

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 534**

51 Int. Cl.:

C08G 63/12 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 63/668 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2015 PCT/FR2015/052408**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16038303**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2015 E 15770569 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3191540**

54 Título: **Procedimiento específico para la preparación de poliésteres de fuentes biológicas**

30 Prioridad:

12.09.2014 FR 1458600

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

18.10.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**COGORDAN, FRANK;
OZERAY, HERVÉ y
RIONDEL, ALAIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 686 534 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 específico para la preparación de poliésteres de fuentes biológicas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una resina de poliéster con estructura lineal o ramificada y exenta de ácidos grasos insaturados, la cual está hidroxilada o carboxilada, a base de materias primas renovables, en particular al menos en base de un poliol de fuente biológica específica.

Las resinas de poliésteres funcionalizadas sin aceite son bien conocidas para aplicaciones de revestimientos de chapas metálicas conocidas por el término inglés "coils" (bobinas).

10 Las resinas de poliésteres poliólicos a base de componentes de origen renovable denominadas igualmente "de fuentes biológicas" para su aplicación en revestimientos de chapas metálicas se han descrito ya en el documento WO 2012/042153 y, particularmente, las resinas sin aceite. Estas resinas de poliésteres son en base de colofonia. No obstante, como tales, tienen necesidad de mejora en términos de durabilidad y de resistencia al amarillamiento.

B. S. Noordover et al, en J. Biomacromolecules, 2006, 7, 3406-3416 describe co- y ter-polímeros basados en la isosorbida y el ácido succínico y en otros monómeros de origen renovable como el 2,3-butanodiol o el 1,3-propanodiol o el ácido cítrico.

15 No se menciona ni sugiere en estos documentos presencia alguna de poliácidos de cadena más larga que al menos de C₈.

20 La presente invención trata de poner a punto por un procedimiento específico, nuevas resinas de poliésteres hidroxilados o carboxilados, sin aceite y exentas de todo residuo de ácido graso insaturado, que tengan una durabilidad y resistencia al amarillamiento y un compromiso de dureza/flexibilidad mejorados, teniendo al mismo tiempo una buena resistencia química, particularmente a los disolventes orgánicos y al agua, en lo que concierne al revestimiento obtenido, particularmente para su aplicación sobre chapas metálicas.

25 El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una resina de poliéster lineal o ramificado, que está hidroxilado y/o carboxilado, a base de una composición específica con materias primas renovables y, particularmente, a base de un poliol de fuente biológica específica. Más precisamente, el objeto de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una resina de poliéster hidroxilada o carboxilada, eventualmente hidroxilada y carboxilada, lineal o ramificada, exenta de ácido graso insaturado, comprendiendo dicho procedimiento la reacción entre un componente ácido a) y un componente alcohol b), comprendiendo dicho componente ácido a):

30 a1) al menos un poliácido o anhídrido carboxílico de C₄ a C₆, preferentemente de funcionalidad f_{a1} que va de 2 a 4 y más preferentemente igual a 2,

a2) al menos un poliácido o anhídrido carboxílico de C₈ a C₅₄, preferentemente de funcionalidad f_{a2} que va de 2 a 4 y más preferentemente igual a 2, y

a3) opcionalmente, al menos un monoácido saturado de C₂ a C₂₂, que opcionalmente puede portar un grupo hidroxilo, y

35 comprendiendo dicho componente alcohol b):

b1) al menos un poliol de fuente biológica de funcionalidad f_{b1} de al menos 2, preferentemente 2, que porta una unidad 1,4:3,6-dianhidrohexitol,

y al menos uno de los dos polioles b2) y b3) siguientes:

40 b2) al menos un poliol diferente de b1) de funcionalidad f_{b2} de al menos 2, preferentemente 2, más particularmente de C₃ a C₃₆

b3) al menos un poliol diferente de b1) y de b2) de funcionalidad f_{b3} de al menos 3, preferentemente 3,

teniendo lugar dicha reacción según las etapas sucesivas siguientes:

45 i) reacción del conjunto del componente ácido a) con dicho componente b1) de dicho componente alcohol b) hasta una conversión de al menos 85%, preferentemente de 100% de dicho componente b1), seguida de la

ii) reacción del producto procedente de la etapa i) con el resto de dicho componente alcohol b), que comprende al menos uno de dichos polioles b2) o b3),

teniendo lugar las reacciones de dichas etapas i) e ii) en solución en al menos un disolvente orgánico que pueda formar un azeótropo con el agua.

Según una opción particular, los dos polioles b2) y b3) como se han definido anteriormente están presentes en dicho componente b).

5 Dicho disolvente según este procedimiento permite a la vez el efecto azeotrópico y la eliminación del agua de la reacción, particularmente de dicha etapa i) e igualmente la solubilización de los componentes reactivos, particularmente de la etapa i).

10 Dicho disolvente orgánico se puede seleccionar particularmente entre: las cetonas, particularmente metil-amil-cetona, metil-isobutil-cetona, 2-heptanona, 2-octanona y, más particularmente, metil-amil-cetona, metil-isobutil-cetona o 2-heptanona, los disolventes aromáticos, particularmente xileno o tolueno, los disolventes cicloalifáticos, particularmente ciclohexano o los alcanos de al menos C₇, y preferentemente las cetonas, en particular metil-amil-cetona, metil-isobutil-cetona.

Más particularmente, dicha etapa i) se puede realizar en presencia de un catalizador seleccionado entre:

- derivados de estaño, en particular el oxalato de estaño o el ácido butil estannoico o el óxido de estaño (II)
 - derivados del titanio, particularmente los titanatos de alquilo como el titanato de etilo, el titanato de isopropilo, el titanato de butilo o el titanato de 2-etilhexilo y, más particularmente, el titanato de isopropilo o el titanato de butilo.
- 15

La tasa en peso de dicho catalizador en relación al peso del conjunto de reactivos de la etapa i) (a) + b1)) puede variar particularmente de 0,01 a 0,5% y preferentemente de 0,01 a 0,25%.

La etapa i) de dicho procedimiento se puede realizar a una temperatura que va de 150 a 220°C y preferentemente de 175 a 220°C.

20 En lo referente a la etapa ii), esta se puede realizar a una temperatura que va de 180 a 250°C y preferentemente de 190 a 220°C.

Una resina o un producto de fuente biológica significa que comprende una materia prima de origen no fósil, que es renovable y de origen vegetal o animal.

25 La característica de "fuente biológica" de un producto o resina o de una materia prima utilizada como componente de dicho producto, tal como un poliácido, un poliol o un ácido graso se puede determinar por determinación de la tasa de carbono ¹⁴C, la cual atestigua el origen renovable del carbono de dicho componente como tal o incorporado en un producto final después de la reacción (que no modifica en nada esta tasa). Efectivamente, un componente de fuente biológica es un componente en el cual el carbono proviene del dióxido de carbono (CO₂) fijado por fotosíntesis a partir de la atmósfera terrestre. El contenido fijo específico de carbono ¹⁴C es la firma de un componente de fuente biológica, que se diferencia del correspondiente a un componente de origen fósil. Este contenido se puede determinar según ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) o ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04), particularmente por espectrometría de masa según ASTM D 6866-06.

30

En lo referente a la resina preparada por dicho procedimiento, una fracción en peso de al menos 50%, preferentemente de al menos 75% de dicho poliol b) es de fuente biológica.

35 Más particularmente, dicho componente b1) de fuente biológica se elige entre: la isosorbida (1,4:3,6 dianhídrido-D-sorbitol), la isomanida (1,4:3,6 dianhídrido-D-manitol), la isoidida (1,4:3,6 dianhídrido-L-iditol).

Según una opción más particular, al menos 50%, preferentemente al menos 75% en peso en relación al paso global de dichos componentes a) + b) es de fuente biológica.

Más particularmente aún, los componentes a) y b) son 100% de fuentes biológicas.

40 Según otra opción particular, dicho poliol b2) es de fuente biológica y se selecciona entre el 1,3-propilendiol o el 1,2-propilendiol, el 1,4-butanodiol o los dioles a base (que significa derivados) de ácidos grasos saturados. Tales dioles pueden tener una cadena de C₁₂ a C₃₆.

Aún más particularmente, dicho poliol b3) puede ser de fuente biológica y se puede seleccionar entre el glicerol y sus derivados éter-polioles, tales como los poligliceroles que son derivados oligómeros del glicerol.

45 Dicho poliácido a1) incluye en su cubierta ácidos tales como el ácido aconítico procedente de la caña de azúcar, de C₆ y funcionalidad f_{a1} = 3. El poliácido a1) puede portar también un grupo hidroxilo como el ácido cítrico con f_{a1} = 3 y portar, además, una función hidroxilo o málico con f_{a1} = 2 y portar un hidroxilo o el ácido glutámico con f_{a1} = 2 y portar un grupo amina.

50 En lo referente a dicho poliácido a1) según una elección particular, es un diácido alifático de fuente biológica seleccionado entre: ácido succínico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido itacónico, ácido glutámico, ácido glutámico, ácido fumárico, ácido furano-dicarboxílico, ácido tetrahidrofurano-2,5-dicarboxílico o ácido

tetrahidrofurano-3,5-dicarboxílico, preferentemente ácido succínico, ácido itacónico, ácido glutámico, ácido fumárico, ácido furano-dicarboxílico o ácido tetrahidrofurano-2,5-dicarboxílico o ácido tetrahidrofurano-3,5-dicarboxílico.

En el caso en que la funcionalidad de uno de los componentes citados sea superior a 2, preferentemente la funcionalidad media en número de la mezcla de los componentes a) + b) no pasa de 2. Dicho poliéster es por lo tanto de estructura lineal o ramificada y, por definición, no puede portar una estructura reticulada, la cual por lo tanto está así excluida por definición. El experto en la materia sabe elegir particularmente las proporciones y las funcionalidades de los componentes reactivos, así como las tasas de conversión de las funciones reactivas con el fin de evitar cualquier reticulación o gelificación química del sistema reactivo. Esta cuestión no se puede plantear más que cuando uno de los componentes reactivos a) y b) tiene una funcionalidad media superior a 2 para obtener una estructura ramificada. Es posible controlar la estructura sin ninguna reticulación posible, ajustando las proporciones de los componentes a) y b) de manera que la funcionalidad media en número (por mol de componente reactante) respecto al conjunto de los componentes reactivos (a + b) no pase de 2 o, si pasa de 2, limitando la tasa de conversión, o bien antes del punto de gel (gelificación) predecible, o bien por experimentación, ya sea por cálculo según la relación de Macosko-Miller y/o por adición progresiva del componente menos funcionalizado al componente más funcionalizado bajo una eficaz agitación (mantenida en exceso de funciones reactivas por la adición progresiva del segundo componente reactivo). La relación de Macosko-Miller citada anteriormente es tal como la definida según Macromolecules, vol 9, páginas 199-211 (1976) y se considera como bien conocida por el experto en la materia. Para mayor claridad, recordamos aquí esta relación que vincula la relación crítica r_c de las funciones reactivas de dos componentes reactivos A y B en el punto de gel, $r_c = \text{funciones de A} / \text{funciones de B}$, con la funcionalidad media de A que es f_A , con la de B que es f_B , con la tasa crítica de conversión en el punto de gelificación x_g siguiente:

$$r_c \cdot x_g^2 = 1 / [(f_B - 1) \cdot (f_A - 1)]$$

Dicho poliácido a2) puede ser igualmente de fuente biológica y se puede seleccionar entre: el ácido azeláico (C_9), ácido sebáico (C_{10}), ácido undecanodióico, ácido dodecanodióico o dímeros y trímeros de ácidos grasos respectivamente de C_{36} y C_{54} . La presencia de este ácido a2) y su proporción en relación con a1) son factores importantes para jugar sobre el compromiso dureza/flexibilidad del revestimiento final y ajustar la relación dureza/flexibilidad; el aumento de la tasa de a2) mejora la flexibilidad. Inversamente, la dureza del revestimiento aumenta con la tasa de a1).

Preferentemente, la relación molar a1) / a2) varía de 2 a 8 y más preferentemente de 3 a 7.

En lo referente a dicho monoácido a3), este se puede seleccionar entre: ácido acético, pirúvico, láctico o colofonia (ácido abiético e isómeros de C_{20}) o un ácido graso saturado de C_{12} a C_{22} .

Particularmente, dicho poliol de fuente biológica b1) puede representar al menos 40% mol/mol en relación al componente b).

Según un modo particular y preferido de dicha resina, dicho poliol b1) representa al menos 30% en peso de dicha resina, significando aquí este peso de "dicha resina" "en relación al peso total de los componentes a) y b) utilizados para dicha resina".

Más particularmente, la tasa del poliol b1) en % mol/mol sobre el conjunto del componente alcohol b) varía de 40 a 80 y particularmente de 55 a 65.

La tasa correspondiente al poliol b2) puede variar de 0 a 50 y preferentemente de 25 a 35.

La tasa molar del poliol b3) puede variar de 0 a 20 y preferentemente de 5 a 15. Las tasas del poliol b1), b2) y b3) tales como las indicadas, se seleccionan en los rangos tales como los definidos teniendo en cuenta igualmente que la suma b1) + b2) + b3) es igual a 100%.

Por otra parte, se prefiere que la relación molar entre los poliácidos a1) y a2) varíe de 2 a 8 y particularmente de 3 a 7.

En lo referente a la funcionalidad OH o carboxi, eventualmente OH y carboxi de dicha resina, puede corresponder a un índice de OH y/o de ácido que vaya de 10 a 200 mg KOH/g.

Más particularmente, dicha resina puede tener una funcionalidad de ácido carboxílico (carboxi) correspondiente a un índice de ácido inferior a 20, preferentemente inferior a 10 y más preferentemente, inferior a 5 y particularmente 0 mg de KOH/g, y una funcionalidad OH correspondiente a un índice de OH que va de 10 a 200, preferentemente de 10 a 150, más preferentemente de 10 a 100 mg de KOH/g. El índice de OH se determina según ISO 2554. El índice de ácido se determina según ISO 2114.

Por lo tanto, la resina según la invención puede estar funcionalizada con OH o carboxi u OH y carboxi y, preferentemente en este último caso, con una funcionalidad OH predominante, es decir con más de 90% de grupos funcionales que son OH.

5 En lo referente a la masa molecular media en número Mn de dicha resina, puede variar de 500 a 20.000 y, preferentemente de 750 a 10.000. Esta masa molecular Mn se determina por cálculo a partir del índice de funcionalidad (en mg de KOH/g) y de la funcionalidad media f_r de dicha resina que representa el número medio de funciones OH y/o de ácido carboxílico, calculado a partir del balance de materia (proporciones molares) y de la funcionalidad conocida de los componentes a) y b) utilizados.

10 Durante la primera etapa i), la relación molar de los grupos carboxi (CO₂H) de dicho componente a) en relación a los grupos OH de dicho poliol b1) puede variar de 1,1 a 2,1 y, preferentemente, de 1,2 a 2, más preferentemente de 1,3 a 1,9.

Esta relación CO₂H/OH es importante para una conversión elevada y hasta total de dicho poliol b1), particularmente de la isosorbida.

15 En lo referente a dicha resina hidroxilada y/o carboxilada, esta puede tener un índice de funcionalidad correspondiente (OH o ácido carboxílico) que va de 10 a 200 mg de KOH/g.

La funcionalidad se regula en función de la naturaleza del componente (a) o (b) en exceso global estequiométrico en relación al otro. Cuando estos son los grupos carboxi, que globalmente están significativamente en exceso y sobre el conjunto de los componentes a) + b), la funcionalidad será carboxi. Inversamente, si son los grupos OH los que están así en exceso, la funcionalidad de dicha resina será OH.

20 Entre las ventajas del procedimiento de la presente invención, se puede citar: la conversión casi total del poliol b1) sin coloración de la resina final y con un buen control de la estructura y de la funcionalidad de dicha resina.

Los ejemplos siguientes se presentan como ilustración de la invención y de sus ventajas, y no limitan de ningún modo la amplitud de la invención.

Parte experimental

25 1) Materias primas utilizadas

Tabla 1: materias primas utilizadas

| Nombre comercial | Nombre químico | Suministrador | Función técnica | Naturaleza función y funcionalidad | Componente tipo según la invención |
|---------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Polysorb® P | Isosorbida | Roquette | Diol* | OH/2 | b1) |
| Oleris® Acido sebácico | Ácido sebácico | Arkema | Diácido* | Carboxi/2 | a2) |
| Bio-SA® | Acido succínico | Bio Amber | Diácido* | Carboxi/2 | a1) |
| Glicerina® 4813 | Glicerol | Oleon | Triol* | OH/3 | b3) |
| Fascal® 4100 | Ácido butil estannoico | PMC Organo Metallix | Catalizador | - | catalizador |
| MIBK | Metil isobutil cetona | Arkema | Disolvente azeo | - | Disolvente azeo |
| MPA | Metoxi propil acetato | BASF | Disolvente resina | - | Disolvente resina |

* de fuente biológica

2) Preparación de la resina (método operativo ejemplo 1)

En un reactor de 3 litros, calentado eléctricamente, equipado:

- con una columna de destilación de tipo Vigreux coronada con un separador Dean Stark,
- con una varilla de inmersión para introducir nitrógeno,

5 - con una sonda de temperatura,

se cargan:

- 582 g de isosorbida,
- 246,8 g de ácido sebácico,
- 380,9 g de ácido succínico,

10 - 0,13 g de Fascal® 4100 (ácido butil estannoico)

Bajo caudal de nitrógeno, se calientan hasta 150°C y se introducen 50,62 g de metil isobutil cetona (MIBK) como (disolvente) extractor azeotrópico. A continuación, se calienta hasta 220°C al tiempo que se elimina el agua de la reacción en forma de heteroazeótropo con la MIBK hasta alcanzar un índice de ácido constante de 165 mg de KOH/g, correspondiente a una tasa de conversión de la isosorbida de 99,5%. La duración de esta primera etapa es de 8 h. Se refrigera a 180°C y se introducen en el reactor 55,7 g de glicerol. El medio de reacción se lleva a 220°C siempre bajo nitrógeno, hasta obtener un índice de ácido < 10 mg de KOH/g. El reactor se enfría a 150°C y se añaden 617,57 g de acetato de metoxipropilo (MPA) al mismo tiempo que el disolvente de dilución de la resina. A 90°C el reactor se drena y el extracto seco se ajusta por adición de 68,62 g de MPA.

15

Las características finales del producto son:

20 Coloración: 3 Gardner (método ISO 4630)

Extracto seco: 60% (método ISO 3251)

Viscosidad Brookfield a 25°C (método ISO 3219): 4350 mPa.s

Índice de ácido: 8 mg de KOH/g (método ISO 2114)

Índice OH (funcionalidad esencial) (mg KOH/g): 70 (método ISO 2554)

25 Isosorbida medida por análisis RMN del carbono 13: 0,1% en la resina disuelta, lo que corresponde a una tasa de conversión final de la isosorbida de 99,7%.

Ejemplo 2

Se reproduce el ejemplo 1 reemplazando la MIBK por xileno.

30 El contenido de isosorbida en el producto final es de 1%, lo que corresponde a una tasa de conversión de la isosorbida de 96%.

Ejemplo comparativo 1

Se reproduce el ejemplo 1 cambiando todos los reactivos de una sola vez.

El contenido de isosorbido en el producto final es de 5%, lo que corresponde a una tasa de conversión de la isosorbida de 82%.

35 El procedimiento en 2 etapas según la invención permite convertir casi cuantitativamente la isosorbida con una tasa final de al menos 96%, preferentemente de al menos 99%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una resina de poliéster hidroxilada o carboxilada, eventualmente hidroxilada y carboxilada, lineal o ramificada, exenta de ácido graso insaturado, caracterizándose dicho procedimiento por que comprende la reacción entre un componente ácido a) y un componente alcohol b),
5 comprendiendo dicho componente ácido a):
- a1) al menos un poliácido o anhídrido carboxílico de C_4 a C_6 , preferentemente de funcionalidad f_{a1} que va de 2 a 4 y, más preferentemente, igual a 2,
- a2) al menos un poliácido o anhídrido carboxílico de C_8 a C_{54} , preferentemente de funcionalidad f_{a2} que va de 2 a 4 y, más preferentemente, igual a 2, y
- 10 a3) opcionalmente, al menos un monoácido saturado de C_2 a C_{22} , y
comprendiendo dicho componente alcohol b):
- b1) al menos un poliol de fuente biológica de funcionalidad f_{b1} de al menos 2, preferentemente 2, que porta una unidad 1,4:3,6-dianhidroxitol,
y al menos uno de los dos polioles b2) y b3) siguientes:
- 15 b2) al menos un poliol diferente de b1) de funcionalidad f_{b2} de al menos 2, preferentemente 2, más particularmente de C_3 a C_{36}
- b3) al menos un poliol diferente de b1) y de b2) de funcionalidad f_{b3} de al menos 3, preferentemente 3,
teniendo lugar dicha reacción según las etapas sucesivas siguientes:
- 20 i) reacción del conjunto del compuesto ácido a) con dicho componente b1) de dicho componente alcohol b) y hasta una conversión de al menos 85%, preferentemente de 100% de dicho componente b1), seguida de
- ii) reacción del producto procedente de la etapa i) con el resto de dicho componente alcohol b), que comprende al menos uno de dichos polioles b2) o b3),
teniendo lugar las reacciones de dichas etapas i) e ii) en solución en al menos un disolvente orgánico que pueda formar un azeótropo con el agua.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha etapa i) se realiza en presencia de un catalizador seleccionado entre:
- derivados de estaño, en particular el oxalato de estaño o el ácido butil estannoico o el óxido de estaño (II)
 - derivados del titanio, particularmente los titanatos de alquilo como el titanato de etilo, el titanato de isopropilo, el titanato de butilo o el titanato de 2-etilhexilo y, más particularmente, el titanato de isopropilo o el titanato de butilo.
- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la tasa en peso de dicho catalizador en relación al peso del conjunto de los reactantes de la etapa i) (a) + b1)) varía de 0,01 a 0,5%.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicha etapa i) se realiza a una temperatura de 150 a 220°C.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicha etapa ii) se realiza a una temperatura de 180 a 250°C.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicho disolvente orgánico se selecciona entre: las cetonas, particularmente metil-amil-cetona, metil-isobutil-cetona, 2-heptanona, 2-octanona y, más particularmente, metil-amil-cetona, metil-isobutil-cetona o 2-heptanona, los disolventes aromáticos, particularmente xileno o tolueno, los disolventes cicloalifáticos, particularmente ciclohexano o los alcanos de al menos C_7 y, preferentemente, las cetonas, en particular metil-amil-cetona, metil-isobutil-cetona.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que una fracción en peso de al menos 50%, preferentemente de al menos 75% de dicho poliol b) es de fuente biológica.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que dicho componente b1) se elige entre: la isosorbida (1,4:3,6 dianhidro-D-sorbitol), la isomanida (1,4:3,6 dianhidro-D-manitol), la isoidida (1,4:3,6 dianhidro-L-íditol).
- 45

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que al menos 50%, preferentemente al menos 75% en peso en relación al peso global de dichos componentes a) + b) es de fuente biológica.
- 5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que los componentes a) + b) son al 100% de fuentes biológicas.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicho poliol b2) es de fuente biológica y se selecciona entre: el 1,3-propilendiol o el 1,2-propilendiol o el 1,4-butanodiol o de los dioles a base de ácidos grasos saturados.
- 10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que dicho poliol b3) es de fuente biológica y se selecciona entre el glicerol y sus derivados éter-poliol, tales como los poliglicerol.
- 15 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicho poliácido a1) es un diácido alifático de fuente biológica seleccionado entre: ácido succínico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido itacónico, ácido glutárico, ácido glutámico, ácido fumárico, ácido furano-dicarboxílico, ácido tetrahidrofurano-2,5-dicarboxílico o ácido tetrahidrofurano-3,5-dicarboxílico, preferentemente ácido succínico, ácido itacónico, ácido glutámico, ácido fumárico, ácido furano-dicarboxílico o ácido tetrahidrofurano-2,5-dicarboxílico o ácido tetrahidrofurano-3,5-dicarboxílico.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que dicho poliácido a2) es de fuente biológica y se selecciona entre: el ácido azelaico (C₉), ácido sebáico (C₁₀), ácido undecano-diíico, ácido dodecano-diíico o dímeros y trímeros de ácidos grasos respectivamente de C₃₆ y C₅₄.
- 20 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que dicho monoácido a3) se selecciona entre: ácido acético, pirúvico, láctico o colofonia (ácido abiético e isómeros de C₂₀) o un ácido graso saturado de C₁₂ a C₂₂.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que dicho poliol b1) representa al menos 40% mol/mol en relación al componente b).
- 25 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que durante la primera etapa i), la relación molar de los grupos carboxi de dicho componente a) en relación a los grupos OH de dicho poliol b1) varía de 1,1 a 2,1 y, preferentemente, de 1,2 a 2, más preferentemente de 1,3 a 1,9.