

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 919**

51 Int. Cl.:

C08G 63/16 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2012 PCT/JP2012/054069**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12115084**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2012 E 12749361 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2679615**

54 Título: **Composición de diol y poliéster**

30 Prioridad:

22.02.2011 JP 2011035839

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

29.10.2019

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku
Tokyo, 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**ITO, MASATERU;
MORITA, IZUMI;
KAWAMURA, KENJI;
YAMADA, TETSUYA;
KUMAZAWA, SADANORI y
YAMADA, KATSUSHIGE**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 728 919 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

Composición de diol y poliéster

5 **SECTOR TÉCNICO**

La presente invención se refiere a una composición de diol que comprende un diol como componente principal, en la que dicha composición se utiliza como material de poliéster, y a un poliéster fabricado a partir de la composición de diol.

10 **TÉCNICA ANTERIOR**

El poliéster se ha utilizado en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo fibras, películas y botellas, debido a sus excelentes propiedades. Por ejemplo, el tereftalato de polietileno, que se obtiene mediante policondensación de etilenglicol y ácido tereftálico, se ha utilizado en muchas aplicaciones debido a su excelente resistencia mecánica, propiedades químicas, y similares, y se ha producido en masa en todo el mundo como la fibra sintética más adecuada para la ropa. Por ejemplo, para el tereftalato de politrimetileno que se fabrica a partir de 1,3-propanodiol y ácido tereftálico, su mercado se está expandiendo debido a que se han desarrollado en los últimos años procedimientos de síntesis de 1,3-propanodiol a bajo coste, y se espera que se utilice el tereftalato de politrimetileno para ropa de textura suave al utilizar las propiedades del polímero, tales como una excelente recuperación elástica después de la elongación y un módulo de Young bajo.

En los últimos años, los poliésteres derivados de recursos de la biomasa han acaparado la atención debido a la preocupación sobre el gran incremento del precio y el agotamiento de los recursos petrolíferos. Además del ácido poliláctico obtenido mediante polimerización del ácido láctico obtenido mediante un procedimiento de fermentación, se ha desarrollado el succinato de polibutileno obtenido mediante la síntesis de un monómero a través de la conversión química del ácido succínico obtenido mediante un procedimiento de fermentación y la polimerización del monómero, como un poliéster derivado de recursos de la biomasa (documento de patente 1). Los materiales de poliéster derivados de recursos de biomasa presentan el problema de que pueden contener impurezas derivadas de los recursos de la biomasa y, como un medio para resolver el problema, se han desarrollado procedimientos de eliminación de impurezas derivadas de recursos de la biomasa utilizando una membrana de nanofiltración (documentos de patente 2 y 3).

35 **DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR****DOCUMENTOS DE PATENTE**

Documento de patente 1: Patente japonesa No. 4380654

Documento de patente 2: JP 2007-502325 W

40 Documento de patente 3: JP 2010-150248 A

Documento de patente 4: El documento DE 69225512T2 da a conocer un procedimiento de esterificación directa y policondensación continua para la producción de poliéster que comprende unidades de tereftalato de etileno como unidades de repetición principales, estando dicho poliéster sustancialmente mejorado, en particular, con respecto a sus propiedades electroconductoras.

45 **CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCIÓN****PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCIÓN**

50 El poliéster se forma en diversos artículos moldeados mediante moldeo y se sabe que la degradación del poliéster se produce durante su moldeo en estado fundido, en la que dicha degradación se expresa, en general, como un índice de pérdida térmica de peso. Un índice de pérdida térmica de peso elevado puede provocar el deterioro de las propiedades mecánicas de la resina o puede reducir la estabilidad en el moldeo.

55 El tereftalato de polietileno, el tereftalato de politrimetileno y el tereftalato de polibutileno, que tienen un esqueleto aromático, se han desarrollado como un poliéster que tiene un índice de pérdida de peso térmica bajo y reduciendo adicionalmente el índice de pérdida térmica de peso de estos poliésteres, se mejora adicionalmente sus propiedades físicas y, además, permite el moldeo a alta velocidad y a alta temperatura.

60 De este modo, un objetivo de la presente invención es descubrir un procedimiento para producir un poliéster que tenga un índice de pérdida térmica de peso inferior y propiedades mecánicas y estabilidad en el moldeo más excelentes que las de los poliésteres convencionales.

65 **MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS**

Para resolver los problemas descritos anteriormente, los inventores de la presente invención han estudiado

exhaustivamente para centrarse en un componente de diol, un constituyente del poliéster. Los inventores de la presente invención han descubierto que el control de la conductividad eléctrica de una composición de diol utilizada como material de poliéster reduce el índice de pérdida térmica de peso de un poliéster y proporciona un poliéster con propiedades mecánicas y capacidad de procesamiento de moldeo excelentes, completando así la presente invención.

De este modo, la presente invención está constituida por los puntos (1) a (7) a continuación.

(1) Una composición de diol que comprende un diol como componente principal y que tiene una conductividad eléctrica de 0,6 a 30 mS/m.

(2) La composición de diol, según el punto (1), que tiene un pH en el intervalo de 5 a 7,5.

(3) La composición de diol, según el punto (1) o (2), que comprende un diol derivado de recursos de la biomasa.

(4) La composición de diol, según cualquiera de los puntos (1) a (3), que comprende un diol alifático lineal como componente principal.

(5) La composición de diol, según cualquiera de los puntos (1) a (4), en la que el diol alifático lineal es etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol.

(6) Un poliéster fabricado a partir de la composición de diol, según cualquiera de los puntos (1) a (5), y un ácido dicarboxílico.

(7) Un artículo moldeado producido mediante moldeo del poliéster, según el punto (6).

EFFECTOS DE LA INVENCION

La presente invención da a conocer un poliéster que tiene un índice de pérdida térmica de peso reducido y, además, un tono de color excelente, manteniendo el rendimiento de los poliésteres convencionales. Además, el poliéster obtenido mediante la presente invención tiene propiedades mecánicas y de estabilidad en el moldeo excelentes y, además, permite el moldeo a alta velocidad utilizando un moldeo en estado fundido a alta temperatura, y, en consecuencia, las propiedades físicas de un artículo moldeado y la productividad mejorarán en comparación con poliésteres convencionales.

MODO ÓPTIMO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

La composición de diol de la presente invención se caracteriza por que comprende un diol como componente principal y, además, una sustancia que contribuye a la conductividad eléctrica como componente menor (en lo sucesivo denominada "sustancia componente menor"). Diol es un término general para compuestos que tienen dos grupos hidroxilo y se sabe que son utilizados con ácido dicarboxílico como material de poliéster. Se sabe que el diol en sí no tiene conductividad eléctrica. Entre los ejemplos específicos de dioles se incluyen dioles alifáticos lineales, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, dietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol; dioles alifáticos ramificados, tales como 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol y 2,2-dietil-1,3-propanodiol; dioles alifáticos cíclicos, tales como 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclobutanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, bisfenol A hidrogenado, isosorbida, isomanida e isoidida; y, además, dioles aromáticos, tales como hidroquinona, resorcina, dihidroxibifenilo, naftalenodiol, dihidroxibenceno e dihidroxitolueno. La composición de diol de la presente invención puede contener, como mínimo, uno de estos dioles y dos o más dioles. El contenido de diol en la composición de diol es, de manera preferente, del 95% en peso o más y, de manera más preferente, del 99% en peso o más.

Entre los ejemplos de sustancias componentes menores contenidas en la composición de diol se incluyen ácidos orgánicos, aminoácidos, aminas y amoniaco, dióxido de carbono, y similares. Entre los ejemplos específicos de ácidos orgánicos se incluyen ácido oxálico, ácido acético, ácido láctico, ácido fórmico, ácido pirúvico, ácido propiónico, ácido malónico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido málico, ácido *n*-butírico, ácido isobutírico, ácido hidroxibutírico, ácido α -cetoglutarico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido glioxílico, ácido citracónico, ácido piroglutarico y ácido ascórbico, que se pueden utilizar solos o combinados. Hasta ahora, se ha supuesto que estas sustancias componentes menores son una sustancia que provoca la coloración del poliéster y, hasta la fecha, se ha evitado que la composición de diol para el material de poliéster contenga estas sustancias componentes menores. Sin embargo, la presente invención se caracteriza por contener positivamente estas sustancias componentes menores para controlar la conductividad eléctrica de una composición de diol y la utilización de la composición de diol como material de poliéster para reducir de este modo el índice de pérdida térmica de peso de un poliéster.

De manera específica, la composición de diol de la presente invención se caracteriza por tener una conductividad eléctrica de 0,6 a 30 mS/m debido a que contiene sustancias componentes menores. La conductividad eléctrica de la composición de diol es un valor que indica el índice de conductividad eléctrica medido cuando un electrodo negro de platino se sumerge en una solución acuosa de composición de diol a 23°C con una concentración de composición de diol del 16,67% en peso, y la conductividad eléctrica puede medirse utilizando una célula de conductividad eléctrica en un aparato para la determinación de la calidad del agua. La conductividad eléctrica de la composición de

diol se correlaciona con el contenido de las sustancias componentes menores en la composición de diol y, por lo tanto, la conductividad eléctrica de la composición de diol se puede controlar mediante el control del contenido de las sustancias componentes menores. Cuando la conductividad eléctrica de la composición de diol está dentro de este intervalo, el índice de pérdida térmica de peso de un poliéster fabricado a partir de la composición de diol disminuye. Sin embargo, una conductividad eléctrica de menos de 0,6 mS/m no es preferente, ya que aumenta el índice de pérdida térmica de peso del poliéster, y una conductividad eléctrica de más de 30 mS/m no es preferente, ya que inhibe la polimerización de poliéster y reduce el peso molecular, el punto de fusión y el rendimiento del poliéster. Desde el punto de vista de la prevención de la coloración del poliéster debido a las sustancias componentes menores, el límite superior de la conductividad eléctrica de la composición de diol es, de manera preferente, no superior a 10 mS/m y, de manera más preferente, no superior a 3 mS/m.

La composición de diol de la presente invención tiene, de manera preferente, un pH en el intervalo de 5 a 7,5. El pH de la composición de diol es un pH de una solución acuosa de la composición de diol a 23°C con una concentración de composición de diol del 16,67% en peso. Cuando el pH es menor que 5, se puede provocar la generación de subproducto y la disminución del rendimiento en la polimerización del poliéster. Cuando el pH es mayor que 7,5, pasará lo mismo que en el caso de un pH inferior a 5, y cuando, además, está presente un compuesto de amina en una cantidad en exceso, se puede provocar la coloración del poliéster y mal olor. El pH está, de manera más preferente, en el intervalo de 6 a 7. El pH de la composición de diol puede controlarse mediante la adición apropiada de ácido o álcali dentro del intervalo de conductividad eléctrica de 0,6 a 30 mS.

Cuando el diol contenido en la composición de diol es un diol purificado obtenido mediante una combinación de reacciones catalíticas químicas orgánicas conocidas de acetileno, anhídrido maleico u óxido de propileno fabricado a partir de petróleo (en lo sucesivo denominado diol derivado del petróleo), las sustancias componentes menores mencionadas anteriormente no están contenidas como impurezas, o lo están de forma infinitesimal si están contenidas, y, de este modo, la conductividad eléctrica de la composición de diol se puede controlar para que esté en un intervalo deseado mediante la adición apropiada de las sustancias componentes menores al diol purificado.

Cuando el diol contenido en la composición de diol es un diol fabricado a partir de recursos de la biomasa (en lo sucesivo denominado diol derivado de recursos de la biomasa), las sustancias componentes menores derivadas de la biomasa pueden estar contenidas como impurezas durante el procedimiento para producir un diol y, de este modo, la cantidad de las sustancias componentes menores contenidas en la composición de diol se puede controlar mediante el control del procedimiento de purificación del diol, mediante el cual, a su vez, se puede controlar la conductividad eléctrica de la composición de diol.

Entre los ejemplos específicos de los recursos de la biomasa se incluyen monosacáridos, tales como hexosas, tales como glucosa, manosa, galactosa, fructosa, sorbosa y tagatosa, y pentosas, tales como arabinosa, xilosa, ribosa, xilulosa y ribulosa; disacáridos/polisacáridos, tales como pentosano, sacarosa, almidón y celulosa; ácidos grasos, tales como ácido butírico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido monocutínico, ácido araquídico, ácido eicosenoico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúxico, ácido docosapentaenoico, ácido docosahexaenoico, ácido lignocérico y ácido ceracoreico; y polialcoholes, tales como glicerina, manitol, xilitol y ribitol.

El diol derivado de los recursos de la biomasa puede obtenerse a partir de recursos de la biomasa a través de una combinación de reacciones catalíticas químicas orgánicas conocidas, puede obtenerse mediante la conversión de un producto intermedio, tal como ácido dicarboxílico, anhídrido de ácido dicarboxílico o éter cíclico obtenidos mediante el cultivo de microorganismos que son capaces de asimilar los recursos de la biomasa en un diol mediante reacción química, o puede obtenerse directamente mediante el cultivo de microorganismos que son capaces de asimilar los recursos de la biomasa.

Para un procedimiento de obtención de un diol a partir de recursos de la biomasa a través de una combinación de reacciones catalíticas químicas orgánicas conocidas, por ejemplo, cuando se utiliza pentosa como recurso de la biomasa, un diol, tal como butanodiol, se puede obtener fácilmente a través de una combinación de una reacción de deshidratación conocida y una reacción catalítica.

Uno de los procedimientos conocidos de conversión de un producto intermedio derivado de recursos de la biomasa en un diol mediante reacción química es hidrogenar ácido dicarboxílico obtenido mediante un cultivo microbiano conocido con un catalizador de reducción para obtener un diol. En el caso de 1,4-butanodiol, entre los ejemplos del procedimiento se incluyen la conversión, por ejemplo, de ácido succínico, anhídrido succínico, éster de ácido succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, éster de ácido maleico, tetrahidrofurano o γ -butirolactona, obtenidos mediante un cultivo microbiano conocido en 1,4-butanodiol mediante síntesis química, y es eficaz y preferente la obtención de 1,4-butanodiol mediante la hidrogenación de ácido succínico con un catalizador de reducción.

Entre los ejemplos de procedimientos conocidos de obtención de un diol directamente mediante fermentación de microorganismos que son capaces de asimilar los recursos de la biomasa se incluyen el procedimiento de producción de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol descritos en el documento WO2007/097260, el procedimiento de

producción de 1,2-propanodiol descrito en el documento WO2005/073364 y el procedimiento de producción de etilenglicol descrito en la patente japonesa No. 4380654. Además, está totalmente anticipado que con el reciente desarrollo de la ingeniería metabólica microbiana y la ingeniería genética, en el futuro se desarrollarán procedimientos para la obtención de diversos dioles directamente mediante el cultivo de microorganismos.

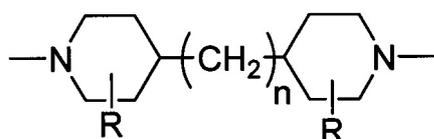
Entre los dioles derivados de recursos de la biomasa se encuentran, en vista del nivel tecnológico conocido de la producción de diol, dioles alifáticos lineales, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, dietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol, y son más preferentes etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol y 2,3-butanodiol.

Para preparar la composición de diol de la presente invención a partir de un diol derivado del petróleo, pueden añadirse de manera apropiada sustancias componentes menores al diol derivado del petróleo debido a que las sustancias componentes menores no están contenidas en el diol derivado del petróleo, tal como se ha mencionado anteriormente.

En el procedimiento de preparación de la composición de diol de la presente invención a partir de un diol derivado de recursos de la biomasa, en los casos en que el diol se obtiene mediante reacción química de un producto intermedio derivado de recursos de la biomasa, las sustancias componentes menores derivadas de recursos de la biomasa a veces se pueden eliminar durante la etapa de purificación del producto intermedio, en cuyo caso las sustancias componentes menores pueden añadirse según sea apropiado. En los casos en que el diol se obtiene directamente mediante el cultivo de microorganismos que son capaces de asimilar los recursos de la biomasa, la purificación de una solución de cultivo que contiene diol permite controlar el contenido de sustancias componentes menores derivadas de recursos de la biomasa y controlar la conductividad eléctrica de la composición de diol. Tal como se ha mencionado anteriormente, se ha asumido que las sustancias componentes menores que pueden estar contenidas en un diol derivado de recursos de la biomasa provocan la degradación del tono de color del poliéster, y un objetivo de la técnica anterior ha sido eliminar el máximo posible las sustancias componentes menores derivadas de recursos de la biomasa mediante una elevada purificación de una solución que contiene diol derivado de recursos de la biomasa. Por lo tanto, nunca se ha descrito una idea tecnológica de que la purificación se lleva a cabo intencionadamente, de manera que permanecen las sustancias componentes menores derivadas de recursos de la biomasa para así controlar la conductividad eléctrica de una composición de diol. Por ejemplo, el documento JP 2007-502325 W da a conocer un procedimiento para una purificación elevada de diol utilizando purificación con membrana de nanofiltración, pero la conductividad eléctrica de una composición de diol obtenida mediante este procedimiento se estima que es inferior a 0,6 mS/m (véase el documento JP 2007-502325 W, el párrafo [0130]). Además, el documento JP 2010-150248 A da a conocer un procedimiento de purificación de una solución que contiene diol, pero se ha demostrado que la conductividad eléctrica de una composición de diol obtenida mediante este procedimiento es superior a 30 mS/m a partir de los resultados experimentales de los inventores de la presente invención (véanse los ejemplos). De este modo, los inventores de la presente invención han estudiado exhaustivamente un procedimiento de purificación para la preparación de la composición de diol de la presente invención a partir de un diol derivado de recursos de la biomasa para descubrir que se puede conseguir una conductividad eléctrica deseada mediante la mejora del procedimiento de purificación dado a conocer en el documento JP 2010-150248 A y la incorporación de una etapa de electrodiálisis (etapa B) entre una etapa de purificación con membrana de nanofiltración (etapa A) y una etapa de destilación (etapa C) (véanse los ejemplos).

A continuación, como ejemplo de procedimientos para producir la composición de diol de la presente invención, se describirá con detalle un procedimiento en el que se combinan las etapas A a C, en el que dicho procedimiento es un procedimiento mejorado del procedimiento de purificación de diol descrito en el documento JP 2010-150248 A mencionado anteriormente.

La etapa de purificación con membrana de nanofiltración (etapa A) puede realizarse según el procedimiento descrito en el documento JP 2010-150248 A. La membrana de nanofiltración utilizada es, de manera preferente, una membrana de nanofiltración que contiene poliamida como capa funcional y, de manera más preferente, una membrana de nanofiltración que contiene poliamida de piperazina con puente como componente principal y poliamida que contiene un componente representado por la fórmula 1 a continuación como capa funcional.



Fórmula 1

(en la que R representa -H o -CH₃, y n representa un número entero de 0 a 3).

La solución que contiene diol obtenida en la etapa A, de manera preferente, se concentra porque si la concentración

de diol es baja, se requiere una gran energía en la etapa C posterior para eliminar el agua que tiene un punto de ebullición más bajo que el del diol. Un procedimiento habitual de concentrar una solución permeada con una membrana de nanofiltración es un procedimiento que utiliza un concentrador, tal como un evaporador, en el que dicho procedimiento es aplicable en la presente invención, pero la energía y el tiempo requeridos para la concentración son enormes debido a que la capacidad calorífica del agua es mucho mayor que la de los disolventes orgánicos. La concentración utilizando una membrana de ósmosis inversa es superior a la concentración utilizando un evaporador en términos de reducción de energía/coste y se utiliza de manera preferente. La etapa de concentración de una solución que contiene diol utilizando una membrana de ósmosis inversa se puede realizar según el procedimiento descrito en el documento JP 2010-150243 A.

A partir de la solución que contenía diol obtenida en la etapa A, las sustancias componentes menores que permanecían después de la etapa de purificación con membrana de nanofiltración se pueden eliminar adicionalmente mediante la etapa de electrodiálisis (etapa B). La electrodiálisis es un procedimiento de eliminación de sustancias iónicas a partir de una solución que contiene diol a través de membranas de intercambio catiónico y membranas de intercambio aniónico. Hay membranas de intercambio iónico con un peso molecular de corte, por ejemplo, de 100, 300 o 500, que se pueden seleccionar de manera apropiada.

La etapa de destilación (etapa c) se puede realizar, según el procedimiento descrito en el documento JP 2010-150248 A.

Además, para controlar la conductividad eléctrica mediante la purificación de una solución de cultivo que contiene diol, se pueden utilizar absorbentes. El carbón activado, la zeolita, resinas sintéticas, y similares, se conocen como absorbente. Cuando se extraen componentes hidrófobos, el carbón activado es preferente, y cuando se extraen componentes hidrófilos, se utilizan, de manera preferente, zeolita hidrofílica o resina sintética.

Además, la solución que contiene diol se puede cristalizar. La cristalización es un procedimiento en el que una composición de diol altamente concentrada se enfría hasta su punto de fusión o inferior y los productos cristalizados se separan de las impurezas mediante filtración. La cristalización es preferente debido a la alta selectividad de compuestos similares y un efecto de purificación elevado. Sin embargo, dado que se requiere mucha energía para la refrigeración y puede ser difícil separar compuestos viscosos mediante filtración, se utiliza, de manera preferente, la cristalización para las composiciones de diol de alto valor.

El ácido dicarboxílico, que se utiliza como material de poliéster junto con la composición de diol de la presente invención, se puede sintetizar mediante un procedimiento petroquímico (procedimiento de síntesis orgánica), puede producirse a partir de microorganismos mediante un procedimiento de fermentación o puede producirse mediante una combinación de un procedimiento petroquímico y un procedimiento de fermentación.

Entre los ejemplos específicos de ácidos dicarboxílicos se incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos y ácidos dicarboxílicos alicíclicos. Entre los ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos se incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido ftálico, ácido difenildicarboxílico, ácido difenil éter dicarboxílico, ácido difenoxietano dicarboxílico y ácido 5-sodio sulfoisoftálico; entre los ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos se incluyen ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido dímero, ácido maleico y ácido fumárico; y entre los ejemplos de ácidos dicarboxílicos alicíclicos se incluyen ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido decalindicarboxílico. Además, el ácido dicarboxílico puede ser un ácido dicarboxílico obtenido a partir de biomasa mediante un procedimiento de fermentación. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen ácido succínico obtenido mediante el crecimiento de bacterias recombinantes de *Brevibacterium flavum*, una bacteria corineforme aeróbica, y, a continuación, dejar que la bacteria actúe sobre una materia prima orgánica en condiciones anaerobias en una solución que contiene dióxido de carbono (JP 11-196888 A). Además, el ácido dicarboxílico puede ser un ácido dicarboxílico obtenido mediante la combinación de reacción química y reacción enzimática utilizando biomasa o productos de fermentación de microorganismos como precursor. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen ácido oxálico obtenido mediante la reacción enzimática de la oxamida (JP 05-38291 A), ácido adípico obtenido mediante reacción de hidrogenación de ácido mucónico utilizando *E. coli* recombinante (Journal of American Chemical Society No. 116 (1994) 399-400), y ácido sebáico obtenido a partir de aceite de ricino. De manera preferente, se puede utilizar cualquiera de estos ácidos dicarboxílicos; los ácidos dicarboxílicos aromáticos son preferentes y el ácido tereftálico es más preferente.

Para un procedimiento de producción de un poliéster fabricado a partir de la composición de diol de la presente invención y un ácido dicarboxílico, se puede utilizar un procedimiento conocido como tal. Por ejemplo, el poliéster se puede producir mediante la realización de una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación de una composición de diol con un ácido dicarboxílico o con un componente de ácido dicarboxílico que comprende un derivado formador de éster del mismo, y una reacción de policondensación posterior. Se puede utilizar cualquier reacción, tal como una reacción en solución utilizando un disolvente, y una reacción de fusión, en la que se realiza una fusión por calor, pero es preferente la reacción de fusión porque se puede obtener de manera eficaz un poliéster de buena calidad. El catalizador y el disolvente utilizados en la reacción se pueden optimizar según la composición de diol y el componente de ácido dicarboxílico. De manera específica, los procedimientos de transesterificación y los procedimientos de polimerización directa son conocidos como procedimientos para producir un poliéster. Por

ejemplo, se pueden utilizar un procedimiento de transesterificación utilizando un éster de dialquilo de un ácido dicarboxílico aromático y la composición de diol en la presente invención, un procedimiento en el que se lleva a cabo una reacción de policondensación después de la síntesis de un éster de un ácido dicarboxílico aromático y la composición de diol en la presente invención o una reacción de polimerización directa de un ácido dicarboxílico alifático con la composición de diol en la presente invención. En la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación y la reacción de policondensación posterior, se puede utilizar un procedimiento por lotes o un procedimiento continuo. En cada reacción, se puede utilizar cualquier recipiente de reacción, tal como recipientes de reacción de tipo de recipiente de agitación, recipientes de reacción de tipo mezclador, recipientes de reacción de tipo torre, recipientes de reacción de tipo extrusora, y similares. Estos recipientes de reacción pueden utilizarse en combinación de dos o más de los mismos.

En la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación y la reacción de policondensación posterior, se pueden utilizar catalizadores para inducir la reacción. Como compuesto que actúa como catalizador, de manera específica, son preferentes los compuestos de titanio, compuestos de estaño, compuestos de aluminio, compuestos de calcio, compuestos de litio, compuestos de magnesio, compuestos de cobalto, compuestos de manganeso, compuestos de antimonio, compuestos de germanio, compuestos de cinc y similares, porque son altamente reactivos y pueden aumentar la velocidad de reacción y el rendimiento del poliéster resultante. Entre los ejemplos de catalizadores de transesterificación se incluyen acetatos de metales alcalinos y entre los ejemplos de catalizadores de polimerización se incluyen óxido de germanio, óxido de antimonio con poca contaminación, por ejemplo, por bismuto, adicionalmente, compuestos de metales de transición, tales como cobalto, y titanato alcóxido. Entre éstos, son preferentes los compuestos de titanio, compuestos de estaño, compuestos de aluminio, compuestos de antimonio y compuestos de germanio, porque el tiempo de reacción se puede reducir para lograr una producción eficaz; los compuestos de titanio y/o los compuestos de estaño son los más preferentes porque las propiedades de cristalización se controlan fácilmente y se puede obtener un poliéster que tiene excelentes cualidades, tales como la estabilidad térmica, la resistencia a la hidrólisis y la conductividad térmica; y los compuestos de titanio son aún más preferentes porque son ecológicos. Entre los ejemplos de compuestos de titanio se incluyen ésteres de ácido titánico, tales como éster tetra-*n*-propílico, éster tetra-*n*-butílico, éster tetraisopropílico, éster tetraisobutílico, éster tetra-*tert*-butílico, éster ciclohexílico, éster fenílico, éster bencílico, éster toílico y ésteres mixtos de los mismos. Sobre todo, el titanato de tetrapropilo, el titanato de tetrabutilo y el titanato de tetraisopropilo son preferentes porque la resina de poliéster se puede producir de manera eficaz y, en particular, se utilizan, de manera preferente, titanato de tetra-*n*-butilo y similares. Entre los ejemplos de compuestos de estaño se incluyen óxido de monobutilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de metilfenilestaño, óxido de tetraetilestaño, óxido de hexaetildiestaño, óxido de ciclohexahexildiastaño, óxido de didodecilestaño, hidróxido de trietilestaño, hidróxido de trifenilestaño, acetato de triisobutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de difenilestaño, tricloruro de monobutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, cloruro de tributilestaño, sulfuro de dibutilestaño, óxido de butilhidroxiestaño, ácido metilestannoico, ácido etilestannoico y ácido butilestannoico, entre los cuales, en particular, se utilizan, de manera preferente, los compuestos de monoalquilestaño, porque los poliésteres se pueden producir de manera eficaz. Dichos compuestos que actúan como catalizador se pueden utilizar solos o combinados en la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación y la reacción de policondensación posterior. Para el momento de la adición, se puede utilizar cualquier procedimiento, tal como la adición inmediatamente después de la adición de las materias primas, la adición junto con materias primas o la adición durante la reacción. La cantidad de los compuestos que actúan como catalizador se encuentra, en el caso de los compuestos de titanio, de manera preferente, en el intervalo de 0,01 a 0,3 partes en peso basado en 100 partes en peso del poliéster producido. En términos de estabilidad térmica, el tono y la reactividad del polímero, de manera más preferente, se encuentra en el intervalo de 0,02 a 0,2 partes en peso y, de manera aún más preferente, se encuentra en el intervalo de 0,03 a 0,15 partes en peso.

En la producción del poliéster de la presente invención, se pueden añadir aditivos habituales, por ejemplo, uno o más de los absorbentes de UV, estabilizantes térmicos, lubricantes, agentes de liberación, agentes colorantes, que incluyen tintes y pigmentos, y similares, a efectos de mejorar la resistencia al calor, el tono, la resistencia a la intemperie, la durabilidad, o similares, siempre que el objetivo de la presente invención no se vea afectado.

El poliéster de la presente invención es un poliéster obtenido utilizando la composición de diol y el ácido dicarboxílico descrito anteriormente como materia prima, en el que el ejemplo específico del mismo incluye los siguientes poliésteres.

Entre los ejemplos de poliésteres fabricados a partir de una composición de diol que comprende etilenglicol como componente principal se incluyen el poliéster de la composición de diol y ácido succínico (succinato de polietileno), el poliéster de la composición de diol y ácido adípico (adipato de polietileno), el poliéster de la composición de diol y ácido succínico y ácido adípico, el poliéster de la composición de diol y ácido oxálico, el poliéster de la composición de diol y ácido sebácico, el poliéster de la composición de diol y ácido tereftálico (tereftalato de polietileno), y el poliéster de la composición de diol y ácido naftaleno dicarboxílico (naftalato de polietileno).

Entre los ejemplos de poliésteres fabricados a partir de una composición de diol que comprende 1,3-propanodiol como componente principal se incluyen el poliéster de la composición de diol y ácido succínico, el poliéster de la composición de diol y ácido adípico (adipato de politrimetileno), el poliéster de la composición de diol y ácido

succínico y ácido adípico, el poliéster de la composición de diol y ácido oxálico, el poliéster de la composición de diol y ácido sebácico (sebacato de politrimetileno) y el poliéster de la composición de diol y ácido tereftálico (tereftalato de politrimetileno).

5 Entre los ejemplos de poliésteres fabricados a partir de una composición de diol que comprende 1,2-propanodiol como componente principal se incluyen el poliéster de la composición de diol y ácido succínico, el poliéster de la composición de diol y ácido adípico, el poliéster de la composición de diol y ácido succínico y ácido adípico, el poliéster de la composición de diol y ácido oxálico, el poliéster de la composición de diol y ácido sebácico, y el poliéster de la composición de diol y ácido tereftálico.

10 Entre los ejemplos de poliésteres fabricados a partir de una composición de diol que comprenden 1,3-butanodiol como componente principal se incluyen el poliéster de la composición de diol y ácido succínico, el poliéster de la composición de diol y ácido adípico, el poliéster de la composición de diol y ácido succínico y ácido adípico, el poliéster de la composición de diol y ácido oxálico, el poliéster de la composición de diol y ácido sebácico, y el poliéster de la composición de diol y ácido tereftálico.

15 Entre los ejemplos de poliésteres fabricados a partir de una composición de diol que comprenden 1,4-butanodiol como componente principal se incluyen el poliéster de la composición de diol y ácido succínico (succinato de polibutileno), el poliéster de la composición de diol y ácido adípico, el poliéster de la composición de diol y ácido succínico y ácido adípico (succinato adipato de polibutileno), el poliéster de la composición de diol y ácido oxálico, el poliéster de la composición de diol y ácido sebácico, el poliéster de la composición de diol y ácido tereftálico (tereftalato de polibutileno), el poliéster de la composición de diol y ácido succínico y ácido tereftálico (succinato tereftalato de polibutileno), y el poliéster de la composición de diol y ácido naftaleno dicarboxílico (naftalato de polibutileno).

20 Entre los ejemplos de poliésteres fabricados a partir de una composición de diol que comprenden 2,3-butanodiol como componente principal se incluyen el poliéster de la composición de diol y ácido succínico, el poliéster de la composición de diol y ácido adípico, el poliéster de la composición de diol y ácido succínico y ácido adípico, el poliéster de la composición de diol y ácido oxálico, el poliéster de la composición de diol y ácido sebácico, y el poliéster de la composición de diol y ácido tereftálico.

25 Además, los copoliésteres obtenidos mediante la adición de un componente de copolímero como tercer componente a la composición de diol de la presente invención y el ácido dicarboxílico descrito anteriormente también se incluyen en el poliéster de la presente invención. Entre los ejemplos específicos de componentes de copolímero se incluyen, como mínimo, un compuesto polifuncional seleccionado del grupo que consiste en ácidos hidroxycarboxílicos bifuncionales, alcoholes polihídricos trifuncionales o con más funcionalidades (para formar una estructura reticulada), ácidos policarboxílicos trifuncionales o con más funcionalidades y/o anhídridos de los mismos y ácidos hidroxycarboxílicos trifuncionales o más funcionalidades. Entre estos componentes de copolímero, en particular, se utilizan de manera adecuada ácidos hidroxycarboxílicos bifuncionales y/o trifuncionales o con más funcionalidades porque hay una tendencia a que un copoliéster altamente polimerizado pueda producirse fácilmente. Sobre todo, la utilización de un ácido hidroxycarboxílico trifuncional o con más funcionalidades es el procedimiento más preferente, porque, incluso si se utiliza en cantidades muy pequeñas, puede producirse un poliéster altamente polimerizado sin utilizar un extensor de cadena mencionado a continuación. Entre los ejemplos específicos de copoliésteres se incluyen poliésteres que comprenden ácido láctico como tercer componente (por ejemplo, succinato lactato de polibutileno) y poliésteres que comprenden bisfenol A como tercer componente (por ejemplo, succinato carbonato de polibutileno).

30 Una de las características de los valores de las propiedades físicas del poliéster de la presente invención es que mediante la utilización de una composición de diol que tiene una conductividad eléctrica de 0,6 a 30 mS/m como materia prima, se reduce el índice de pérdida térmica de peso en comparación con poliésteres fabricados a partir de dioles conocidos. El índice de pérdida térmica de peso es un valor del índice de pérdida de peso calculado cuando una muestra de poliéster se ha mantenido durante un tiempo determinado en el punto de fusión del poliéster o cerca del mismo. Por ejemplo, es un valor calculado a partir de un peso después de 10 minutos después del calentamiento hasta la temperatura de medición (W1), de manera que no hay influencia del agua/disolvente contenido en el poliéster, y un peso después de 30 minutos después del calentamiento (W2) utilizando la ecuación 1 siguiente.

$$\text{Índice de pérdida térmica de peso (\%)} = \{(W1 - W2)/W1\} \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

35 El índice de pérdida térmica de peso preferente del poliéster de la presente invención calculado mediante la ecuación 1 puede variar en función del tipo de poliéster, pero, en general, es, de manera preferente, del 0,3% o inferior, de manera más preferente, del 0,2% o inferior, y, de manera aún más preferente, del 0,1% o inferior. Incluso, si un poliéster tiene un índice de pérdida térmica de peso ligeramente superior al 0,3%, el poliéster está a un nivel utilizable como plásticos básicos (commodity[™]). Sin embargo, dado que el poliéster se forma en condiciones de fusión, cuando el índice de pérdida térmica de peso del poliéster es del 0,3% o inferior, se puede obtener un artículo moldeado de poliéster de alta calidad que tiene unas propiedades mecánicas y de estabilidad en el moldeo excelentes, y, además, se puede realizar un moldeo a alta velocidad porque el poliéster soporta el moldeo

en estado fundido a alta temperatura. Dentro del intervalo del 0,3% o inferior, cuanto menor es el índice de pérdida térmica de peso del poliéster, mayor es la calidad del artículo moldeado con poliéster resultante.

Además, cuando la conductividad eléctrica de una composición de diol, un material de poliéster, es de 0,6 a 30 mS/m, se proporciona un poliéster con también un excelente tono de color. El tono de color se determina con el índice de amarilleamiento (valor YI) y el límite superior del índice de amarilleamiento (valor YI) del poliéster de la presente invención es, de manera preferente, no superior a 30, de manera más preferente, no superior a 20 y, de manera aún más preferente, no superior a 10. Incluso, si un poliéster tiene un valor de YI superior a 30, el poliéster es lo suficientemente utilizable como plástico básico debido a que la influencia en las propiedades mecánicas del poliéster es leve. Sin embargo, un YI no superior a 30 proporciona un artículo moldeado de poliéster de mayor calidad con un tono de color excelente. En el presente documento, el valor YI es un valor calculado mediante el procedimiento según la norma JIS K7105.

El poliéster de la presente invención se puede mezclar con resinas termoplásticas básicas, según sea apropiado, para utilizar la composición de resina resultante para diversas aplicaciones. Entre los ejemplos de resinas termoplásticas básicas se incluyen resinas de poliolefina, tales como polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo y copolímero de etileno- α -olefina; resinas que contienen halógeno, tales como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, poliolefinas cloradas y fluoruro de polivinilideno; resinas de estireno, tales como poliestireno y copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno; resinas de poliéster, tales como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno; elastómeros, tales como poliisopreno, polibutadieno, caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno, caucho de copolímero de estireno-butadieno y caucho de copolímero de estireno-isopreno; resinas de poliamida, tales como nylon 6,6 y nylon 6; adicionalmente, acetato de polivinilo; resinas de metacrilato; resinas de policarbonato; poliacetato; óxido de polifenileno; y poliuretano. Se pueden utilizar varios compatibilizantes combinados para controlar las diversas propiedades.

Además, el poliéster de la presente invención se puede mezclar con diversos aditivos de forma convencional conocidos para utilizar la composición resultante para diversas aplicaciones. Entre los ejemplos de aditivos se incluyen aditivos para resina, tales como agentes de nucleación de cristales, antioxidantes, agentes antibloqueo, absorbentes de UV, estabilizantes de la luz, plastificantes, estabilizantes térmicos, agentes colorantes, retardantes de llama, agentes de desmoldeo, agentes antiestáticos, agentes antiempañamiento, agentes de mejora de la humectabilidad de superficies, agentes comburentes, pigmentos, lubricantes, agentes dispersantes y diversos agentes tensoactivos.

Además, el poliéster de la presente invención se puede mezclar con diversos materiales de carga de forma convencional conocidos para utilizar la composición resultante para diversas aplicaciones.

Entre los ejemplos de materiales de carga inorgánicos se incluyen sílice anhídrica, mica, talco, óxido de titanio, carbonato de calcio, tierra de diatomeas, alófana, bentonita, titanato de potasio, zeolita, sepiolita, esmectita, caolín, caolinita, fibras de vidrio, piedra caliza, carbón, wollastonita, perlita calcinada, y sales, tales como silicatos (por ejemplo, silicato de calcio y silicato de sodio), óxido de aluminio, carbonato de magnesio, hidróxidos (por ejemplo, hidróxido de calcio), carbonato férrico, óxido de zinc, óxido de hierro, fosfato de aluminio y sulfato de bario.

Entre los ejemplos de cargas orgánicas se incluyen almidón crudo, almidón modificado, pulpa, quitina/quitosano, polvo de cáscara de coco, polvo de madera, polvo de bambú, polvo de corteza y polvo de kenaf, paja, y similares.

Para la preparación de la composición descrita anteriormente, se pueden aplicar todas las técnicas de mezcla/amasado conocidas de forma convencional. Entre los ejemplos de mezcladores que se pueden utilizar se incluyen mezcladores cilíndricos horizontales, mezcladores en forma de V, mezcladores de doble cono, mezcladores, tales como mezcladores de cinta y súper mezcladores, y varios mezcladores continuos. Entre los ejemplos de amasadoras que se pueden utilizar se incluyen amasadoras de tipo discontinuo, tales como mezcladores de rodillos internos, amasadoras continuas de una etapa y de dos etapas, extrusoras de doble tornillo y extrusoras de un solo tornillo. Entre los ejemplos de procedimientos de amasado se incluyen un procedimiento en el que se añaden diversos aditivos, materiales de carga y resinas termoplásticas a una masa fundida caliente y se mezclan. Además, la mezcla con aceite o similares también se puede utilizar a efectos de dispersar de manera uniforme los diversos aditivos descritos anteriormente.

El poliéster de la presente invención puede someterse a un procedimiento de moldeo conocido aplicable a los plásticos básicos para obtener un artículo moldeado. Entre los ejemplos de procedimientos de moldeo se incluyen moldeo por compresión (moldeo por compresión, moldeo por laminación, moldeo estampable), moldeo por inyección, moldeo por extrusión y moldeo por coextrusión (extrusión de película mediante el procedimiento de inflado o el procedimiento de matriz en T, laminación, extrusión en láminas, extrusión en tubos, extrusión en alambres/cables, extrusión de perfiles), moldeo en hueco (varios moldeos por soplado), calandrado, moldeo con espuma (moldeo con espuma en estado fundido, moldeo con espuma en fase sólida), conformado de sólidos (estiramiento uniaxial, estiramiento biaxial, con rodillo, conformado de tela no tejida orientada, termoconformado [conformado al vacío, conformado con presión de aire], conformado con plástico), moldeo en polvo (moldeo por rotación), y diversos conformados de tela no tejida (procedimiento seco, procedimiento de adhesión, procedimiento

de entrelazamiento, procedimiento de unión por hilatura y similares).

Mediante los procedimientos de moldeo descritos anteriormente, se pueden obtener diversos artículos moldeados, tales como una película monocapa, una película con múltiples capas, una película estirada, una película retráctil, una película laminada, una lámina monocapa, una lámina con múltiples capas, una lámina estirada, un tubo, un alambre/cable, un monofilamento, un multifilamento, diversas telas no tejidas, un hilo plano, una grapa, fibras rizadas, cinta o banda estirada, cinta estriada, hilo dividido, fibras compuestas, botella por soplado y espuma. Se espera que los artículos moldeados obtenidos se utilicen para bolsas de compra, bolsas de basura, diversas películas, tales como películas agrícolas, diversos recipientes, tales como envases de productos cosméticos, envases de detergente, envases de alimentos y recipientes para agente de blanqueo, ropa, sedales, redes de pesca, cuerdas, materiales de unión, hilo quirúrgico, materiales de almacenamiento para cobertura sanitaria, cajas de refrigeración, materiales de amortiguamiento, materiales médicos, materiales de aparatos eléctricos, carcasas para electrodomésticos, materiales de automóviles, materiales de ingeniería civil y de construcción, artículos de papelería y similares.

EJEMPLOS

La presente invención se describirá en detalle a continuación, pero la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos. Los valores de las propiedades en los ejemplos se determinaron mediante los siguientes procedimientos de medición.

A. Conductividad eléctrica de una composición de diol

Sobre un medidor múltiple de la calidad del agua (MM-60R, fabricado por DKK-TOA CORPORATION), se montó una célula de conductividad eléctrica para baja conductividad eléctrica (CT-57101C, fabricada por DKK-TOA CORPORATION) y se sumergió en una solución acuosa de composición de diol a 23°C con una concentración de la composición de diol del 16,67% en peso para medir la conductividad eléctrica. El valor medido obtenido se multiplicó por 6 para calcular la conductividad eléctrica de la composición de diol.

B. pH de la composición de diol

Sobre un medidor múltiple de la calidad del agua (MM-60R, fabricado por DKK-TOA CORPORATION), se montó un electrodo de combinación de pH para disolvente orgánico (ELP-031, fabricado por DKK-TOA CORPORATION), y se sumergió en una solución acuosa de composición de diol a 23°C con una concentración de la composición de diol del 16,67% en peso durante 30 minutos para medir el pH.

C. Índice de pérdida térmica de peso del poliéster

Se colocó una muestra de poliéster en una cantidad de 10 mg en un analizador termogravimétrico (TG/DTA7200, fabricado por SII NanoTechnology Inc.) y se mantuvo a 250°C. Se midieron el peso después de mantenerse a 250°C durante 10 minutos (W1) y el peso después de 30 minutos (W2), y se calculó el índice de pérdida de peso utilizando la ecuación 1 descrita anteriormente.

D. Valor YI del poliéster

Para evaluar el tono de color de un poliéster, se realizaron mediciones utilizando un aparato de medición del tono de color (colorímetro modelo SZ-Σ80, fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.), según la norma JIS K7105

Ejemplo comparativo 1: poliéster fabricado a partir de 1,3-propanodiol derivado del petróleo

A 304 g de 1,3-propanodiol que tenía una conductividad eléctrica de 0,1 mS/m y un pH de 7,5 (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), se añadieron 388 g de tereftalato de dimetilo (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y titanato de tetrabutilo como catalizador, y se llevó a cabo la reacción de esterificación a una temperatura de 140°C a 230°C con agitación. Además, la reacción de policondensación se llevó a cabo durante 3 horas en condiciones fijas de 250°C de temperatura para obtener un prepolímero de tereftalato de politrimetileno. El prepolímero obtenido se secó previamente a 120°C durante 1 hora y, a continuación, se polimerizó en fase sólida a 200°C durante 4 horas a una presión reducida de 1,2 a 0,7 hPa para obtener tereftalato de politrimetileno (PTT). Se midió que el índice de pérdida térmica de peso del PTT obtenido era del 0,33%. El valor YI del PTT fue de 6.

Ejemplos 1 a 3: poliéster fabricado a partir de una composición de 1,3-propanodiol derivado del petróleo (con ácido propiónico añadido)

A 304 g del 1,3-propanodiol derivado del petróleo (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) del ejemplo comparativo 1, se añadió ácido propiónico (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en una cantidad de 0,4 g (ejemplo 1), 1,0 g (ejemplo 2) y 3,9 g (ejemplo 3) para preparar composiciones de diol. Las conductividades

eléctricas de las composiciones de diol fueron 0,7 mS/m, 1,3 mS/m y 4,8 mS/m, y los valores de pH fueron pH 6,2, pH 5,7 y pH 5,1. A la composición de 1,3-propanodiol obtenida, se añadieron 388 g de tereftalato de dimetilo y titanato de tetrabutilo como catalizador, y se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 1 para la polimerización de PTT. Se midieron los índices de pérdida térmica de peso de los PTT obtenidos que fueron del 0,27% (ejemplo 1), 0,28% (ejemplo 2) y 0,28% (ejemplo 3). Los valores YI de los PTT fueron 6 (ejemplo 1), 7 (ejemplo 2) y 6 (ejemplo 3).

Ejemplo 4: Poliéster fabricado a partir de la composición de 1,3-propanodiol derivado de recursos de la biomasa

10 (Preparación de la composición de diol derivada de recursos de la biomasa)

Una solución de cultivo que contenía 1,3-propanodiol derivado de recursos de la biomasa, obtenida según el procedimiento descrito en el ejemplo 19 del documento WO2007/097260, se filtró a través de una membrana de nanofiltración (SU-610: disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.) para filtrar las impurezas a la parte no permeada de la membrana y se recuperó de la parte permeada una solución purificada permeada que contenía 1,3-propanodiol. La solución purificada permeada se sometió a electrodiálisis para eliminar las impurezas catiónicas y las impurezas aniónicas. Se utilizó Micro Acilyzer EX3B (fabricado por ASTOM Corporation) como electrodiálizador y se utilizaron cartuchos destinados (área efectiva de la membrana: 550 cm²) como membrana de intercambio catiónico y aniónico. Utilizando hidróxido de sodio 1 N como una solución de electrolito, se llevó a cabo una electrodiálisis a 30 V y el paso de corriente se detuvo cuando el valor de la corriente alcanzó 0,2 A o menos. A continuación, la solución que contenía 1,3-propanodiol se recuperó y se concentró en un evaporador. Además, la solución concentrada de 1,3-propanodiol se destiló a presión reducida (5 mm Hg, temperatura de la cabeza de destilación: 130°C) para separar por destilación los componentes de bajo punto de ebullición, que incluyen agua, y, a continuación, se obtuvo una composición de diol que comprendía 1,3-propanodiol como componente principal. La composición de 1,3-propanodiol obtenida tenía una conductividad eléctrica de 28 mS/m y un pH de 5,1.

(Índice de pérdida térmica de peso y valor YI del poliéster)

La composición de 1,3-propanodiol descrita anteriormente en una cantidad de 304 g se policondensó de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 para obtener PTT. Se midió el índice de pérdida térmica de peso del PTT que fue del 0,30%. El valor YI del PTT fue de 15, que era algo más elevado que los valores de las composiciones de 1,3-propanodiol derivado del petróleo, pero el PTT tenía calidad excelente suficiente para ser utilizado como poliéster.

35 Ejemplo comparativo 2: Poliéster fabricado a partir de una composición de 1,3-propanodiol derivado de recursos de la biomasa

(Preparación de la composición de diol derivado de recursos de la biomasa)

40 Se concentró una solución de cultivo de 1,3-propanodiol producida de la misma manera que en el ejemplo 4 sin llevar a cabo el desalado y, a continuación, se extrajo el precipitado de sal inorgánica resultante. El producto resultante se sometió a destilación a presión reducida (5 mm Hg, temperatura de la cabeza de destilación: 130°C) para obtener una composición de 1,3-propanodiol. La composición de 1,3-propanodiol obtenida tenía una conductividad eléctrica de 65 mS/m y un pH de 3,2.

45 (Índice de pérdida térmica de peso y valor YI del poliéster)

Para el PTT obtenido mediante policondensación de la composición de 1,3-propanodiol descrita anteriormente de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, se midió que el índice de pérdida térmica de peso fue, como máximo, del 0,45%. Además, el PTT era de color marrón y el valor YI fue de 58, lo que demuestra que la calidad disminuyó también en el tono de color.

Ejemplo comparativo 3: Poliéster fabricado a partir de una composición de 1,3-propanodiol derivado de recursos de la biomasa

55 (Preparación de la composición de diol derivado de recursos de la biomasa)

Se purificó una solución de cultivo de 1,3-propanodiol preparada de la misma manera que en el ejemplo 4, según el procedimiento de producción descrito en el documento JP 2010-150248 A. De manera específica, la solución de cultivo de 1,3-propanodiol se filtró, en primer lugar, a través de una membrana de nanofiltración (SU-610: disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.) para filtrar las impurezas a la parte no permeada de la membrana y se recuperó una solución purificada permeada que contenía 1,3-propanodiol de la parte permeada. En consecuencia, la solución de cultivo de color marrón se volvió en una solución clara que contenía 1,3-propanodiol. La solución de 1,3-propanodiol se filtró a través de una membrana de ósmosis inversa (SU-810, disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.) para filtrar el agua a la parte permeada de la membrana para la concentración y, a continuación, se concentró adicionalmente utilizando un evaporador. Esta solución de 1,3-propanodiol en bruto se destiló a presión reducida de

la misma manera que en el ejemplo 4 para obtener una composición de 1,3-propanodiol que tenía una conductividad eléctrica de 32 mS/m y un pH de 4,8.

(Índice de pérdida térmica de peso y valor YI del poliéster)

5 Para el PTT obtenido mediante policondensación de la composición de 1,3-propanodiol descrita anteriormente de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, se midió que el índice de pérdida térmica de peso fue, como máximo, del 0,40%. El valor YI del PTT fue de 35.

10 Tabla 1

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Composición de 1,3-PDO	Conductividad eléctrica [mS/m]	0,1	0,7	1,3	4,8	28	65	32
	pH	7,5	6,2	5,7	5,1	5,1	3,2	4,8
Propiedades del PTT	Tono de color (Y.I.)	6	6	7	6	15	58	30
	Índice de la pérdida térmica de peso [%]	0,33	0,27	0,28	0,30	0,28	0,45	0,40

15 Ejemplo comparativo 4: Poliéster fabricado a partir de 1,4-butanodiol derivado del petróleo

(Índice de pérdida térmica de peso y valor YI del poliéster)

20 Se midió la conductividad eléctrica y el pH de 1,4-butanodiol derivado del petróleo (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.); la conductividad eléctrica fue de 0,3 mS/m y el pH fue de 7,5. En primer lugar, para llevar a cabo la reacción de esterificación, se mezclaron 54,2 g del 1,4-butanodiol con 113,2 g de ácido tereftálico (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y se añadieron 0,08 g de titanato de tetra-*n*-butilo como catalizador y 0,07 g de óxido de monobutil hidroxí estaño. La mezcla resultante se dejó reaccionar en un reactor equipado con una columna de rectificación en condiciones de 190°C y 79,9 kPa y se añadieron lentamente 68,5 g de 1,4-butanodiol (concentración final molar: 1,4-butanodiol/ácido tereftálico = 2/1), mientras se aumentaba gradualmente la temperatura para obtener un reactivo de esterificación. A 125 g del reactivo de esterificación, se añadieron 0,08 g de titanato de tetra-*n*-butilo y 0,01 g de ácido fosfórico como catalizador de policondensación, y la reacción de policondensación se llevó a cabo en condiciones de 250°C y 67 Pa. El tereftalato de polibutileno (PBT) producido tenía un índice de pérdida térmica de peso del 0,37% y un valor YI de 8.

30 Ejemplo comparativo 5: Resina de poliéster fabricada a partir de una composición de 1,4-butanodiol derivado de recursos de la biomasa

(Preparación de ácido succínico derivado de recursos de la biomasa)

35 A 100 ml de medio para el cultivo de base esterilizado con calor a 121°C y 2 atmósferas durante 20 minutos, conteniendo el medio 20 g/l de glucosa, 10 g/l de polipeptona, 5 g/l de extracto de levadura, 3 g/l de hidrógeno fosfato de dipotasio, 1 g/l de cloruro de sodio, 1 g/l de sulfato de amonio, 0,2 g/l de cloruro de magnesio hexahidratado y 0,2 g/l de cloruro de calcio dihidratado, se añadieron 1 ml de carbonato de sodio 30 mM y 0,15 ml de ácido sulfúrico 180 mM en una caja de guantes anaerobia y se añadieron adicionalmente 0,5 ml de una solución reductora que contenía 0,25 g/l de cisteína/HCl y 0,25 g/l de sulfuro sódico. A continuación, se inoculó *Anaerobiospirillum succiniciproducens* ATCC 53488 y se realizó un cultivo estático a 39°C durante la noche para preparar una solución de precultivo.

45 A continuación, en 3 litros de un medio de fermentación esterilizado con calor a 121°C y 2 atmósferas durante 20 minutos, conteniendo el medio de fermentación 50 g/l de glucosa, 10 g/l de polipeptona, 5 g/l de extracto de levadura, 1 g/l de hidrogenofosfato de dipotasio, 0,4 g/l de cloruro de amonio, 0,2 g/l de cloruro de calcio dihidratado, 0,2 g/l de cloruro de magnesio hexahidratado y 0,001 g/l de sulfato de hierro heptahidratado, se burbujeó CO₂ gas desde un rociador a 10 ml/min y, después de añadir 30 ml de carbonato de sodio 3 M, el pH se ajustó a 6,8 con una solución de ácido sulfúrico. A continuación, se añadieron 1,5 ml de una solución reductora que contenía 0,25 g/l de cisteína/HCl y 0,25 g/l de sulfuro de sodio y se inocularon 50 ml de la solución de precultivo descrita anteriormente y el cultivo principal se realizó a una velocidad de agitación de 200 rpm y 39°C durante 39 horas. Durante el cultivo, se utilizó hidróxido de calcio 5 M para ajustar el pH de la solución de cultivo para que sea 6,4.

55 El análisis mediante HPLC de la solución de cultivo con ácido succínico en las siguientes condiciones de medición mostró que la cantidad acumulada de ácido succínico fue de 117 g.

[Condiciones del análisis mediante HPLC]

Columna: Shim-Pack SPR-H (disponible en Shimadzu Corporation), 45°C

Fase móvil: ácido *p*-toluenosulfónico 5 mM a 0,8 ml/min

5 Solución de reacción: ácido *p*-toluenosulfónico 5 mM, Bistris 20 mM, EDTA 0,1 M/2Na (0,8 ml/min)

Detector: Conductividad eléctrica

10 La solución de cultivo se esterilizó mediante calentamiento a 120°C durante 20 minutos y, a continuación, se centrifugó a 5.000 g durante 20 minutos. El sobrenadante se recuperó para obtener una solución de cultivo que contenía succinato de calcio. Se añadió ácido sulfúrico al sobrenadante del cultivo y se separó el sulfato de calcio purificado para obtener una solución acuosa de ácido succínico, que se purificó adicionalmente utilizando una membrana de nanofiltración de manera similar a la del ejemplo 4 y se eliminó el agua en un evaporador calentando hasta 60°C. La solución sobresaturada se enfrió gradualmente y se dejó reposar a 4°C durante la noche para cristalizar el ácido succínico y el ácido succínico se obtuvo mediante separación sólido-líquido.

15 (Preparación de una composición de 1,4-butanodiol fabricada a partir de ácido succínico derivado de recursos de la biomasa)

20 La reacción de hidrogenación de ácido succínico se realizó según los ejemplos en la patente japonesa No. 4380654 para obtener una composición de 1,4-butanodiol. De manera específica, a 105 g del ácido succínico descrito anteriormente, se añadieron 333 g de metanol y 2,1 g de ácido sulfúrico concentrado y se hicieron reaccionar con agitación a reflujo durante 2 horas. Después de enfriar la solución de reacción, se añadieron 3,8 g de hidrogenocarbonato de sodio y se agitó a 60°C durante 30 minutos. La mezcla resultante se destiló a presión normal y, a continuación, el residuo de destilación se filtró y se destiló a presión reducida para obtener succinato de dimetilo. Al succinato de dimetilo, se añadió catalizador de CuO-ZnO, y el producto resultante se agitó con hidrógeno a 5 MPa en un recipiente de reacción a presión mientras se aumentaba la temperatura hasta 230°C durante 1 hora. A continuación, se hizo reaccionar la mezcla resultante a 230°C durante 9 horas con presión de hidrógeno de 15 MPa y se desgasificó después del enfriamiento. El catalizador se extrajo de la solución de reacción mediante filtración y el filtrado se destiló a presión reducida para obtener una composición de 1,4-butanodiol. La composición de 1,4-butanodiol obtenida tenía una conductividad eléctrica de 0,5 mS/m y mostró un pH de 6,5.

(Índice de pérdida térmica de peso y valor YI del poliéster)

35 Utilizando 122,7 g de la composición de 1,4-butanodiol descrita anteriormente, se obtuvo el PBT de la misma manera que en el ejemplo comparativo 4. El PBT obtenido tenía un índice de pérdida térmica de peso del 0,35% y un valor YI de 10.

Ejemplo 5: Poliéster fabricado a partir de una composición de 1,4-butanodiol derivada recursos de la biomasa (con ácido isobutírico añadido)

40 (Índice de pérdida térmica de peso y valor YI del poliéster)

45 A 112,7 g de 1,4-butanodiol derivado de recursos de la biomasa obtenido en el ejemplo comparativo 5, se añadieron 0,1 g de ácido isobutírico para preparar una composición de 1,4-butanodiol que tenía una conductividad eléctrica de 0,9 mS/m y una pH de 6,3. Utilizando la composición de diol, se llevaron a cabo una reacción de esterificación y una reacción de policondensación de la misma manera que en el ejemplo comparativo 4 para obtener el PBT. El PBT obtenido tenía un índice de pérdida térmica de peso del 0,28% y un valor YI de 10.

Tabla 2

50

		Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 5
Composición de 1,4-BDO	Conductividad eléctrica [mS/m]	0,3	0,5	0,9
	pH	7,5	6,5	6,3
Propiedades del PBT	Tono de color (Y.I.)	8	10	10
	Índice de la pérdida térmica de peso [%]	0,37	0,35	0,28

Ejemplo 6: Poliéster fabricado a partir de una composición de 1,4-butanodiol derivado de recursos de la biomasa (con ácido málico y ácido láctico añadidos) y ácido succínico derivado de recursos de la biomasa

55 (Preparación de la composición de diol derivado de recursos de la biomasa)

5 A 49,6 g del 1,4-butanodiol derivado de recursos de la biomasa obtenido en el ejemplo comparativo 5, se añadieron 0,2 g de ácido málico (disponible en Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) y 3,2 g de una solución acuosa de ácido láctico al 90% en peso (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). La composición de 1,4-butanodiol obtenida tenía una conductividad eléctrica de 1,2 mS/m y un pH de 5,2.

(Índice de pérdida térmica de peso y valor YI del poliéster)

10 A 53,0 g de la composición de 1,4-butanodiol descrita anteriormente, se añadieron 59,1 g del ácido succínico derivado de recursos de la biomasa obtenido en el ejemplo comparativo 5, y se añadieron 0,032 g de dióxido de germanio (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) como catalizador. La mezcla resultante se dejó reaccionar en una atmósfera de nitrógeno a 180°C durante 0,5 horas y se dejó reaccionar durante 0,5 horas después de aumentar la temperatura hasta 220°C. Posteriormente, la temperatura se aumentó hasta 230°C durante 0,5 horas, mientras se reducía la presión hasta 67 Pa durante 1,5 horas, y se llevó a cabo la reacción de polimerización a esta presión reducida durante 2,5 horas. El succinato de polibutileno (PBS) obtenido tenía un índice de pérdida térmica de peso del 0,07% y un valor YI de 10.

20 Ejemplo comparativo 6: Poliéster fabricado a partir de una composición de 1,4-butanodiol derivado del petróleo (con ácido málico y ácido láctico añadidos) y ácido succínico derivado de recursos de la biomasa

(Preparación de la composición de diol derivado del petróleo)

25 A 49,6 g del 1,4-butanodiol derivado del petróleo utilizado en el ejemplo comparativo 4, se añadieron 0,2 g de ácido málico (disponible en Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) y 3,2 g de una solución acuosa de ácido láctico al 90% en peso (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). La composición de 1,4-butanodiol obtenida tenía una conductividad eléctrica de 0,5 mS/m y un pH de 5,2.

(Índice de pérdida térmica de peso y valor YI del poliéster)

30 A 53,0 g de la composición de 1,4-butanodiol descrita anteriormente, se añadieron 59,1 g del ácido succínico derivado de recursos de la biomasa obtenido en el ejemplo comparativo 5, y se añadieron 0,032 g de dióxido de germanio (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) como catalizador. El PBS se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 6. El PBS obtenido tenía un índice de pérdida térmica de peso del 0,23% y un valor YI de 10.

35 Tabla 3

		Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 6
Composición de 1,4-BDO	Conductividad eléctrica [mS/m]	1,2	0,5
	pH	5,2	5,2
Propiedades del PBS	Tono de color (Y.I.)	10	10
	Índice de la pérdida térmica de peso [%]	0,07	0,23

40 APLICABILIDAD INDUSTRIAL

La composición de diol de la presente invención puede utilizarse como un material de poliéster. El poliéster de la presente invención tiene un índice de pérdida térmica de peso reducido y un tono de color excelente en comparación con poliésteres convencionales y, de este modo, se puede utilizar como plástico industrial.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de diol que comprende un diol como componente principal y que tiene una conductividad eléctrica de 0,6 a 30 mS/m medida, tal como se describe en la memoria descriptiva.
2. Composición de diol, según la reivindicación 1, que tiene un pH en el intervalo de 5 a 7,5.
3. Composición de diol, según la reivindicación 1 o 2, que comprende un diol derivado de recursos de la biomasa.
- 10 4. Composición de diol, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende un diol alifático lineal como componente principal.
- 15 5. Composición de diol, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el diol alifático lineal es etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol.
6. Poliéster fabricado a partir de la composición de diol, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y un ácido dicarboxílico.
- 20 7. Artículo moldeado producido mediante moldeo del poliéster, según la reivindicación 6.