe estabilizantes, antioxidantes, agentes de nucleación, materiales ignífugos,  
antiestáticos, coadyuvantes de procesamiento, estabilizantes UV, así como materiales de refuerzo o cargas.

#### Catalizadores

30 Generalmente pueden usarse los catalizadores habituales adecuados para la policondensación (ácidos de Lewis).  
En particular son adecuados distintos catalizadores de Ti o Zn, además también Ge, Sn, V, Mo, Al, etc., así como  
mezclas. Se precisan a menudo concentraciones elevadas de catalizadores para lograr rendimientos espacio/tiempo  
correspondientes. Por otra parte, las concentraciones elevadas de catalizadores son críticas con respecto a la  
35 coloración, así como a una hidroestabilidad reducida de los polímeros obtenidos. Si se usan "ácidos fuertes" para la  
catálisis de la reacción de policondensación (ácidos sulfónicos, ácidos fosfórico, etc.), se observan también en este  
caso, de forma crítica, una sensibilidad aumentada a la hidrólisis, así como también una velocidad de formación de  
THF aumentada.

#### Polímeros similares

40 El material de partida para esta clase de polímeros PBS es el ácido dicarboxílico C4 (ácido succínico). Este puede  
prepararse adecuadamente, entre tanto, mediante procedimientos bioquímicos. El producto más importante de esta  
clase es el PBS (poli(succinato de butileno), a partir de ácido succínico y 1,4-butanodiol). Además están presentes  
succinatos en los que se reemplaza una parte del ácido succínico por ácido adípico (PBSA) o por ácido tereftálico  
(PBST) o en los que se reemplaza una parte del 1,4-butanodiol por etilenglicol (PEBS). Además son posibles otros  
45 poliésteres, en los que el componente alcohol está completamente reemplazado por etilenglicol (poli(succinato de  
etileno), PES), 1,3-propanodiol (poli(succinato de propileno), PPS) o 1,6-hexanodiol (polisuccinato de hexileno),  
PHS). En comparación con la serie de las poliamidas, los puntos de fusión de los poliésteres de ácido succínico se  
reducen generalmente con longitudes de cadena más largas de los dioles. Así, por ejemplo, PES tiene un punto de  
fusión de 100 °C, PBS de 118 °C y PHS de 52 °C. Para PBST se informa de puntos de fusión de 138 a 180 °C (50-  
70 % de proporción de ácido tereftálico).

#### 50 Propiedades del PBS

El PBS se caracteriza por las propiedades siguientes:

- insolubilidad en agua, alcohol, acetona, éter, etc.,
- buenas propiedades de barrera frente a oxígeno,
- para muchas aplicaciones un efecto de barrera suficiente frente a vapor de agua y a alcohol,

- buenas propiedades mecánicas, estabilidad suficiente,
- amplia ventana de procesamiento en moldeo por inyección, extrusión y preparación de fibra,
- biodegradabilidad

5 El PBS puede procesarse bien solo o también conjuntamente con otros polímeros biodegradables en máquinas de moldeo por inyección estándar (160-200 °C).

10 En principio, el nivel de propiedades del PBS es comparable con el del PP o láminas de HDPE o también con el del poliestireno. El PBS se usa hasta la fecha para envases de productos alimentarios, coadyuvantes agrarios (macetas para flores, láminas de cobertura del suelo, etc.), aplicaciones médicas, cosméticos, así como piezas de automóvil o también espumas duras para aplicaciones de envasado. En un procedimiento de hilado de masa fundida se pueden producir fibras de PBS. Además se sabe que para una mejor procesabilidad, por ejemplo en procedimientos de soplado de láminas, se incorporan comonómeros, así como particularmente componentes de ramificación, a la estructura macromolecular del PBS. A menudo, se usan también para mejorar las propiedades y particularmente para reducir el precio mezclas de PBS con otros polímeros, por ejemplo poliadipatos, o refuerzos. En principio puede usarse PBS en muchas aplicaciones en las que se han usado hasta la fecha PET y PP.

15 En particular, se puede mencionar como ventajoso el hecho de que el PBS pueda fabricarse completamente a partir de materias primas renovables ("sostenibilidad verde") y pueda usarse de forma óptima en forma de láminas en el sector del envasado de alimentos.

20 Una forma de realización preferente del procedimiento según la invención prevé que la solución se produzca en la etapa a) a temperaturas de 100 °C a 180 °C. A este respecto se disuelve más preferentemente el ácido dicarboxílico alifático en el alcohol alifático con agitación. Por ejemplo, el alcohol correspondiente puede estar presente en forma líquida a las temperaturas mencionadas y el ácido dicarboxílico alifático se disuelve en el mismo. También es posible, no obstante, disponer previamente el ácido dicarboxílico y mediante la adición del alcohol y agitación mecánica, por ejemplo mediante agitación, producir una solución homogénea correspondiente.

25 Otra forma de realización preferente del procedimiento según la invención prevé que el producto de esterificación contenga el diéster en al menos el 10 % en peso, preferentemente del 20 al 98 % en peso, más preferentemente del 40 al 95 % en peso, de modo particularmente preferente del 60 al 90 % en peso.

30 Como ya se ha definido anteriormente, el diéster se entiende, a este respecto, como producto de condensación de un ácido dicarboxílico alifático con al menos un alcohol alifático. A este respecto, el diéster (y dado el caso también el oligoéster) está derivado de los ácidos dicarboxílicos alifáticos y alcoholes alifáticos, tal como se usan en la etapa a) del procedimiento según la invención.

Además es preferentemente que el producto de esterificación, que puede representar como se ha indicado ya anteriormente una mezcla de distintas materias primas, contenga, además del diéster, oligómeros del, al menos un, ácido dicarboxílico y del, al menos un, alcohol con, en promedio, 2 a 10, preferentemente 3 a 6, unidades de repetición.

35 Como alternativa y también preferentemente, también es posible, no obstante, usar como producto de esterificación el diéster mencionado anteriormente como sustancia pura.

40 En otra forma de realización preferente, en la etapa a) la relación estequiométrica de la totalidad del, al menos un, ácido dicarboxílico alifático con 2 a 12 átomos de carbono y/o anhídridos derivados del mismo con respecto a la totalidad del, al menos un, alcohol alifático con 2 a 12 átomos de carbono es de 1:0,5 a 1:5,0, preferentemente de 1:0,9 a 1:3,0, de modo particularmente preferente de 1:1,1 a 1:2,0.

En otra forma de realización ventajosa del procedimiento según la invención, la relación en peso del producto de esterificación con respecto a la totalidad de la solución añadida de al menos un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 12 átomos de carbono y/o anhídridos derivados del mismo en el, al menos un, alcohol alifático con 2 a 12 átomos de carbono y al menos dos funcionalidades hidroxilo es de 1:0,5 a 1:20, preferentemente de 1:1 a 1:5.

45 Las temperaturas de reacción preferentes, que se producen durante la etapa b), se encuentran a este respecto entre 120 y 300 °C, preferentemente entre 160 y 250 °C.

50 Para aumentar el rendimiento, preferentemente durante la etapa b) y/o al finalizar la etapa b) se eliminan subproductos, que están presentes en condiciones normales a partir de 60 °C o temperaturas superiores en forma de vapor, particularmente agua, así como tetrahidrofurano, por ejemplo mediante destilación al menos parcialmente o totalmente.

La etapa c) puede estar diseñada, a este respecto, como una única etapa de policondensación. En particular, es ventajoso llevar a cabo la etapa de policondensación o de copolicondensación c) en dos etapas. La etapa de policondensación o de policondensación se divide, a este respecto, en dos etapas, una primera etapa c<sub>1</sub>) y una etapa c<sub>2</sub>), proporcionándose en la primera etapa c<sub>1</sub>) el producto de reacción obtenido en la etapa b). Mediante la

reacción de policondensación o la reacción de copolicondensación se transforma, a este respecto, el producto de reacción obtenido en la etapa b) en un prepolímero de poliéster o prepolímero de copoliéster. En la segunda etapa c<sub>2</sub>) de la etapa de poli- o copolicondensación c) se transforma el producto producido en la etapa c<sub>1</sub>) mediante una reacción de policondensación o reacción de copolicondensación en el poliéster o copoliéster.

- 5 Con el avance progresivo de la reacción a través de las dos etapas c<sub>1</sub>) y c<sub>2</sub>) se carga la mezcla de reacción que recorre las etapas preferentemente con presiones decrecientes y temperaturas crecientes.

A este respecto, es ventajoso, en particular que la etapa c<sub>1</sub>) se lleve a cabo a presión reducida en comparación con condiciones normales, preferentemente a una presión de 5 hPa a 900 hPa, más preferentemente de 10 hPa a 700 hPa, particularmente de 30 hPa a 300 hPa. La temperatura de la etapa c<sub>1</sub> es, a este respecto, preferentemente entre 160 y 300 °C, más preferentemente entre 200 y 260 °C y de modo particularmente preferente entre 230 y 250 °C.

10 Como alternativa o adicionalmente a ello es posible llevar a cabo la etapa c<sub>2</sub>) a temperaturas de 200 y 300 °C, preferentemente de 220 a 270 °C y de modo particularmente preferente entre 230 y 260 °C. La etapa c<sub>2</sub> se lleva a cabo a presión reducida en comparación con condiciones normales, preferentemente a una presión de 0,1 hPa a 30 hPa, más preferentemente de 0,2 hPa a 10 hPa, particularmente de 0,4 hPa a 5 hPa.

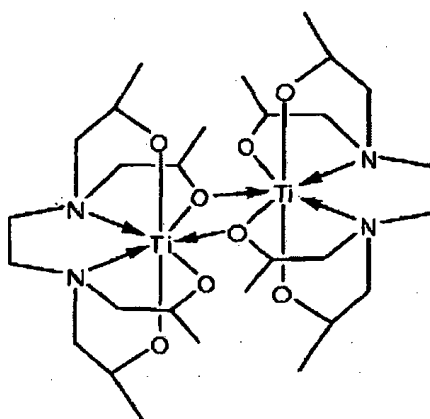
15 Además, pueden añadirse aún una o más etapas de policondensación después de la etapa c<sub>2</sub>) descrita anteriormente.

También es preferente añadir en el procedimiento según la invención un catalizador.

20 En particular es ventajoso, a este respecto, añadir antes y/o durante la realización de la etapa b) y/o c) al menos un catalizador, preferentemente un catalizador exento de metales pesados, de modo particularmente preferente un catalizador que contiene titanio, particularmente alcoholato de titanio y/o sales de titanio derivadas de ácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, oxalato de titanio, citrato de titanio y/o lactato de titanio, o acetato de antimonio o compuestos orgánico de estaño, a la mezcla de reacción presente en la etapa correspondiente.

25 El catalizador, a este respecto, puede añadirse, por ejemplo, durante la etapa b). También es posible añadir el catalizador durante la etapa c), por ejemplo también correspondientemente en las etapas c<sub>1</sub>) y/o c<sub>2</sub>). También es posible añadir el catalizador ya antes de la primera etapa, esto puede realizarse por ejemplo en la preparación del producto de esterificación, que se describe posteriormente con más detalle. Además es posible dividir la cantidad total de catalizador entre las diferentes etapas. A este respecto, es particularmente preferente, por ejemplo, proporcionar catalizador durante la preparación del producto de esterificación y durante la etapa b). Otra adición de catalizador puede realizarse durante la etapa c).

30 Como catalizador de alcoholato de titanio particularmente preferente puede añadirse, por ejemplo, tetrabutolato de titanio (TiTB) o bítitanio-[tetra(hidroxipropil)etilendiamina] (véase la fórmula siguiente), que se comercializa con la denominación comercial "LAC 2000".



35 A este respecto, otro catalizador preferente es acetato de antimonio.

Las concentraciones de cantidades preferentes, en las que se añaden el catalizador o los catalizadores a la mezcla de reacción correspondiente, son, a este respecto, por ejemplo en la etapa b) de 10 a 20.000 ppm, preferentemente de 100 a 5.000 ppm. Los datos en peso se refieren, a este respecto, en cada caso a la suma de pesos usados originariamente de ácidos dicarboxílicos alifáticos totales, alcoholes alifáticos y producto de esterificación. La cantidad en peso indicada del catalizador añadido es, a este respecto, la cantidad total de catalizador que se proporcionar durante la totalidad del procedimiento. Por lo tanto, si el catalizador debe proporcionarse en varias etapas de forma dividida (por ejemplo en el caso de que la etapa c) se lleve a cabo en varias etapas), se suman las

40



cantidades totales en peso de las cantidades proporcionadas de catalizador a las cantidades en peso mencionadas anteriormente. Si se debe añadir ya el catalizador antes de la etapa a), por ejemplo en la etapa en la que se produce el producto de esterificación, la cantidad usada más tarde de ácidos dicarboxílicos o dialcoholes se usa ya con el cálculo de la concentración de cantidades del catalizador. Las cantidades de catalizador preferentes, que se pueden proporcionar en la etapa c) son, a este respecto, por ejemplo en la etapa c) en una concentración de cantidades de 10 a 20.000 ppm, preferentemente de 100 a 5.000 ppm, con respecto al producto de reacción obtenido en la etapa b).

Otra forma de realización preferente del procedimiento según la invención prevé que antes y/o durante la realización de la etapa c) se proporcione al menos un cocatalizador y/o al menos un estabilizante al prepolímero.

10 En el caso de que las etapas de policondensación c) se lleven a cabo en varias etapas, por ejemplo tal como se ha descrito anteriormente, en forma de una etapa de precondensación  $c_1$ ) y una etapa de condensación principal  $c_2$ ), la adición del cocatalizador y/o del estabilizante se realiza en cada una de estas etapas  $c_1$ ) y  $c_2$ ); también es posible, que la adición de cocatalizador y/o del, al menos un, estabilizante, se realice en solo una de ambas etapas. También es posible que el cocatalizador se proporcione en una etapa y el estabilizante en otra.

15 Preferentemente, el, al menos un, ácido dicarboxílico alifático se selecciona del grupo constituido por ácido succínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido 3,3-dimetil-pentadioico, sus anhídridos y/o mezclas de los mismos, siendo preferente el ácido succínico.

20 También es ventajoso que el, al menos un, alcohol se seleccione del grupo constituido por etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y/o combinaciones o mezclas de los mismos. Es particularmente preferente el 1,4-butanodiol.

25 Según el procedimiento según la invención puede hacerse reaccionar, a este respecto, uno de los ácidos dicarboxílicos preferentes mencionados anteriormente con uno de los dialcoholes preferentes mencionados anteriormente.

También es posible, no obstante, hacer reaccionar una combinación de dos o más de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente con únicamente uno o también varios de los dialcoholes mencionados anteriormente. Por otra parte, también puede hacerse reaccionar un ácido dicarboxílico individual con una pluralidad de los dialcoholes usados ventajosamente mencionados anteriormente según el procedimiento según la invención.

30 En otra forma de realización preferente se ajusta

a) el producto de reacción producido en la etapa b) a una viscosidad intrínseca ( $v.i.$ ) de 0,04 a 0,12, preferentemente de 0,05 a 0,10, de modo particularmente preferente de 0,06 a 0,08 y/o

b) el poliéster producido en la etapa c), particularmente en la etapa  $c_2$ ) a una viscosidad intrínseca ( $v.i.$ ) de 0,60 a 2,0, preferentemente de 0,80 a 1,6, de modo particularmente preferente de 1,0 a 1,4.

35 A este respecto, la determinación de la  $v.i.$  se realiza del modo siguiente: Se realiza en primer lugar la determinación del tiempo de circulación  $t$  de una solución de la muestra en el disolvente cloroformo a una concentración  $c$  de 1,0 g/dl por medio de un viscosímetro del tipo Ubbelohde (capilares 0c según la norma DIN 51562) a una temperatura de 20 °C. A partir del mismo se calcula la viscosidad relativa  $\eta_{rel}$  de la solución a partir de la relación del tiempo de circulación  $t$  con respecto al tiempo de circulación  $t_0$  del disolvente puro en un viscosímetro idéntico también a 20 °C:

40 
$$\eta_{rel} = t/t_0$$

A partir de la viscosidad de la solución puede realizarse el cálculo de la  $v.i.$  o viscosidad intrínseca  $\eta_{intr}$  según la fórmula de cálculo según Solomon-Ciuta:

$$\eta_{intr} = \frac{1}{c} \sqrt{2 \cdot (\eta_{rel} - 1 - \ln \eta_{rel})}$$

indicándose para ello la concentración  $c$  de la solución con 1,0 g/dl.

45 Es particularmente preferente que se produzca con el procedimiento según la invención PBS, es decir, el policondensado de ácido succínico y butanodiol. En este aspecto, el diéster contenido preferentemente en el producto de esterificación es butanodioato de bis(4-hidroxitilulo).

Como alternativa y también preferentemente, se puede producir con el procedimiento según la invención

poli(succinato de etileno). A este respecto, como ácido dicarboxílico se usa ácido succínico y como dialcohol se usa etilenglicol. El diéster contenido en el producto de esterificación es, a este respecto, butanodioato de bis(4-hidroxibutilo).

5 El ácido succínico mencionado anteriormente puede producirse, a este respecto, a base de petróleo crudo; también es posible, no obstante, usar ácido succínico basado en materias primas renovables o una mezcla de ácido succínico basado en petróleo crudo y ácido succínico basado en materias primas renovables.

10 El producto de esterificación usado en la etapa b) según la invención se puede producir preferentemente mediante condensación del, al menos un, ácido dicarboxílico alifático y anhídridos derivados del mismo con 2 a 12 átomos de carbono con el, al menos un, alcohol alifático con 2 a 12 átomos de carbono y al menos dos funcionalidades hidroxilo.

A este respecto es ventajoso realizar la condensación del producto de esterificación inmediatamente antes de la realización de la etapa b) y/o de forma paralela y simultánea a la etapa a).

15 Otra forma de realización preferente prevé que en la preparación del producto de esterificación la relación estequiométrica de la totalidad del, al menos un, ácido dicarboxílico alifático con 2 a 12 átomos de carbono y/o anhídridos de ácido derivados del mismo con respecto a la totalidad del, al menos un, alcohol alifático con 2 a 12 átomos de carbono sea de 1:0,5 a 1:5,0, preferentemente de 1:0,9 a 1:3,0, de modo particularmente preferente de 1:1,1 a 1:2,0.

La presente invención se explicará con más detalle mediante las formas de realización y los ejemplos siguientes, sin limitar la invención a los parámetros especiales representados en los mismos.

20 En los ensayos siguientes se sometieron a prueba 4 procedimientos diferentes, para esterificar una pasta o una solución de ácido succínico y BDO (relación en moles 1:1,5 de SAC/BDO) para dar un monómero/producto de esterificación. A este respecto, debería investigarse qué parámetros ofrecen los mejores resultados. A este respecto, se investigan los efectos que tiene la adición de la pasta o la solución sobre la viscosidad intrínseca del producto final. Todas las otras condiciones (cantidades, tipo del monómero presente, temperatura, etc.), así como  
25 particularmente la cantidad del catalizador añadido deberían mantenerse igual:

Se llevaron a cabo los ensayos siguientes:

a) esterificación directa de ácido succínico con BDO sin alimentación de producto de esterificación (E1) (correspondiente al estado de la técnica de la fabricación por lotes de poliésteres alifáticos).

b) esterificación, disponiéndose la totalidad de la pasta junto con el producto de esterificación (E2)

30 c) esterificación, alimentándose la pasta como suspensión lentamente al producto de esterificación (E3) (según el estado de la técnica hasta la fecha en la fabricación en continuo de poliésteres alifáticos)

Esterificación, añadiéndose gota a gota la pasta como solución al producto de esterificación dispuesto previamente (E4) (según la reivindicación 1 de la solicitud de patente)

35 Para la investigación b), c) y d) se usó un producto de esterificación producido previamente (relación molar 1:1,3; 406 ppm de Ti; v.i. = 0,071 dl/g, grupos finales de carboxilo sin reaccionar = 23,8 mmol/kg). Para ello, en un reactor de acero inoxidable de 5 l se dispusieron 270 g de un producto de esterificación producido previamente (aproximadamente 375 ppm de Ti, v.i. = 0,06 dl/g) con 4,65 g de LAC 2000. El reactor se calentó por medio de un baño de aceite (190 °C). Una vez la temperatura interior hubo alcanzado 166 °C (t<sub>0</sub>), se añadieron 945 g de ácido succínico y 937 g de BDO (relación molar 1:1,3) en forma de pasta lentamente en un periodo de aproximadamente 4  
40 -5 h. Mediante la columna operada a 100 °C se separaron los vapores y se recogió el agua destilada. 7 horas después del comienzo de la adición de pasta se retiró el producto de esterificación (E0) del recipiente de reacción a una cuba y se enfrió.

45 De este producto de esterificación E0 se dispusieron ahora respectivamente 50 g (E1: 0 g) así como aproximadamente 490 mg del catalizador LAC 2000 en un matraz de tres bocas de 500 ml con columna superpuesta y enfriador de reflujo. En E2 se dispuso ya la totalidad de la cantidad de la pasta (94,5 g de SAC y 108,1 g de BDO (relación molar 1: 1,5) conjuntamente con el producto de esterificación y el catalizador. A una temperatura de 190 °C se sumergió el matraz con la mezcla de reacción/eductos con conducción de N<sub>2</sub> en el medio de calentamiento precalentado y se activó el agitador. A los monómeros dispuestos se alimentaron en E3 y E4 ahora 94,5 g de SAC y 108,1 g de BDO (relación molar 1: 1,5) en forma de pasta o de solución lentamente en un periodo de 120 minutos.  
50 Para E3 se alimentó la pasta a temperatura ambiente (25 °) a partir de un recipiente de alimentación por medio de una bomba peristáltica, para E4 se había disuelto el ácido succínico previamente a 120 °C con agitación y se añadió gota a gota a continuación desde un embudo de goteo calentado a 100 °C. A través de la columna operada a 100 °C se separaron los vapores y se recogió el agua destilada después de una refrigeración. Los productos de esterificación se obtuvieron 6,5 h después de sumergir el matraz en el baño de calentamiento.

## ES 2 548 528 T3

Ensayo	Producto de E dispuesto previamente	BS [g]	BDO [g]	RM	Cat.	Cantidad de catalizador [mg]
E1	0 g	94,5	108,1	1:1,5	LAC2000	491
E2	50 g (E0)	94,5	108,1	1:1,5	LAC2000	491
E3	50 g (E0)	94,5	108,1	1:1,5	LAC2000	491
E4	50 g (E0)	94,5	108,1	1:1,5	LAC2000	491

Ensayo	H <sub>2</sub> O (destilada) [ml]	Rendimiento [%] de H <sub>2</sub> O	Grupos carboxilo sin reaccionar [mmol/kg]	v.i. [dl/g]	Rendimiento [%] de producto de E
E1	25,5	88,5	17,6	0,072	97,8
E2	23,5	81,1	5,9	0,088	98,8
E3	25,5	88,5	15,1	0,080	92,0
E4	25,0	86,8	25	0,070	97,9

Abreviaturas:

- BS = ácido succínico

5 - BDO = 1,4-butanodiol

- RM = relación de mezcla (mol/mol)

- cat. = catalizador

- v.i. = viscosidad intrínseca

10 Para las reacciones de policondensación posteriores se añadieron en cada caso aproximadamente 60 g de un producto de esterificación producido anteriormente en cada caso a un aparato de policondensación de vidrio de laboratorio. Después de alcanzar una temperatura de 190 °C se sumergió el aparato con el producto de esterificación con conducción de N<sub>2</sub> en un baño de calentamiento. Aproximadamente 15 minutos después se conectó el agitador y se aplicó un vacío y la presión se redujo lentamente y aumentó la temperatura de referencia del baño de calentamiento a 230 °C. Otros 15 minutos después se logró el vacío final de aproximadamente 0,5 - 1,5 hPa y se mantuvo. Seis horas después del comienzo de la aplicación del vacío se añadió nitrógeno al aparato y se obtuvieron las muestras.

Ensayo	COOH [mmol/kg]	v.i. [dl/g]
E1	0,5	0,759
E2	2,8	0,817
E3	2,0	1,317
E4	5,2	1,617

20 En los ensayos se pudo demostrar que la alimentación del producto de esterificación en la preparación de un producto de esterificación adecuado para lograr posteriormente masas moleculares altas en el PBS es ventajosa. Sin alimentación de producto de esterificación (E1 según a) solo se lograron, por el contrario, en la policondensación posterior masas moleculares reducidas en el caso del PBS.

25 Se logra una masa molecular buena para el PBS cuando en la preparación del producto de esterificación se ha dispuesto ya una mezcla de ácido succínico con butanodiol conjuntamente con el producto de esterificación (E2 según b). Aún mejor fue el resultado cuando se añadió la pasta como suspensión lentamente al producto de esterificación dispuesto (E3 según c)). Este modo de procedimiento, no obstante, se superó aún con la adición de la

"pasta" en forma disuelta (E4 según d)) (y con ello correspondientemente el modo de realización según la invención).

La presente invención se realizó ya también en un ensayo técnico que se describe a continuación.

5 En una planta piloto (diseño según la solicitud de patente de Uhde Invent-Fischer EP 1 448 658 o WO 2007/140925) se preparó una solución de ácido succínico en butanodiol, añadiéndose a un recipiente de mezclado de pasta precalentado a 120 °C en primer lugar 534 kg de butanodiol (precalentado a 130 °C, adición desde un tanque de almacenamiento calentado a 130 °C). Ahora, a continuación, se añadieron 400 kg de ácido succínico en un periodo de 2 horas al BDO simultáneamente y con agitación. Después de otras 2 horas el ácido succínico estaba totalmente disuelto y la solución se retiró a un recipiente de alimentación de pasta precalentado a 120 °C. Desde el mismo se alimentó la solución de ácido succínico en butanodiol en continuo por medio de una bomba de dosificación a un reactor de esterificación. En el mismo se encuentra el producto de esterificación en una circulación natural, ajustándose la mezcla procedente del intercambiador de calor de ácido succínico disuelto en BDO con producto de esterificación a una temperatura de 220 °C. La esterificación se operó a una presión de 1000 hPa. En la etapa de esterificación se dosificó el catalizador presente en forma líquida a temperatura ambiente, de modo que el producto final alcanzase un contenido de 350 ppm de Ti activo. La adición y la extracción del producto de esterificación se regulan de modo que se obtenga como resultado un periodo de permanencia de 2 horas en la etapa de esterificación. El agua producida en la esterificación se retira a través de la cabeza y se alimenta a una columna de separación. En la misma se separan agua y el azeótropo de agua y el THF producido como subproducto de butanodiol destilado conjuntamente. El butanodiol retirado del fondo de la columna se enfría a una temperatura de 130 °C y se alimenta al tanque de almacenamiento de butanodiol calentado. El producto de esterificación extraído del fondo de la etapa de esterificación se transfiere por medio de una bomba para masa fundida a la etapa de postesterificación. La alimentación y la descarga en la postesterificación se regulan de modo que se mantenga un tiempo de permanencia promedio de 90 minutos en la etapa de postesterificación. La temperatura en la etapa de postesterificación es de 230 °C, domina una presión de 500 hPa. El producto extraído del fondo de la etapa de postesterificación se transfiere por medio de una bomba para masa fundida a la etapa de prepolimerización (etapa c<sub>1</sub>). La alimentación y la descarga en la etapa de prepolimerización se regulan de modo que se mantenga un tiempo de permanencia promedio de 120 minutos en la etapa de prepolimerización. La temperatura en la etapa de prepolimerización es, a este respecto, de 240 °C, domina una presión de 15 hPa. El producto extraído del fondo de la etapa de prepolimerización se transfiere por medio de una bomba para masa fundida al reactor de policondensación (etapa c<sub>2</sub>). La alimentación y la descarga en el reactor de policondensación se regulan de modo que se mantenga un tiempo de permanencia promedio de 90 minutos en la etapa de policondensación. La temperatura en la etapa de policondensación es, a este respecto, de 240 °C, domina una presión de 1,5 hPa. Los vapores de butanodiol generados en la policondensación, restos de agua y THF se alimentan también a la columna de separación. La realización del reactor de policondensación corresponde a este respecto a la solicitud de patente UIF. Mediante la bomba para masa fundida dispuesta en la salida del reactor de policondensación se alimenta la masa fundida con un flujo de 40 kg/h a una unidad de granulación bajo el agua. Después de expulsar el agua se obtiene un granulado de PBS con un valor v.i. de 1,10 dl/g y un índice colorimétrico b\* de 7.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de preparación de un poliéster o copoliéster, en el que
  - a) se mezclan al menos un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 12 átomos de carbono y/o anhídridos de ácido derivados del mismo y al menos un alcohol alifático con 2 a 12 átomos de carbono y al menos dos funcionalidades hidroxilo y mediante un aumento de la temperatura adecuado se disuelve el ácido dicarboxílico en el dialcohol, produciéndose la solución a temperaturas de 100 °C a 250 °C,
  - b) la solución obtenida en la etapa a) se añade a un producto de esterificación que contiene al menos un diéster y/o al menos un oligoéster, que se ha obtenido a partir de al menos un ácido dicarboxílico alifático con al menos un alcohol alifático, y se hace reaccionar allí, y
  - c) el producto de reacción obtenido en la etapa b) se policondensa o copolicondensa a presión reducida en comparación con condiciones normales.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución se prepara en la etapa a) a temperaturas de 100 °C a 180 °C.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de esterificación contiene el diéster en al menos el 10 % en peso, preferentemente del 20 al 98 % en peso, más preferentemente del 40 al 95 % en peso, de modo particularmente preferente del 60 al 90 % en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de esterificación contiene, además del diéster, oligómeros constituidos por el, al menos un, ácido dicarboxílico y el, al menos un, alcohol con, en promedio, 2 a 10, preferentemente 3 a 6 unidades de repetición.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa a) la relación estequiométrica de la totalidad del, al menos un, ácido dicarboxílico alifático con 2 a 12 átomos de carbono y/o anhídridos de ácido derivados del mismo con respecto a la totalidad del, al menos un, alcohol alifático con 2 a 12 átomos de carbono es de 1:0,5 a 1:5,0, preferentemente de 1:0,9 a 1:3,0, de modo particularmente preferente de 1:1,1 a 1:2,0.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación en peso del producto de esterificación con respecto a la suma de la solución añadida constituida por al menos un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 12 átomos de carbono y/o anhídridos de ácido derivados del mismo en el, al menos un, alcohol alifático con 2 a 12 átomos de carbono y al menos dos funcionalidades hidroxilo es de 1:0,5 a 1:20, preferentemente de 1:1 a 1:5.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción en la etapa b) se lleva a cabo a temperaturas de 120 a 300 °C, preferentemente de 160 a 250 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la etapa b) y/o al finalizar la etapa b) se eliminan al menos parcialmente o totalmente subproductos que están presentes en forma de vapor, en particular agua, en condiciones normales a partir de 60 °C o a temperaturas elevadas.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de policondensación o copolicondensación c) se lleva a cabo en dos etapas, produciéndose en una primera etapa c<sub>1</sub>) a partir del producto de reacción obtenido en la etapa b) mediante policondensación o copolicondensación un prepolímero de poliéster o un prepolímero de copoliéster y en una etapa c<sub>2</sub>) posterior a partir del prepolímero de poliéster o del prepolímero de poliéster procedente de la etapa c<sub>1</sub>) mediante policondensación o copolicondensación el poliéster o el copoliéster.
10. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque se llevan a cabo
  - a) etapa c<sub>1</sub>)
    - i. a presión reducida en comparación con condiciones normales, preferentemente a una presión de 5 hPa a 900 hPa, más preferentemente de 10 hPa a 700 hPa, particularmente de 30 hPa a 300 hPa, y/o
    - ii. a temperaturas de 160 a 300 °C, preferentemente de 200 a 260 °C, y/o
  - b) etapa c<sub>2</sub>)
    - i. a presión reducida en comparación con condiciones normales, preferentemente a una presión de 0,1 hPa a 30 hPa, más preferentemente de 0,2 hPa a 10 hPa, particularmente de 0,4 hPa a 5 hPa, y/o
    - ii. a temperaturas de 200 a 300 °C, preferentemente de 220 a 270 °C.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes y/o durante la realización de la etapa b) y/o c) se añade al menos un catalizador, preferentemente un catalizador exento de

metales pesados, de modo particularmente preferente un catalizador que contiene titanio, particularmente alcoholato de titanio y/o sales de titanio derivadas de ácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, oxalato de titanio, citrato de titanio y/o lactato de titanio, o acetato de antimonio o compuestos orgánicos de estaño, a la mezcla de reacción presente en la etapa correspondiente.

5 12. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque el catalizador

a) en la etapa b) se añade en una concentración de cantidades de 10 a 20.000 ppm, preferentemente de 100 a 5.000 ppm, con respecto a la suma total de ácido dicarboxílico alifático, alcohol alifático y producto de esterificación y/o

10 b) en la etapa c) se añade en una concentración de cantidades de 10 a 20.000 ppm, preferentemente de 100 a 5.000 ppm, con respecto al producto de reacción obtenido en la etapa b).

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes y/o durante la realización de la etapa c) se añade al menos un cocatalizador y/o al menos un estabilizante a la mezcla de reacción, particularmente al prepolímero y/o al polímero.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque

15 a) el, al menos un, ácido dicarboxílico alifático se selecciona del grupo constituido por ácido succínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido 3,3-dimetil-pentadioico, sus anhídridos y/o mezclas de los mismos y/o

20 b) el, al menos un, alcohol se selecciona del grupo constituido por etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y/o combinaciones o mezclas de los mismos.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque

25 a) el producto de reacción producido en la etapa b) se ajusta a una viscosidad intrínseca (v.i.) de 0,04 a 0,12, preferentemente de 0,05 a 0,10, de modo particularmente preferente de 0,06 a 0,08 y/o

b) el poliéster producido en la etapa c), particularmente en la etapa c<sub>2</sub>) se ajusta a una viscosidad intrínseca (v.i.) de 0,60 a 2,0, preferentemente de 0,80 a 1,60, de modo particularmente preferente de 1,0 a 1,40.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque

30 a) el poliéster alifático es poli(succinato de butileno), el ácido dicarboxílico alifático es ácido succínico, el alcohol alifático es 1,4-butanodiol y el diéster es butanodioato de bis(4-hidroxibutilo), o

b) el poliéster alifático es poli(succinato de etileno), el ácido dicarboxílico alifático es ácido succínico, el alcohol alifático es etilenglicol y el diéster es butanodioato de bis(4-hidroxietilo).

35 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de esterificación se produce mediante condensación del, al menos un, ácido dicarboxílico alifático y anhídridos de ácido derivados del mismo con 2 a 12 átomos de carbono con el, al menos un, alcohol alifático con 2 a 12 átomos de carbono y al menos dos funcionalidades hidroxilo.

40 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la preparación del producto de esterificación la relación estequiométrica de la totalidad del, al menos un, ácido dicarboxílico alifático con 2 a 12 átomos de carbono y/o anhídridos de ácido derivados del mismo con respecto a la totalidad del, al menos un, alcohol alifático con 2 a 12 átomos de carbono es de 1:0,5 a 1:5,0, preferentemente de 1:0,9 a 1:3,0, de modo particularmente preferente de 1:1,1 a 1:2,0.