

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 165**

51 Int. Cl.:

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2012 E 12190403 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2725048**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un poliéster o un copoliéster de alto peso molecular así como mezclas poliméricas que los contienen**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.01.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HESS, CHRISTOPHER, DR. y
HAGEN, RAINER, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 599 165 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 para la preparación de un poliéster o un copoliéster de alto peso molecular así como mezclas poliméricas que los contienen

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un poliéster o copoliéster de alto peso molecular que comprende al menos tres etapas de procedimiento. En una primera etapa de procedimiento, se produce una pasta de al menos un ácido dicarboxílico aromático o su diéster o su anhídrido de ácido así como al menos un ácido dicarboxílico alifático o su diéster o su anhídrido de ácido así como al menos un dialcohol así como la cantidad necesaria de catalizador de transesterificación o de policondensación. La pasta se hace reaccionar en una segunda etapa a temperatura elevada para dar lugar a un prepolímero y, en la tercera fase de procedimiento, este prepolímero 10 obtenido se policondensa o copolicondensa a presión reducida en comparación con condiciones normales. La realización del procedimiento puede realizarse tanto continua como discontinuamente. Además, la invención se refiere al uso del poliéster o copoliéster preparado con el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de cuerpos conformados compostables, espumas biodegradables y agentes de revestimiento de papel.

15 En el estado de la técnica, se conocen desde hace muchas décadas distintos polímeros para diferentes aplicaciones. A modo de ejemplo, cabe mencionar en este caso poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliacrilatos o incluso policarbonatos. La selección de estos distintos materiales poliméricos depende en general de la finalidad de empleo y de las propiedades mecánicas pretendidas como, por ejemplo, solidez, resistencia al impacto, resistencia química o a la temperatura. Frecuentemente, se utilizan poliésteres aromáticos que se obtienen por la esterificación y policondensación de ácido tereftálico con etilenglicol o butilenglicol. Aunque los polímeros poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(tereftalato de butileno) (PBT) obtenidos de ello disponen de propiedades excelentes, no son 20 biodegradables. Esto resulta desventajoso para algunas aplicaciones, especialmente ahí donde los artículos producidos de estos polímeros no se reconducen para el reciclaje o la eliminación profesional y entonces dan como resultado una contaminación del medio ambiente. Adicionalmente, una biodegradabilidad de polímeros resulta entonces especialmente muy ventajosa si los polímeros, por ejemplo, en forma de películas, fibras, materiales no tejidos, espumas o cuerpos conformados en la agricultura, preparación de compost o en aplicaciones marítimas, no tienen que separarse y/o recogerse de manera costosa tras la utilización, sino que pueden permanecer en el entorno y degradarse ahí.

25 Frecuentemente, los polímeros biodegradables usados para esta finalidad son exclusivamente poliésteres estructurados a partir de compuestos alifáticos, como, por ejemplo, policaprolactona o polibutileno adipato. Sin embargo, debido a sus propiedades mecánicas frecuentemente insuficientes así como especialmente a su baja resistencia a la temperatura, solo pueden utilizarse en muy pocas aplicaciones como, por ejemplo, como películas en la agricultura o para finalidades médicas.

30 Para mejorar las propiedades mecánicas de los poliésteres biodegradables, se ha reemplazado una parte de los componentes alifáticos por compuestos aromáticos como especialmente el ácido tereftálico. Sin embargo, esto solo es posible en ciertos límites, puesto que, con el incremento del porcentaje de los componentes aromáticos, disminuye la biodegradabilidad. Tales biopolímeros a base de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos se han desarrollado desde los años 90 como, por ejemplo, el tereftalato de politetrametileno adipato (PBAT o, como alternativa, también denominado PTMAT) o el tereftalato de politetrametileno succinato (PBST).

35 No obstante, en el caso de los materiales poliméricos conocidos desde hace muchas décadas, resulta problemático que los eductos para la producción de polímeros de este tipo como, por ejemplo, los elementos constituyentes aromáticos ácido tereftálico o ácido isoftálico o los ácidos dicarboxílicos alifáticos ácido adipico o ácido succínico así como los alcoholes alifáticos butanodiol o etilenglicol, provengan de fuentes fósiles. Por este motivo, en el mercado existe una gran demanda de materiales poliméricos, especialmente también de poliésteres biodegradables, en los que para la producción de poliésteres se utilicen eductos que se obtengan fundamentalmente de materias primas renovables. Por eso, ya en el pasado no ha faltado el intento de producir polímeros y especialmente poliésteres de este tipo que dispongan de una biodegradabilidad y, en el mejor de los casos, constar de materias primas renovables. En este caso, como ejemplo cabe mencionar polilactida (PLA) así como polibutileno succinato (PBS), puesto que para los elementos constituyentes monoméricos ácido láctico, ácido succínico o butanodiol necesarios para ello se han descubierto posibilidades técnicas de obtener estos de materias primas renovables. También destacan las 45 posibilidades técnicas de hacer accesible ácido tereftálico a partir de materias primas renovables, o de reemplazar ácidos dicarboxílicos aromáticos usados hasta el momento por ácidos dicarboxílicos heteroaromáticos. Tales ácidos dicarboxílicos heteroaromáticos como, por ejemplo, ácido 2,5-furanodicarboxílico, son fácilmente accesibles a partir de materias primas renovables y, con la sustitución del componente aromático usado hasta el momento, ácido tereftálico, dan como resultado polímeros con un nivel de propiedad muy similar a ello.

50 Para la producción técnica de los poliésteres convencionales así como de los poliésteres biodegradables, se necesitan catalizadores o combinaciones de catalizadores con estabilizantes y desactivadores. De acuerdo con el estado de la técnica, se utilizan distintos catalizadores que contienen metales para la producción de poliésteres que contienen ácido tereftálico como PET o PBT o poliésteres alifáticos como, por ejemplo, compuestos del antimonio, del estaño o del titanio. MacDonald (Polym Int 51:923-930 (2002)) describe en su publicación el uso de catalizadores a base de titanio para la producción del poliéster poli(tereftalato de etileno) puramente a base de ácido tereftálico. Especialmente, 60

los catalizadores a base de titanio destacan porque presentan una actividad aumentada en comparación con los catalizadores de antimonio preferentes por la industria. Sin embargo, los catalizadores de titanio de la primera generación, como especialmente alcóxidos de titanio como el ortotitanato de tetra-n-butilo o complejos quelantes estructurados de manera sencilla, muestran en efecto las velocidades de reacción aumentadas deseadas, pero son propensos a reacciones de hidrólisis en las que se forman oxoalcóxidos, que entonces, no obstante, solo presentan una baja actividad catalítica.

Para la producción de poliésteres alifáticos como, por ejemplo, PBS, se usan especialmente alcóxidos de titanio que, sin embargo, frecuentemente dan como resultado pequeñas masas molares de los polímeros que no son suficientes para las aplicaciones técnicas. Las masas molares necesarias para ello se consiguen solamente por una etapa de prolongación de cadena, por ejemplo, usando diisocianato de hexametileno reactivo y tóxico.

El documento WO 96/015173 describe poliésteres biodegradables a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos así como compuestos dihidroxi alifáticos. La producción de estos poliésteres se indica como se conoce en principio, pudiendo utilizarse reacciones de transesterificación, de esterificación o de policondensación según el estado de la técnica. En el transcurso de la producción, pueden añadirse comonomeros adicionales así como ramificadores de cadena y/o alargadores de cadena a base de diisocianatos. La producción se realiza añadiendo catalizadores, como los compuestos de metal organometálicos de Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, LA, Ce, Li y Ca. No se especifica ningún lugar de adición preferente o cantidades necesarias de los catalizadores.

Por el documento US 6.399.716 B2 se conoce un procedimiento para la producción 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. En una tercera etapa, se añade de nuevo una cantidad de ácido dicarboxílico aromático y se hace reaccionar con la masa de reacción. A continuación, como cuarta etapa, se realiza una policondensación en dos fases del producto de reacción producido en las fases precedentes. A este respecto, la adición de los catalizadores puede realizarse al principio o al final de la primera, segunda o tercera etapa de reacción así como al principio de la cuarta. La cantidad de catalizador utilizado puede ascender del 0,02 al 2,0 % en peso. Los catalizadores están seleccionados del grupo de los compuestos de Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co y Zr, preferentemente compuestos organometálicos de los titanatos, antimoniatos u óxidos de estaño. Compuestos de titanio especialmente preferentes son tetrabutiltitanato así como tetrapropiltitanato. Las realizaciones descritas requieren siempre una adición y reacción individuales de las unidades monoméricas que estructuran las cadenas moleculares; solo así podría conseguirse un peso molecular lo suficientemente alto. Por eso, se evita una presentación común de todas las unidades monoméricas. En el caso de los catalizadores que contienen titanio usados, son preferentes los alcóxidos, no se utiliza como catalizador ningún compuesto Ti especial hidrolíticamente estable.

En el documento US 2006/0155099 A1 se revela un procedimiento para la producción de un copoliéster biodegradable en el que, al principio, se lleva a reacción (a) un compuesto dicarboxílico aromático con un primer glicol alifático, el prepolímero aromático resultante en este caso se hace reaccionar (b) con un segundo compuesto dicarboxílico aromático y un segundo glicol alifático para obtener un tercer producto de reacción; después, en una etapa adicional, se hace reaccionar (c) este primer producto de reacción con un componente dicarboxílico alifático para obtener un segundo producto de reacción. Finalmente, se realiza (d) una policondensación de este segundo producto de reacción. Se describe que la adición de catalizadores puede ser conveniente para la aceleración de la reacción. A este respecto, la adición de catalizadores se realiza en las fases (b) y/o (d). En el caso de los catalizadores usados, se trata de compuestos que contienen metal del grupo de Ti, Sb, Mn, Al, Zn, preferente compuestos que contienen titanio y especialmente tetrabutylortotitanato en una cantidad de 1500 a 3000 ppm. Las realizaciones descritas exigen siempre una adición y reacción individuales de las unidades monoméricas que estructuran las cadenas moleculares. En el caso de los catalizadores que contienen titanio usados, son preferentes los alcóxidos, no se utiliza como catalizador ningún compuesto Ti especial hidrolíticamente estable.

En los documentos US 2011/0039999 y 2011/0034662 se describe un procedimiento continuo para la producción de poliéster biodegradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos así como compuestos dihidroxi alifáticos. Se expone específicamente que las materias primas se preparan para dar lugar a una pasta, sin embargo, sin la adición de un catalizador, es decir, la manera de procedimiento especial consiste en una evitación consciente de la adición del catalizador ya en este momento temprano en el procedimiento. Preferentemente, en lugar de eso, la cantidad principal del catalizador se añade durante la esterificación, mientras que una cantidad parcial restante se añade solo en un momento posterior. Como catalizadores se especifican en general compuestos de metal de los elementos Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, La, Ce, U y Ca, especialmente compuestos organometálicos así como más preferentemente alcóxidos de zinc, estaño y titanio, sin especificar las propiedades específicas de los catalizadores o las ventajas durante su uso. A este respecto, la relación en peso de los catalizadores respecto a la cantidad de poliéster biodegradable generado se encuentra entre 0,01:100 y 3:100, siendo posibles también relaciones menores para los compuestos de titanio reactivos. La adición del catalizador se realiza como cantidad total o dividida en cantidades parciales desde el momento del principio de la reacción, así, como muy pronto con el comienzo de la reacción de transesterificación o de esterificación, así como durante toda la fase de policondensación. Sin embargo, en ningún caso debe realizarse la adición del catalizador ya durante la preparación de la pasta a partir de los eductos. Hay que suponer que esto sucede por razones de la evitación de la hidrólisis de los alcóxidos más preferentes y, por lo tanto, la disminución de su reactividad. La adición en momentos posteriores (especialmente en partes de instalación que se accionan con temperatura elevada y/o por condiciones que difieren de la presión atmosférica) resulta crítica

frecuentemente puesto que para ello se necesitan dispositivos de dosificación adicionales especialmente adecuados como, por ejemplo, sistemas de dosificación de pistones o de bombas de engranajes que, sin embargo, necesitan un alto nivel de supervisión y además son propensos a desgaste. También tienden los extremos de los conductos de dosificación del catalizador, que están unidos directamente a las partes del aparato que conducen al polímero o a los vahos, a la obstrucción por sedimentaciones de polímeros o de oligómeros, de manera que las dosificaciones de catalizador solo tienen lugar de manera reducida o quedan muy paralizadas, lo cual respectivamente da como resultado perturbaciones del proceso.

Por este motivo, el objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento mejorado para la producción de copoliésteres de alto peso molecular, especialmente de poliésteres a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos y dialcoholes alifáticos, cuya producción se logra de manera simplificada en comparación con el estado de la técnica y cuyas propiedades mecánicas y físicas están mejoradas en comparación con el estado de la técnica.

De acuerdo con la invención, este objetivo se resuelve por el procedimiento con las características de la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes muestran perfeccionamientos ventajosos. Los usos de acuerdo con la invención están indicados en la reivindicación 13.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de poliésteres o copoliésteres de alto peso molecular, en el que

a) en una primera etapa, la cantidad total de los monómeros u oligómeros capacitados para las reacciones de condensación que contienen al menos un ácido dicarboxílico C_4-C_{12} aromático o heteroaromático o sus diésteres, al menos un ácido dicarboxílico C_2-C_{12} alifático o sus diésteres, al menos un alcohol C_2-C_{12} con al menos dos grupos hidroxilo se procesan por mezcla para dar lugar a una pasta, agregándose durante la preparación de la pasta o en la pasta terminada de preparar al menos un catalizador seleccionado del grupo que consta de quelatos de las sales de titanio o de las sales de zirconio derivados de etanolaminas de manera individual y/o sus mezclas o soluciones, añadiéndose la cantidad total o una cantidad principal de al menos el 50 % en peso con respecto a la cantidad total del catalizador,

b) en una segunda etapa, la pasta se hace reaccionar por el aumento de la temperatura y con la separación por destilación de productos de condensación o productos de transesterificación para dar lugar a un producto de esterificación o de transesterificación y

c) el producto de esterificación o de transesterificación obtenido de la etapa b) se policondensa o copolicondensa a presión reducida en comparación con condiciones normales hasta un peso molecular M_w de al menos 100 000 g/mol y una viscosidad relativa de 1,5 a 2,0.

Esto se logra por la producción de una pasta que ya contiene todas las unidades monoméricas que contribuyen a la estructura de cadena por reacciones de condensación así como la cantidad total o cantidad principal (es decir, al menos el 50 % en peso) de catalizador.

Por lo tanto, el elemento fundamental de la presente invención son la conducción del procedimiento especial con respecto a la producción de la pasta y el uso de catalizadores hidrolíticamente estables especialmente adecuados.

Hasta el momento, el experto ha evitado añadir el catalizador directamente a la pasta. Una razón es que, con los alcóxidos de Ti o Zr habituales, la formación de subproductos a partir de los componentes de diol comienza ya a bajas temperaturas de la producción de las pastas, como tetrahidrofurano a partir de butanodiol o acetaldehído a partir de etilenglicol. Estos subproductos son fácilmente inflamables, de olor intenso, perjudiciales para la salud y se convierten en el nitrógeno de purga con el que se cubre habitualmente la pasta en el recipiente de mezcla y de depósito que, por lo tanto, no puede emitirse al entorno sin tratamiento adicional.

Otra razón es la sensibilidad a la hidrólisis especialmente de los alcóxidos de Ti o Zr. Las propiedades higroscópicas de muchos dioles, como etilenglicol o butanodiol, dan como resultado que no son completamente anhidros incluso en el estado de entrega y absorben aún más agua durante la preparación de la pasta por el contacto con el aire del entorno. Esta absorción solo puede evitarse por contramedidas costosas como la inertización de nitrógeno durante el vaciado, almacenamiento y dosificación tanto de los componentes de ácido dicarboxílico como de los componentes de diol del poliéster. Una pequeña concentración de agua en la pasta también da como resultado, a causa del tiempo de permanencia habitualmente elevado en el recipiente de mezcla y de depósito de la pasta, hidrólisis parcial de los alcóxidos de Ti y Zr que reduce la actividad catalítica y da como resultado el enturbiamiento indeseado del poliéster por los hidróxidos u óxidos resultantes de estos metales.

Con la elección al mismo tiempo hidrolíticamente estable y catalíticamente activa de compuestos de Ti y Zr, de acuerdo con la invención, ahora puede suministrarse el catalizador de manera sorprendente directamente a la pasta sin tener que realizar un gran esfuerzo durante la inertización por el vaciado, almacenamiento y dosificación de los componentes de materia prima del poliéster.

- A este respecto, en comparación con la adición en el reactor de esterificación, la adición en la pasta tiene ventajas fundamentales: el catalizador se distribuye en la pasta de manera homogénea antes de que este se caliente a la temperatura de reacción en el reactor. Por el contrario, la dosificación del catalizador directamente en el reactor en el entorno del punto de entrada en la masa fundida que reacciona localmente da como resultado una concentración elevada. Esto promueve reacciones secundarias indeseadas, por ejemplo, hidrólisis del catalizador por influencia del agua formada químicamente por la reacción de esterificación a temperatura elevada que reduce la actividad catalítica, la decoloración del poliéster que resta valor a la calidad del producto o la formación de subproductos indeseados en mayor cantidad, como tetrahidrofurano a partir de butanodiol o acetaldehído a partir de etilenglicol, que reducen el rendimiento de la polimerización y aumentan la demanda de materia prima.
- Al mismo tiempo, la dosificación en la mezcla de pasta sin presión es más precisa y más fiable que en un reactor al vacío o a presión a temperatura elevada.
- El poliéster que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención está presente, tras la refrigeración, preferentemente en forma de granulado y, por lo tanto, puede procesarse entonces sin problema para dar lugar a artículos moldeados por herramientas de moldeo conocidas en sí en el estado de la técnica, por ejemplo, a través de una extrusora mediante extrusión o moldeo por inyección.
- La determinación de la viscosidad de solución se realiza correspondientemente a la norma ISO 1628-5 en una solución del poliéster en una concentración de 0,5 g/dl en un disolvente adecuado como, por ejemplo, m-cresol o hexafluoroisopropanol o en una mezcla de disolvente como, por ejemplo, fenol/diclorobenceno. Preferentemente, se utiliza una mezcla de disolvente de fenol y diclorobenceno de porcentaje en masa 1:1, se realiza la determinación de los tiempos de flujo de la solución y el disolvente en capilares adecuados del tipo Ubbelohde a 25,0 °C. De los cocientes de los tiempos de flujo de la solución así como del disolvente se determina a continuación la viscosidad relativa V. R.
- El peso molecular promedio para el peso promedio Mw asciende al menos a 100 000 Da, determinado según el método de cromatografía de permeación en gel (CPG) con detector de índice de refracción conectado mediante una solución del poliéster en el disolvente cloroformo (2 mg/ml), calibrado frente a los estándares de poliestireno con una estrecha distribución de masa molecular.
- El procedimiento de acuerdo con la invención se explica con más detalle a continuación con respecto a las etapas de procedimiento individuales.
- De acuerdo con la invención, está previsto que, para la producción del copoliéster de alto peso molecular, en una primera etapa de procedimiento se procese al menos un ácido dicarboxílico aromático o el diéster o un anhídrido de ácido de un ácido dicarboxílico aromático con 4 a 12 átomos de C y al menos un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 14 átomos de C y al menos un alcohol de 2 a 12 átomos de C y al menos 2 funcionalidades hidroxilo, así como opcionalmente ácidos dicarboxílicos aromáticos, heteroaromáticos y/o alifáticos adicionales o ácidos dicarboxílicos alifáticos, diésteres o anhídridos de ácido derivados de estos y, dado el caso, comonómeros adicionales por mezcla para dar lugar a una pasta y a la que se añade la cantidad total de catalizador para la reacción de esterificación o de transesterificación así como la policondensación posterior.
- A este respecto, los ácidos dicarboxílicos aromáticos o heteroaromáticos usados de acuerdo con la invención con 4 a 12 átomos de carbono pueden representar ácidos dicarboxílicos aromáticos o heteroaromáticos ramificados o lineales. Del mismo modo, pueden utilizarse anhídridos de ácido o sus diésteres derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos o heteroaromáticos. Del mismo modo, es concebible una mezcla de los ácidos dicarboxílicos aromáticos o heteroaromáticos mencionados y los anhídridos de ácido derivados y/o sus diésteres. Preferentemente, los ácidos dicarboxílicos aromáticos o heteroaromáticos o sus diésteres están seleccionados del grupo que consta de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido naftalendicarboxílico. Resultan especialmente preferentes el ácido tereftálico así como el ácido 2,5-furanodicarboxílico.
- A este respecto, los ácidos dicarboxílicos alifáticos usados de acuerdo con la invención con 2 a 12 átomos de carbono pueden representar ácidos dicarboxílicos alifáticos ramificados o lineales. Del mismo modo, pueden utilizarse anhídridos de ácido o diésteres derivados de ácidos dicarboxílicos alifáticos. A este respecto, los anhídridos de ácido pueden representar, por ejemplo, anhídridos de ácido cíclicos o mezclados. Del mismo modo, es concebible una mezcla de los ácidos dicarboxílicos alifáticos mencionados y los anhídridos de ácido derivados y/o los diésteres. Además, es posible que los ácidos dicarboxílicos alifáticos o sus anhídridos de ácido o diésteres derivados se utilicen como sustancia pura, también es posible que se use más de un ácido dicarboxílico alifático, por ejemplo, como mezcla de más ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos o diésteres. Preferentemente, los ácidos dicarboxílicos alifáticos están seleccionados del grupo que consta de ácido malónico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, diácido undecanoico, diácido dodecanoico, ácido brasílico, diácido tetradecanoico, ácido 3,3-dimetilpentanoico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido graso de dímero, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2,5-norbornandicarboxílico o sus ésteres, anhídridos o mezclas de los mismos, resultan especialmente preferentes el ácido adípico así como el ácido succínico así como sus diésteres.

A este respecto, el alcohol con 2-12 átomos de carbono utilizado de acuerdo con la invención puede presentar del mismo modo un cuerpo base alifático lineal o ramificado. Preferentemente, el alcohol es un glicol, es decir, presenta dos funcionalidades hidroxilo. A este respecto, las funcionalidades hidroxilo son preferentemente funcionalidades hidroxilo primarias o secundarias, especialmente primarias. Resulta ventajoso si el al menos un alcohol está seleccionado del grupo que consta de etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol o 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol o mezclas de los mismos. Resulta especialmente preferente el 1,4-butanodiol así como el 1,3-propanodiol.

Preferentemente, pueden utilizarse comonómeros adicionales en la etapa a). Como comonómeros son apropiados ácidos hidroxicarboxílicos, compuestos oligoméricos como alcoholes poliéter, diaminas, aminoalcoholes, ácidos sulfodicarboxílicos sin limitar el tipo de los compuestos que pueden condensarse en la cadena polimérica por la selección especificada. En este caso, de manera especialmente preferente, los comonómeros están seleccionados del grupo que consta de ácido láctico, oligómeros de ácido láctico, ácido hidroxibutírico, oligómeros de ácido hidroxibutírico, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o ácido cítrico o mezclas de los mismos.

Preferentemente, en la etapa a) la relación estequiométrica de la cantidad total de las funcionalidades carboxilo respecto a la cantidad total de las funcionalidades hidroxilo se encuentra en el intervalo de 1:0,5 a 1:5,0, preferentemente de 1:0,9 a 1:3,0, más preferentemente de 1:1,1 a 1:2,0.

Además, resulta preferente en la etapa a) que el procesamiento para dar lugar a la pasta se realice a temperaturas en el intervalo de +10 °C a +120 °C, manteniéndose la pasta en un estado fluido así como capaz de transportarse mediante bombas por medidas técnicas como agitadores, toberas mezcladoras, conductos de circulación, etc. y evitándose una sedimentación de componentes individuales de la pasta.

El catalizador está seleccionado del grupo que consta de quelatos de las sales de titanio o de las sales de zirconio derivados de etanolaminas de manera individual y/o sus mezclas o soluciones, presentando el catalizador preferentemente una pureza del > 99,9 % en peso de titanio o zirconio.

A este respecto, el catalizador en la etapa a) se utiliza preferentemente en una concentración de 1 a 20 000 ppm, preferentemente de 10 a 10 000 ppm, con respecto a la suma del peso de los monómeros y oligómeros usados.

Como ramificadores de cadena se utilizan componentes de ramificación como, por ejemplo, ácidos carboxílicos polivalentes (ácido propanoicocarboxílico, ácido piromelítico o anhídridos de ácido) así como alcoholes polivalentes. En este caso, a modo de ejemplo pueden mencionarse los siguientes compuestos:

ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol, trioles poliéter y glicerina, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido de ácido piromelítico. Resultan preferentes polioles como trimetilolpropano, pentaeritritol y especialmente glicerina.

Especialmente, las ramificaciones de cadena deberían mejorar las propiedades de procesamiento, por ejemplo, durante el soplado de películas. Para prevenir una gelificación, el porcentaje de componentes de ramificación debería ser del 1 % en moles. Las ramificaciones de cadena larga deberían provocar que el polímero tenga una mayor estabilidad en la masa fundida así como una mayor temperatura de cristalización. Preferentemente, se utilizan trimetilolpropano y glicerina.

Como alargadores de cadena se utilizan preferentemente epóxidos, carbodiimidas o diisocianatos difuncionales o de mayor funcionalidad alifáticos, oxazolinas o dianhidridos, preferentemente en una cantidad del 0,01 al 4 % en peso con respecto a la masa del poliéster o copoliéster. Con ello, el polímero obtiene sus propiedades definitivas, especialmente viscosidades de fusión suficientemente elevadas para el procesamiento posterior.

Los alargadores de cadena pueden añadirse mediante equipos de dosificación y de medición conocidos de acuerdo con el estado de la técnica al polímero antes, durante o después de la fase c) y mezclarse homogéneamente y llevarse a reacción. En el mejor de los casos, los alargadores de cadena están presentes a temperatura ambiente o a mayor temperatura en forma líquida y se mezclan, por ejemplo, mediante un sistema de extracción que se va a accionar continuamente con dos bombas de dosificación unidas en serie y un mezclador estático posconectado comparable a la solicitud WO 2007/054376 A1 y se llevan a reacción.

Como alargadores de cadena se consideran epóxidos difuncionales u oligofuncionales como: hidroquinona, diglicidiléter, resorcinol diglicidil éter, 1,6-hexanodiol diglicidiléter y bisfenol A diglicidiléter hidrogenado. Otros ejemplos de epóxidos comprenden tereftalato de diglicidilo, diglicidiléter fenilo, diglicidiléter etileno, diglicidiléter trimetileno, diglicidiléter tetrametileno, diglicidiléter hexametileno, diglicidiléter sorbitol, poliglicidiléter poliglicerina, poliglicidiléter pentaeritritol, poliglicidiléter diglicerol, poliglicidiléter glicerol, poliglicidiléter trimetilolpropano, diglicidiléter resorcinol, diglicidiléter neopentilglicol, diglicidiléter etilenglicol, diglicidiléter dietilenglicol, diglicidiléter polietilenglicol, diglicidiléter propilenglicol, diglicidiléter dipropilenglicol, diglicidiléter polipropilenglicol y diglicidiléter polibutidilenglicol.

Como alargador de cadena es especialmente adecuado un copolímero que contiene grupos epoxi a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico. Los grupos epoxi que portan unidades son, preferentemente, glicidil(met)acrilatos. Han demostrado ser ventajosos copolímeros con un porcentaje de glicidilmetacrilato mayor del 20, especialmente preferente mayor del 30 y particularmente preferente mayor del 50% en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros asciende preferentemente de 150 a 3000 y más preferentemente de 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular medio (en peso) M_w de los polímeros asciende preferentemente de 2000 a 25 000, especialmente de 3000 a 8000. El peso molecular medio (en número) M_n de los polímeros asciende preferentemente de 400 a 6000, especialmente de 1000 a 4000. La polidispersidad (Q) se encuentra, por lo general, entre 1,5 y 5. Los copolímeros que contienen grupos epoxi de los tipos anteriormente mencionados se venden, por ejemplo, en la empresa BASF Resins B.V. con la marca Joncryl® ADR. Como alargadores de cadena especialmente adecuados se describen Joncryl® ADR 4368, acrilatos de cadena larga como en la solicitud EP n.º 08166596.0, y Cardura® E10 de la empresa Shell.

En general, se obtienen bisoxazolininas por el procedimiento de Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 11 (1972), p. 287 - 288. Las bisoxazolininas y bisoxazinas más preferentes son aquellas en las que el elemento de puente significa un enlace sencillo, un grupo alquileo (CH_2), con $z = 2, 3$ o 4 como metileno, etan-7,2-diilo, propan-1,3-diilo, propan-1,2-diilo, o un grupo fenilo. Como bisoxazolininas más preferentes pueden mencionarse 2,2'-bis(2-oxazolinina), bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano o 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, especialmente 1,4-bis(2-oxazolinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benceno o 1,3-bis(2-oxazolinil)benceno. Ejemplos adicionales son: 2,2'-bis(2-oxazolinina), 2,2'-bis(4-metil-2-oxazolinina), 2,2'-bis(4,4'-dimetil-2-oxazolinina), 2,2'-bis(4-etil-2-oxazolinina), 2,2'-bis(4,4'-dietil-2-oxazolinina), 2,2'-bis(4-propil-2-oxazolinina), 2,2'-bis(4-butil-2-oxazolinina), 2,2'-bis(4-hexil-2-oxazolinina), 2,2'-bis(4-fenil-2-oxazolinina), 2,2'-bis(4-ciclohexil-2-oxazolinina), 2,2'-bis(4-bencil-2-oxazolinina), 2,2'-p-fenilen-bis(4-metil-2-oxazolinina), 2,2'-p-fenilen-bis(4,4'-dimetil-2-oxazolinina), 2,2'-p-fenilen-bis(4-metil-2-oxazolinina), 2,2'-m-fenilen-bis(4,4'-dimetil-2-oxazolinina), 2,2'-hexametilen-bis(2-oxazolinina), 2,2'-octametilen-bis(2-oxazolinina), 2,2'-decametilen-bis(2-oxazolinina), 2,2'-etilen-bis(4-metil-2-oxazolinina), 2,2'-bis(tetrametilen-bis(4,4'-dimetil-2-oxazolinina), 2,2'-9,9'-difenoxietan-bis(2-oxazolinina), 2,2'-ciclohexilen-bis(2-oxazolinina) y 2,2'-difenilen-bis(2-oxazolinina).

Bisoxazinas preferentes 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, especialmente 1,4-bis(2-oxazinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazinil)benceno o 1,3-bis(2-oxazinil)benceno.

Las carbodiimidias y carbodiimidias poliméricas se venden, por ejemplo, por la empresa Lanxess con el nombre comercial Stabaxol® o por la empresa Elastogran con el nombre comercial Elastostab®.

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-hidroxifenilcarbodiimida, N,N'-di-ciclohexilcarbodiimida, N,N'-di-p-tolilcarbodiimida, p-fenilen-bis-di-o-tolilcarbodiimida, p-fenilen-bis-diciclohexilcarbodiimida, hexametilen-bis-diciclohexilcarbodiimida, 4,4'-diciclohexilmetancarbodiimida, 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-pisobutilfenilcarbodiimida, 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.

El alargador de cadena se utiliza en el 0,01 al 4 % en peso, preferentemente en el 0,1 al 2 % en peso, y más preferentemente en el 0,2 al 1 % en peso, con respecto al poliéster.

Como diisocianatos resultan preferentes diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1-4-diisocianato de ciclohexano, bis(2-isocianato-etil)fumarato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IP-DI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno, diisocianato de hexahidro-1,3- o 1,4-fenileno, diisocianato de benzidina, diisocianato de naftalin-7,5, 1,6-diisocianato-2, 2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1, 3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) así como sus mezclas isoméricas. Además, se consideran derivados cicloalquílicos parcial o completamente hidrogenados, por ejemplo, MDI (H12-MDI) totalmente hidrogenado, diisocianato difenilmetano con un grupo alquilo sustituido, por ejemplo, diisocianato de mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetano así como sus derivados cicloalquílicos parcial o completamente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, éster etílico de ácido ftálico-bis-isocianato, diisocianato de 1-clorometilfenil-2,4 o -2,6, diisocianato de 1-bromometilfenil-2,4 o -2,6, diisocianato de 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difenilo, diisocianatos que contienen azufre, como los que se obtienen por la reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tioglicol o sulfuro

de dihidroxidihexilo, los de los ácidos grasos dímeros o mezclas de dos o más de los mencionados. Son especialmente preferentes diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI) y diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI).

5 Preferentemente, se añaden antes y/o durante la etapa c) al menos un cocatalizador, especialmente seleccionado del grupo de las sales de antimonio o de cobalto y/o al menos un estabilizante, especialmente del grupo de las sales de fósforo o ácidos fosfóricos inorgánicos, compuestos fosfóricos orgánicos o estabilizantes del grupo de los tipos Irganox®. Esto se utiliza preferentemente en una cantidad de 10 a 10 000 ppm, más preferentemente de 10 a 1000 ppm.

Como aditivos son concebibles prácticamente todos los aditivos que pueden utilizarse en la industria polimérica como, por ejemplo:

- 10
- lubricantes como, por ejemplo, estearatos metálicos,
 - agentes desmoldeantes como, por ejemplo, alcoholatos de ácidos grasos o ceras de parafina,
 - compuestos de silicona,
 - agentes de nucleación,
 - cargas como, por ejemplo, dióxido de titanio, talco, yeso, cal, creta, silicatos, tierras arcillosas, negro de humo,
- 15
- lignina, celulosa, almidones, nanopartículas y
 - pigmentos orgánicos o inorgánicos para la coloración o la corrección del color,
 - mezclas de los mismos.

En este caso, esta enumeración no debería considerarse como lista concluyente de aditivos posibles.

20 Se conoce por diversas patentes que se añaden aditivos (por ejemplo, estabilizantes que contienen fósforo, como ácido fosfórico o ácido fosforoso) durante la producción de polímeros. Por el documento US 6.399.716 se deduce que, con un contenido de < 0,02 % en peso de estabilizante, el color del producto se vuelve amarillo/marrón, mientras que, con un contenido de > 2 % en peso, el progreso de reacción resulta insuficiente. Al mismo tiempo, pueden añadirse una serie de aditivos adicionales como, por ejemplo, estabilizantes de calor, antioxidantes, agentes de nucleación, agentes ignífugos, antiestáticos, agentes auxiliares de procesamiento, estabilizantes de UV así como materiales de refuerzo oargas.

25

Preferentemente, la esterificación o transesterificación en la etapa b) se realiza a una temperatura de 150 a 250 °C y a una presión de 0,7 a 4 bar. A este respecto, en la etapa b) y/o después de la etapa b), se eliminan al menos de manera parcial o completa preferentemente subproductos o productos de condensación que están presentes en forma de vapor en condiciones normales a partir de 60 °C, especialmente agua o metanol.

30 Además, resulta preferente que, en la etapa c), la poli- o copolicondensación se realice en dos fases, produciéndose en una primera etapa parcial c1) un prepolímero de poliéster o prepolímero de copoliéster del producto de reacción obtenido de la fase b) por policondensación o copolicondensación y produciéndose en una etapa parcial c2) siguiente un poliéster o copoliéster con una viscosidad relativa V. R. de al menos 1,5 del prepolímero de poliéster o prepolímero de copoliéster de la etapa parcial c1) por policondensación o copolicondensación, llevándose a cabo las etapas parciales en uno o varios reactores. A este respecto, se lleva a cabo en la etapa c1) a una presión de 0,1 bar a 2 bar, más preferentemente de 0,15 bar a 1,0 bar, especialmente de 0,2 bar a 0,7 bar, y a temperaturas de 160 a 300 °C, preferentemente de 200 a 260 °C, y preferentemente en la etapa c2) a presión reducida en comparación con condiciones normales, preferentemente a una presión de 0,1 mbar a 30 mbar, más preferentemente de 0,2 mbar a 10 mbar, especialmente de 0,4 mbar a 5 mbar, y a temperaturas de 200 a 300 °C, preferentemente de 220 a 270 °C.

35

40 Además, el procedimiento de acuerdo con la invención prevé, siempre que la viscosidad relativa que se alcanza con el procedimiento tras la etapa de procedimiento c) no sea suficiente aún para las aplicaciones pretendidas, que el producto de reacción se someta tras la etapa c), después de la refrigeración y conversión a una forma de granulado y/o de polvo así como cristalización, a una condensación final en la fase sólida. Las condensaciones finales en la fase sólida de este tipo se conocen por la química del poliéster. Las condiciones de procedimiento conocidas ahí también pueden aplicarse para la condensación final en el caso de poliésteres heteroaromáticos producidos de acuerdo con la invención. Las temperaturas preferentes para la condensación final de los poliésteres en la fase sólida descritos se encuentran en el intervalo de aproximadamente 10 - 50 K por debajo de la temperatura de fusión del polímero. Para la condensación final, como se conoce en el estado de la técnica, se guía un gas inerte seco a contracorriente en un reactor adecuado hacia los granulados. A este respecto, como gas inerte puede utilizarse un gas inerte del grupo de nitrógeno, dióxido de carbono y/o argón. Como alternativa, durante la condensación final en fase sólida también puede trabajarse de manera preferente a un nivel de presión de 0,01 a 0,2 bar en el intervalo de temperatura indicado.

45

50

Los granulados y/o polvos producidos según el procedimiento de acuerdo con la invención tras la etapa de procedimiento c) también pueden someterse a un tratamiento posterior de manera que los granulados y/o el polvo se liberan de productos de reacción. Tales productos de reacción o subproductos de reacción volátiles pueden ser, por ejemplo, acetaldehído, metildioxolano, acroleína, agua o tetrahidrofurano. La liberación de estos subproductos puede realizarse porque se someten a una corriente de gas o una mezcla de gases del grupo de aire, nitrógeno o CO₂ con un punto de rocío de agua de preferentemente -100 °C a 10 °C, más preferentemente de -70 °C a -20 °C a una temperatura de 80 a 200 °C, preferentemente de 100 a 150 °C. Las dos etapas de procedimiento de la condensación

55

final en la fase sólida y el tratamiento posterior para la eliminación de compuestos volátiles también pueden realizarse en una etapa de procedimiento común en el intervalo de temperatura indicado con los gases o mezclas de gases indicados o a presión negativa.

5 Por las dos medidas anteriormente descritas pueden mejorarse permanentemente las propiedades mecánicas y físicas de los granulados producidos y, por lo tanto, también de las piezas moldeadas producidas a partir de ellos.

El procedimiento de acuerdo con la invención (como se ha descrito anteriormente) es apropiado de manera especialmente preferente para la producción de polibutileno succinato-co-tereftalato y polibutileno adipato-co-tereftalato.

10 Los poliésteres o copoliésteres producidos pueden procesarse con máquinas de procesamiento de acuerdo con el estado de la técnica del procesamiento de plásticos tras el calentamiento, por extrusión o moldeo por inyección o fundición para dar lugar a películas, láminas, placas, fibras, filamentos, espumas o cuerpos conformados biodegradables. Los polímeros producidos de acuerdo con la invención pueden procesarse para ello directamente tras su producción y, dado el caso, procesos de secado intermedios o procesarse en forma de mezclas o combinaciones o compuestos con otros polímeros, especialmente biodegradables, como ácidos poliglicólicos, ácidos polilácticos, polihidroxialcanoatos, policaprolactonas, para dar lugar a artículos.

15 Como biodegradable en el sentido de esta invención se aplica la definición de acuerdo con la norma DIN EN 13432, teniendo que cumplirse un grado porcentual de degradación de al menos el 90 %.

20 Preferentemente, el poliéster o copoliéster contiene del 0,1 % al 100 % y más preferentemente del 5,0 % al 99 %, con respecto a la suma de todos los átomos de carbono, de tales átomos de carbono que son accesibles a partir de fuentes renovables, especialmente usando monómeros u oligómeros del grupo del ácido 2,5-furanodicarboxílico de base biológica, ácido tereftálico de base biológica, ácido succínico de base biológica, ácido adípico de base biológica, ácido sebáico de base biológica, etilenglicol de base biológica, propanodiol de base biológica, 1,4-butanodiol de base biológica, isosorbida de base biológica, ácido láctico de base biológica, ácido cítrico de base biológica, glicerina de base biológica, ácido poliláctico de base biológica o ácido polihidroxibutírico de base biológica o derivados de ácido polihidroxibutírico de base biológica.

25 Además, resulta preferente que el poliéster o copoliéster contenga al menos un ácido dicarboxílico heteroaromático o aromático en una cantidad del 20 al 80 % en moles, preferentemente del 40 al 60 % en moles y al menos un ácido dicarboxílico alifático en una cantidad del 80 al 20 % en moles, preferentemente del 60 al 40 % en moles, en cada caso con respecto a la suma de todos los ácidos dicarboxílicos usados.

30 Se proporciona una mezcla de polímeros biodegradable que consta o contiene fundamentalmente del 10 al 90 % en peso del poliéster o copoliéster así como del 90 al 10 % en peso de un polímero biodegradable, especialmente del grupo del ácido poliglicólico, ácido poliláctico, ácido polihidroxibutírico, copoliéster del ácido polihidroxibutírico, almidones, celulosa, policaprolactona, lignina, así como del 0 al 5 % en peso de un componente de base no biológica.

35 Los poliésteres o copoliésteres se emplean en la producción de cuerpos conformados compostables, espumas biodegradables y agentes de revestimiento de papel.

Mediante los siguientes ejemplos debería explicarse con más detalle el objeto de acuerdo con la invención.

Ejemplos

40 En los ensayos, se han introducido las cantidades indicadas abajo mencionadas de ácido adípico o ácido succínico así como ácido tereftálico y butanodiol junto con el catalizador en un matraz de tres bocas de 500 ml con columna y condensador de reflujo colocados en una atmósfera de nitrógeno. Después de que se haya alcanzado una temperatura de baño de calentamiento de 230 °C, el recipiente con la mezcla de reacción se ha descendido al medio de calentamiento haciendo pasar N₂ y se ha iniciado el agitador (t₀). Durante el ensayo, se mantiene un número de revoluciones de 150 U/min. A través de una columna de destilación accionable a 105 °C, se han separado los vahos resultantes y se ha recogido el agua destilada. Tras respectivamente 7:15 h, se han obtenido los monómeros/productos de esterificación correspondientes (véanse Tabla 1 y 2).

45 En las siguientes Tablas se usan las siguientes abreviaturas:

- ADS: ácido adípico
- SAC: ácido succínico
- PTA: ácido tereftálico
- 50 - BDO: 1,4-butanodiol
- RM: relación de mezcla de ácidos dicarboxílicos/dialcohol (mol/mol)
- Cat.: catalizador
- TiTBT: tetrabutylato de titanio
- V. R.: viscosidad relativa
- 55 - t: tiempo de reacción

- T: temperatura de reacción predominante
- COOH: número total de grupos carboxilo
- MW: masa molar (peso promedio), determinado mediante CPG

Tabla 1

Ensayo	PTA [g]	ADS [g]	SAC [g]	BDO [g]	RM	Cat.	Cat. [ppm]
V4M	166,1	0	118,1	270,4	1:1,5	quelato 1	200 ppm Ti
V5M	166,1	146,1	0	270,4	1:1,5	TiBT	200 ppm Ti
V6M	168,2	148,1	0	274,4	1:1,5	quelato 2 de alta pureza	200 ppm Ti
V7M	169,2	148,8	0	275,4	1:1,5	quelato 2	200 ppm Ti

5

En el ensayo V4M de acuerdo con la invención, se ha producido un tereftalato de politetrametileno succinato (PBST). En el ejemplo comparativo V5M, se ha utilizado un catalizador de TiBT hidrolíticamente no estable. En el ensayo V6M de acuerdo con la invención, se ha utilizado un catalizador de quelato de Ti de alta pureza para la producción de PBST. En el ensayo V7M de acuerdo con la invención, se ha utilizado un catalizador de quelato de Ti para la producción de poli(tereftalato de butileno) adipato (PBAT).

10

Tabla 2

Ensayo	t [h:min]	Temperatura: [°C]	Destilado [ml]	COOH [mmol/kg]	V. R.	Rendimiento [%] del producto de esterificación
V4M	7:15	230	87	47,9	1,047	90,5
V5M	7:15	230	80	287	1,048	90,8
V6M	7:15	230	73	36,1	1,052	90,4
V7M	7:15	230	79	46,7	1.050	90,6

Para las reacciones de policondensación posteriores, se han introducido respectivamente 50 g de los productos de esterificación preparados anteriormente en un conjunto de aparatos de policondensación de vidrio de laboratorio. Tras alcanzar una temperatura de baño de calentamiento de 230 °C, el conjunto de aparatos con el producto de esterificación se ha descendido al baño de calentamiento haciendo pasar N₂. Aproximadamente 15 minutos después, se ha conectado el agitador y se ha aplicado vacío así como se ha descendido gradualmente la presión y se ha aumentado la temperatura teórica para el baño de calentamiento a 250 °C (que se ha alcanzado entonces tras aproximadamente 60 minutos). Tras 120 min adicionales, se ha aumentado la temperatura del baño de calentamiento a 255 °C. Aproximadamente 15 minutos después de conectar el agitador con un número de revoluciones de 200 rpm, se ha alcanzado el vacío final de aproximadamente 0,5 - 1,5 mbar. Seis horas tras el inicio de la aplicación del vacío, se ha introducido nitrógeno al conjunto de aparatos y se han obtenido las siguientes muestras/productos de policondensación (v. Tabla 3).

15

20

Tabla 3

Ensayo	T [°C]	t [h:min]	COOH [mmol/kg]	V. R.	MW [Da]
V4M	255	6:00	60,8	1,649	106350
V5M	255	6:00	19,6	1,441	82260
V6M	255	6:00	28,0	1,852	127700
V7M	255	6:00	35,4	1,660	118450

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación continua o discontinua de un poliéster o un copoliéster de alto peso molecular en el que

a) en una primera etapa, la cantidad total de los monómeros o los oligómeros capacitados para las reacciones de condensación, que contienen al menos un ácido dicarboxílico C_4-C_{12} aromático o heteroaromático o sus diésteres, al menos un ácido dicarboxílico C_2-C_{12} alifático o sus diésteres, al menos un alcohol C_2-C_{12} con al menos dos grupos hidroxilo se procesan mediante mezcla para dar lugar a una pasta, agregándose durante la preparación de la pasta o en la pasta terminada de preparar al menos un catalizador seleccionado del grupo que consta de quelatos de las sales de titanio o de las sales de zirconio derivados de etanolaminas de manera individual y/o sus mezclas o soluciones, añadiéndose la cantidad total o una cantidad principal de al menos el 50 % en peso con respecto a la cantidad total del catalizador,

b) en una segunda etapa la pasta se hace reaccionar, mediante aumento de la temperatura y con la separación por destilación de productos de condensación o productos de transesterificación, para dar lugar a un producto de esterificación o de transesterificación y

c) el producto de esterificación o de transesterificación obtenido de la etapa b) se policondensa o copolicondensa a presión reducida en comparación con condiciones normales hasta un peso molecular M_w de al menos 100 000 g/mol y una viscosidad relativa de 1,5 a 2,0.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**

- el al menos un ácido dicarboxílico C_4-C_{12} aromático o heteroaromático está seleccionado del grupo que consta de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalendicarboxílico o ácido 2,5-furanodicarboxílico o sus ésteres, anhídridos o mezclas de los mismos y/o

- el al menos un ácido dicarboxílico C_2-C_{12} alifático está seleccionado del grupo que consta de ácido malónico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido undecanoico, diácido dodecanoico, ácido brasílico, diácido tetradecanoico, diácido 3,3-dimetilpentanoico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido graso de dímero, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2,5-norbornandicarboxílico o sus ésteres, anhídridos o mezclas de los mismos y/o

- el al menos un alcohol C_2-C_{12} está seleccionado del grupo que consta de etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol o 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol o mezclas de los mismos.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa a) se agregan comonómeros adicionales que están seleccionados preferentemente del grupo que consta de ácido láctico, oligómeros de ácido láctico, ácido hidroxibutírico, oligómeros de ácido hidroxibutírico, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o ácido cítrico o mezclas de los mismos.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa a) la relación estequiométrica de la cantidad total de las funcionalidades carboxilo respecto a la cantidad total de las funcionalidades hidroxilo se encuentra en el intervalo de 1:0,5 a 1:5,0, preferentemente de 1:0,9 a 1:3,0, más preferentemente de 1:1,1 a 1:2,0.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa a) la pasta se mantiene en un estado fluido, así como capaz de ser transportada mediante bombas, por medio de medidas técnicas tales como agitadores, toberas mezcladoras, conductos de circulación, etc. y se evita una sedimentación de componentes individuales de la pasta.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador presenta preferentemente una pureza del > 99,9 % en peso de titanio o zirconio, usándose el catalizador preferentemente en una concentración de 1 a 20 000 ppm, preferentemente de 10 a 10 000 ppm, con respecto a la suma del peso de los monómeros y oligómeros usados.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la esterificación o la transesterificación en la etapa b) se realiza a una temperatura de 150 a 250 °C y a una presión de 0,7 a 4 bares, eliminándose al menos de manera parcial o completa, preferentemente en la etapa b) y/o después de la etapa b), subproductos o productos de condensación que están presentes en forma de vapor en condiciones normales a partir de 60 °C, especialmente agua o metanol.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa c) la policondensación o la copolicondensación se realizan en dos fases, produciéndose en una primera etapa parcial c1) un prepolímero de poliéster o un prepolímero de copoliéster a partir del producto de reacción obtenido de la fase b) por policondensación o copolicondensación y preparándose en una etapa parcial c2) posterior un poliéster o un copoliéster con una viscosidad relativa de 1,5 a 2,0 a partir del prepolímero de poliéster o del prepolímero de copoliéster de la etapa parcial c1) por policondensación o copolicondensación, llevándose a cabo las etapas parciales en uno o varios reactores, llevándose a cabo preferentemente en la etapa c1) a una presión de 0,1 bares a 2 bares, más preferentemente de 0,15 bares a 1,0 bares, especialmente de 0,2 bares a 0,7 bares, y a temperaturas de 160 a 300 °C, preferentemente de 200 a 260 °C y/o preferentemente en la etapa c2) a presión reducida en comparación con condiciones normales, preferentemente a una presión de 0,1 mbar a 30 mbar, más preferentemente de 0,2 mbar a 10 mbar, especialmente de 0,4 mbar a 5 mbar y a temperaturas de 200 a 300 °C, preferentemente de 220 a 270 °C.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** antes y/o durante la etapa c) o antes de la etapa c1) o durante las etapas c1) o c2) se agrega al menos uno de los siguientes componentes, preferentemente en una concentración del 0,01 al 1,0 % en peso, con respecto a la masa del poliéster o del copoliéster:

- al menos un cocatalizador, especialmente seleccionado del grupo de las sales de estaño, de antimonio o de cobalto y/o al menos un estabilizante, especialmente del grupo de las sales de fósforo o de ácidos fosfóricos inorgánicos, de compuestos fosfóricos orgánicos o de estabilizantes del grupo de los tipos Irganox®,
- lubricantes como, por ejemplo, estearatos metálicos
- agentes desmoldeantes como, por ejemplo, alcoholatos de ácidos grasos o ceras de parafina,
- compuestos de silicona,
- agentes de nucleación,
- cargas como, por ejemplo, dióxido de titanio, talco, yeso, cal, creta, silicatos, tierras arcillosas, negro de humo, lignina, celulosa, almidón, nanopartículas y
- pigmentos orgánicos o inorgánicos para la coloración o la corrección del color,
- mezclas de los mismos.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**

- a) el producto de reacción generado en la etapa b) se ajusta a una viscosidad relativa V. R. de 1,02 a 1,1, preferentemente de 1,03 a 1,08, más preferentemente de 1,04 a 1,06 y/o
- b) el poliéster generado en la etapa c), especialmente en la etapa c2), se ajusta a una viscosidad relativa de 1,5 a 2,50, preferentemente de 1,55 a 2,0, más preferentemente de 1,60 a 1,90.

11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el producto de reacción se somete antes, durante o después de la etapa c) a una etapa de prolongación de cadena mediante la adición de un compuesto reactivo seleccionado del grupo de los epóxidos, carbodiimidas o diisocianatos difuncionales o de mayor funcionalidad, oxazolinas o dianhídridos, especialmente en una cantidad del 0,01 al 4 % en peso con respecto a la masa del poliéster o del copoliéster.

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el producto de reacción obtenido antes, durante o después de la etapa c) se somete, tras el enfriado y la conversión a una forma de granulado y/o de polvo así como cristalización, al menos a una de las siguientes etapas:

- condensación final en la fase sólida para el aumento de la masa molar a una temperatura de 100 - 230 °C, pero como máximo 10 K por debajo de la temperatura de fusión del poliéster o del copoliéster mediante el paso de un gas inerte o una mezcla de gases inertes del grupo de nitrógeno, dióxido de carbono, argón o al descender a una presión reducida en comparación con la presión atmosférica del nivel de presión de 0,01 a 0,2 bares
- eliminación de uno o varios productos o subproductos de reacción volátiles del grupo de acetaldehído, metildioxolano, acroleína, agua o tetrahidrofurano mediante el paso de una corriente de gas o una mezcla de gases del grupo de aire, nitrógeno, argón o dióxido de carbono con un punto de rocío de agua de -100 °C a 10 °C y preferentemente de -70 °C a -20 °C a una temperatura de 80 a 200 °C y preferentemente de 100 a 150 °C.

13. Uso del poliéster o del copoliéster preparado según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de cuerpos conformados compostables, espumas biodegradables y agentes de revestimiento de papel.