

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 811**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/90**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2019** **PCT/EP2019/083845**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2020** **WO20115221**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2019** **E 19812832 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2023** **EP 3891208**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un (co)poliéster**

30 Prioridad:

**06.12.2018 EP 18210704**

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

**19.09.2023**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LOHMANN, JEROME;**  
**LEHENMEIER, MAXIMILIAN;**  
**EFFEN, NORBERT;**  
**BUSSMANN, MARTIN;**  
**SCHICK, MICHAEL BERNHARD y**  
**WITT, TIMO BENJAMIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 948 811 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de un (co)poliéster

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un (co)poliéster, en donde el (co)poliéster consiste al menos parcialmente en unidades de 1,4-butilendicarboxilato, en una unidad de desgasificación, caracterizado porque el (co)poliéster crudo es desgasificado en presencia de 0,1 a 5 % en peso, referido al peso total de los materiales de entrada, de un agente de arrastre, preferiblemente continuamente durante un promedio de tiempo de residencia de 0,1 a 2 minutos, y a una presión entre 5 a 300 mbar.

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una mezcla de polímeros que contiene uno o varios (co)poliéster(es), que están constituidos al menos parcialmente por unidades de 1,4-butilendicarboxilato, en una unidad de desgasificación, que simultáneamente actúa como unidad de mezcla, caracterizado porque el (co)poliéster crudo es mezclado, dado el caso, con otras sustancias auxiliares y polímeros, y desgasificado en presencia de 0,1 a 5 % en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros, de un agente de arrastre - preferiblemente agua - preferiblemente de modo continuo durante un promedio de tiempo de residencia de 0,1 a 2 minutos y una presión entre 0,1 a 300 mbar - preferiblemente 5 a 100 mbar.

A partir de la literatura se conocen procedimientos para la fabricación continua de poliésteres como polibutylensuccinato (PBS), polibutylensuccinato-coadipato (PBSA) o polibutylensuccinato-cosebacato (PBSSe) (véanse los documentos WO-A 2009/127556 y EP-A 2228399). En estos documentos se describe la disminución en la concentración de tetrahidrofurano formado. Los procedimientos descritos en estos escritos sin embargo no conducen a una suficiente disminución en la concentración del THF, para obtener una aprobación para el contacto con alimentos de acuerdo con EU 10/2011.

En el documento WO 2017/148931 se describe un procedimiento para la disminución en la concentración de THF en mezclas de polímeros que contienen uno o varios (co)poliéster(es), que están constituidos al menos parcialmente por unidades de 1,4-butilendicarboxilato. Para ello, se abandona la mezcla formada de polímeros, durante varios días a elevadas presiones y temperatura en una corriente de aire. Respecto a los rendimientos de espacio/tiempo y la eficiencia energética, este procedimiento no puede convencer completamente.

Por ello, fue objetivo de la presente invención, suministrar un procedimiento eficiente y aplicable para la fabricación de (co)poliésteres con baja concentración de THF o de una mezcla de polímeros que contiene uno o varios (co)poliéster(es), en donde el (co)poliéster consiste al menos parcialmente en unidades de 1,4-butilendicarboxilato, el cual no exhibe las desventajas descritas anteriormente.

De modo sorprendente, se encontró un procedimiento en donde un (co)poliéster crudo es desgasificado en presencia de 0,1 a 5 % en peso, referido al peso total del (co)poliéster crudo, de un agente de arrastre en una unidad de desgasificación, a una presión entre 5 a 300 mbar.

Este procedimiento es esencialmente más eficiente que un procedimiento correspondiente a la misma presión, aunque en ausencia de un agente de arrastre, como preferiblemente agua.

Una variante interesante es el procedimiento para la fabricación de una mezcla de polímeros que contiene uno o varios (co)poliéster(es), que están constituidos al menos parcialmente por unidades de 1,4-butilendicarboxilato, en una unidad de desgasificación, que simultáneamente actúa como unidad de mezcla, caracterizado porque el (co)poliéster crudo es mezclado, dado el caso, con otros polímeros y sustancias auxiliares, y desgasificado en presencia de 0,1 a 5 % en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros, de un agente de arrastre - preferiblemente agua - a una presión entre 0,1 a 300 mbar - preferiblemente 5 a 100 mbar.

A continuación se describen más detalle la invención.

Se entiende por (co)poliésteres i) poliésteres y copoliésteres alifáticos, ii) copoliésteres alifático aromáticos y iii) poliésteres aromáticos, que en cada caso están constituidos al menos parcialmente por unidades de 1,4-butilendicarboxilato. Se prefieren particularmente los (co)poliésteres alifáticos y alifático-aromáticos degradables biológicamente de acuerdo con DIN EN 13432.

Se entiende por (co)poliésteres i) alifáticos aquellos poliésteres y copoliésteres, que están constituidos predominantemente por los ácidos dicarboxílicos monoméricos alifáticos y 1,4-butanodiol.

Como ácidos dicarboxílicos alifáticos o sus derivados que forman ésteres entran en consideración en general aquellos con 2 a 40 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 14 átomos de carbono. Preferiblemente pueden ser lineales y también ramificados. Los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos utilizables en el marco de la presente invención son por regla general aquellos con 7 a 10 átomos de carbono y en particular aquellos con 8 átomos de carbono. Sin embargo, en principio pueden usarse también ácidos dicarboxílicos con un mayor número de átomos de carbono, por ejemplo, con hasta 30 átomos de carbono.

A modo de ejemplo, se mencionan: ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido tetradecanodioico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, dímeros de ácidos grasos (como por ejemplo Empol® 1061 de la compañía BASF SE), ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico y ácido 2,5-norbornanodicarboxílico.

Como derivados que forman ésteres de los mencionados ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, que así mismo son utilizables, se mencionan en particular los di-alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>-ésteres, como dimetil-, dietil-, di-n-propil, di-isopropil, di-n-butil, di-iso-butil, di-t-butil, di-n-pentil-, di-iso-pentil o di-n-hexiléster. Así mismo, pueden usarse los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

Al respecto, pueden usarse los ácidos dicarboxílicos o sus derivados que forman ésteres, individualmente o como mezcla de dos o más de ellos.

Preferiblemente se usan ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus respectivos derivados que forman ésteres o mezclas de ellos. De modo particular preferiblemente se usan ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico o sus respectivos derivados que forman ésteres, o mezclas de ellos. De modo particular preferiblemente se usa ácido succínico o una mezcla de ácido succínico con preferiblemente a 25 % molar de ácido adípico o preferiblemente a 10 % molar de ácido sebácico o sus derivados de forman ésteres, como sus alquilésteres.

Los ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico tienen además como ventaja que son accesibles como materias primas renovables.

En general, como diol alifático se usa 1,4-butanodiol.

Se prefieren los (co)poliésteres i alifáticos que contienen los siguientes componentes:

i-a) 80 a 100 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de ácido succínico;

i-b) 0 a 20 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos elegido(s) de entre: ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico o ácido brasílico;

i-c) 99 a 100 % molar, referido a los componentes i-a a i-b, de 1,4-butanodiol;

i-d) 0 a 1 % en peso, referido a los componentes i-a a i-c, de un agente de alargamiento de cadena y/o agente de ramificación.

Por regla general, los poliésteres i-a a i-d contienen de 0 a 2 % en peso, preferiblemente 0,05 a 1,0 % en peso y en particular preferiblemente 0,1 a 0,3 % en peso, referido al peso total del poliéster i, de un agente de ramificación y/o 0,1 a 1,0 % en peso, referido al peso total del poliéster i, de un agente de alargamiento de cadena. El agente de ramificación es preferiblemente un alcohol por lo menos trifuncional o un ácido carboxílico por lo menos trifuncional. Como agentes de alargamiento de cadena entran en consideración en particular isocianatos, isocianuratos difuncionales, oxazolinas, anhídridos de ácido carboxílico o epóxidos.

Los agentes de ramificación preferidos de modo particular tienen de tres a seis grupos funcionales. A modo de ejemplo se mencionan: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico; trimetilolpropano, trimetiletoleto; pentaeritritol; polietertioles y glicerina, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico. Se prefieren polioles como trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerina. Mediante el componente se construyen poliésteres degradables biológicamente, con una viscosidad estructural. Los poliésteres degradables biológicamente se procesan más fácilmente.

En el marco de la presente invención, se entiende por un diisocianato como agente de alargamiento de cadena, sobre todo alquilendiisocianatos o cicloalquilendiisocianatos lineales o ramificados con 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, 1,6-hexametilen-diisocianato, isoforondiisocianato o metilen-bis(4-isocianatociclohexano). Los diisocianatos alifáticos preferidos de modo particular son isoforondiisocianato y en particular 1,6-hexametilendiisocianato.

Por epóxidos polifuncionales como agentes de alargamiento de cadena, se entiende en particular un copolímero que tienen grupos epóxido, a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico. Las unidades que portan grupos epóxido son preferiblemente glicidil(met)acrilatos. Han probado ser ventajosos los copolímeros con una proporción de glicidilmetacrilato mayor de 20, de modo particular preferiblemente mayor de 30 y en particular preferiblemente mayor de 50 % en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es preferiblemente 150 a 3000 y en particular preferiblemente 200 a 500 g/equivalente. El promedio M<sub>w</sub> de peso molecular (promedio ponderado) de los polímeros es preferiblemente 2000 a 25.000, en particular 3000 a 8.000. El promedio M<sub>n</sub> de peso molecular (promedio aritmético) de los polímeros es preferiblemente 400 a 6.000, en particular 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) está en general entre 1.5 y 5. Los copolímeros que tienen grupos epóxido del tipo mencionado

anteriormente son distribuidos por ejemplo por la compañía BASF Resins B.V. con la marca Joncryl® ADR. Como agente de alargamiento de cadena es adecuado de modo particular Joncryl®ADR 4468.

Por regla general es razonable añadir los compuestos (por lo menos trifuncionales) que generan ramificación en un momento anterior a la polimerización.

- 5 Aparte de los ácidos dicarboxílicos y dioles, los (co)poliésteres alifáticos pueden contener otros de los siguientes componentes elegidos de entre el grupo consistente en: compuestos de dihidroxilo y ácidos hidroxicarboxílicos.

10 Para la fabricación de los poliésteres puede usarse un ácido hidroxicarboxílico, como: ácido glicólico, ácido D, -L, -D,L láctico, ácido 6-hidroxihexanoico, sus derivados cíclicos como glicolida (1,4-dioxan-2,5-diona), D-, L-dilactida (3,6-dimetil-1,4- dioxano-2,5-diona), ácido p-hidroxibenzoico así como sus oligómeros y polímeros como ácido 3-polihidroxibutírico, ácido polihidroxivaleriánico, polilactida (obtenible por ejemplo, como Ingeo® (compañía NatureWorks) o como Luminy® (compañía Total Corbion)), para la fabricación de poliésteres alifáticos se prefieren de modo particular los derivados de bajo peso molecular y cíclicos de ellos.

Los ácidos hidroxicarboxílicos pueden ser usados por ejemplo, en cantidades de 0,01 a 50, preferiblemente de 0,1 a 15 % en peso, referidas a la cantidad de los monómeros.

- 15 Por (co)poliésteres i alifáticos se entienden en particular polibutilensuccinato (PBS), polibutilenadipato (PBA), polibutilensuccinato-coadipato (PBSA), polibutilensuccinatocosebacato (PBSSe), polibutilensebacato (PBSe) o las correspondientes poliesteramidas o poliesteruretanos. Los poliésteres alifáticos son comercializados por ejemplo, con las compañías Showa Highpolymers bajo el nombre Bionolle y Mitsubishi plazo los nombres GS-Pla o BioPBS. En el documento WO 2010/034711 se describen nuevos desarrollos.

- 20 Los (co)poliésteres i exhiben por regla general un promedio aritmético de peso molecular (Mn) en el intervalo de 5000 a 100000, en particular en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15000 a 40000 g/mol, un promedio ponderado de peso molecular (Mw) de 30000 a 300000, preferiblemente 60000 a 200000 g/mol y una relación Mw/Mn de 1 a 6, preferiblemente 2 a 4. El índice de viscosidad de acuerdo con ISO 1628-5 (medido en solución de fenol/o-diclorobenceno (1:1) a 0,05 g/ml) está entre 30 y 450, preferiblemente de 100 a 400 ml/g (medida en o-diclorobenceno/fenol (relación en peso 50/50)). El punto de fusión está en el intervalo de 85 a 130, preferiblemente en el intervalo de 95 a 120 ° C.

La MVR (tasa volumétrica de producto fundido) de acuerdo con EN ISO 1133 (190 °C, peso de 2,16 kg) está en general, antes del alargamiento de cadena, en 0,1 a 150, preferiblemente en 2 a 150 cm³/10 min.

- 30 Los índices de ácido de acuerdo con DIN EN 12634 están en general en 0,01 a 3 mg de KOH/g, preferiblemente en 0,1 a 1,0 mg de KOH/g y en particular preferiblemente en 0,1 a 0,7 mg de KOH/g.

- 35 Se entiende por copoliésteres ii alifáticos-aromáticos, copoliésteres lineales, con cadena alargada y, dado el caso, ramificados y con cadena alargada, como se describen por ejemplo, en el documento WO 96/15173 a 15176 o en el documento WO 98/12242, a los cuales se hace referencia expresa. Así mismo, entran en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. Recientes desarrollos interesantes se basan en materias primas renovables (véase el documento WO2010/034689). En particular se entiende por poliésteres ii productos, ecoflex® (BASF SE).

Entre los copoliésteres ii preferidos se cuentan copoliésteres, que como componentes esenciales contienen:

- 40 ii-a) 30 a 70 % molar, preferiblemente 40 a 60 y en particular preferiblemente 50 a 60 % molar, referido a los componentes ii-a) a ii-b), de un ácido dicarboxílico alifático o mezclas de ellos, preferiblemente, se citan a continuación: ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brásílico,

ii-b) 30 a 70 % molar, preferiblemente 40 a 60 y en particular preferiblemente 40 a 50 % molar, referido a los componentes ii-a) y ii-b), de un ácido dicarboxílico aromático o mezclas de ellos, preferiblemente como se citan a continuación: ácido tereftálico o ácido 2,5-furanodicarboxílico,

ii-c) 99 a 100 % molar, referido a los componentes ii-a) a ii-b), de 1,4-butanodiol; y

- 45 ii-d) 0 a 2 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1 % en peso, referido a los componentes ii-a) a ii-c), de un agente de alargamiento de cadena, en particular de un isocianato di- o polifuncional, preferiblemente hexametildiisocianato y dado el caso 0,01 a 0,3 % en peso de un agente de ramificación, preferiblemente: trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerina.

- 50 Como diácidos ii-a alifáticos pueden usarse los descritos anteriormente bajo los (co)poliésteres i alifáticos. Al respecto, pueden usarse los ácidos dicarboxílicos o sus derivados que forman ésteres, individualmente o como mezclas de dos o más de ellos.

Preferiblemente se usan ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brásílico o sus respectivos derivados que forman ésteres, o mezclas de ellos. De modo particular preferiblemente se usan ácido adípico o ácido sebácico o sus respectivos derivados que forman ésteres, o mezclas de ellos.

- 5 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados que forman ésteres ii-b pueden ser usados individualmente o como mezclas de dos o más de ellos. De modo particular preferiblemente se usa ácido tereftálico o ácido 2,5-furanodicarboxílico o sus derivados que forman ésteres.

Como diol ii-c se usa 1,4-butanodiol, el cual también es accesible como materia prima renovable. Pueden usarse también mezclas con otros dioles.

- 10 Por regla general se usa 0 a 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1,0 % en peso y en particular preferiblemente 0,1 a 0,3 % en peso, referido al peso total del poliéster, de un agente de ramificación y/o 0,05 a 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1,0 % en peso, referido al peso total del copoliéster, de un agente de alargamiento de cadena (ii-d). Se prefieren los agentes de ramificación y agentes de alargamiento de cadena (ii-d) que son iguales a los agentes de ramificación y agentes de alargamiento de cadena (i-d) descritos previamente en detalle.

- 15 Los poliésteres ii exhiben por regla general un promedio aritmético de peso molecular (Mn) en el intervalo de 5000 a 100000, en particular en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15000 a 38000 g/mol, un promedio ponderado de peso molecular (Mw) de 30000 a 300000, preferiblemente 60000 a 200000 g/mol y una relación Mw/Mn de 1 a 6, preferiblemente 2 a 4. El índice de viscosidad está entre 50 y 450, preferiblemente de 80 a 250 g/ml (medido en o-diclorobenceno/fenol (relación en peso 50/50)). El punto de fusión está en el intervalo de 85 a 150, preferiblemente en el intervalo de 95 a 140 °C.

- 20 La MVR (tasa volumétrica de producto fundido) de acuerdo con EN ISO 1133-1 DE (190 °C, peso de 2,16 kg) está en general en 1 a 50, preferiblemente en 1,5 a 25 cm<sup>3</sup>/10 min. Los índices de ácido de acuerdo con DIN EN 12634 están en general en 0,01 a 1,2 mg de KOH/g, preferiblemente en 0,01 a 1,0 mg de KOH/g y en particular preferiblemente en 0,01 a 0,7 mg de KOH/g.

- 25 Como poliéster iii aromático a base de ácido tereftálico entra en consideración en particular el polibutilentereftalato (PBT) obtenida en el mercado.

Un poliéster iii aromático a base de ácido 2,5-furanodicarboxílico es por ejemplo: polibutilen-2,5-furanodicarboxilato (PBF), que puede ser fabricado como se describe en los documentos WO2013/062408, WO2010/077133, WO2007/052847.

- 30 Los (co)poliésteres con baja concentración de THF descritos anteriormente pueden ser usados en mezclas de polímeros que, aparte de los (co)poliésteres, contienen aún otros polímeros, sustancias auxiliares y aditivos. Esto es interesante en particular para mezclas de polímeros, que alcanzan uso como materiales de empaque para alimentos, como por ejemplo, cápsulas para café, láminas para alimentos, láminas para cierre a presión, instrumental para servicios de comidas, pajitas para beber, vasos de papel o pieles en espuma o moldeadas por inyección recubiertos con la mezcla de polímeros, para embutidos, queso y/o carne o como juguetes.

- 35 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la disminución en la concentración de THF ocurre en la etapa de formación del material compuesto, durante la fabricación de la mezcla de polímeros. En esta variante del procedimiento pueden emplearse también (co)poliésteres, que previamente no tuvieron disminución en la concentración de THF.

Las mezclas preferidas de poliéster contienen:

- 40 i) 5 a 95 % en peso, preferiblemente 20 a 80 % en peso, referido en cada caso a la mezcla de poliéster, de uno o varios de los (co)poliésteres alifáticos y alifáticos-aromáticos descritos anteriormente,
- ii) 95 a 5 % en peso, preferiblemente 80 a 20 % en peso, referido en cada caso a la mezcla de poliéster, de por lo menos uno o varios componentes elegidos de entre el grupo consistente en: policaprolactona, almidones, almidones termoplastificados, celulosa, polihidroxialcanoato, ácido poliglicólico y ácido poliláctico.
- 45 iii) 0 a 40 % en peso, preferiblemente 10 a 30 % en peso, referido en cada caso a la mezcla de poliéster, de por lo menos uno o varios materiales de relleno elegidos de entre el grupo consistente en talco, carbonato de calcio, caolín, fibras minerales.

El ácido poliláctico es usado preferiblemente con el siguiente perfil de propiedades:

- 50 • una tasa volumétrica de producto fundido (MVR) de acuerdo con EN ISO 1133 (190 °C, peso de 2,16 kg) de 0.5 a 50 en particular 2 a 40 cm<sup>3</sup>/10min)
- un punto de fusión inferior a 240 °C;
  - un punto vítreo (Tg) mayor a 55 °C

- el contenido de agua menor de 1000 ppm
- un contenido residual de monómeros (lactida) menor de 0.3%.
- un peso molecular mayor de 80 000 Dalton.

5 Los ácidos polilácticos preferidos son por ejemplo, Ingeo® 8052D, 6201D, 6202D, 6251D, y en particular Ingeo® 4020D, 4032D 4043D o 3251D (ácido poliláctico de la compañía NatureWorks) o Luminy LX175, Luminy L105 (ácido poliláctico de la compañía Total Corbion)

10 Se entiende por polihidroxicanoatos en primera línea poli-4-hidroxibutiratos y poli-3-hidroxibutiratos y copoliésteres de los poli-hidroxibutiratos mencionados anteriormente con 3-hidroxi valerato, 3-hidroxi hexanoato y/o 3-hidroxi octanoato. Los poli-3-hidroxibutiratos son distribuidos por ejemplo, por la compañía PHB Industrial bajo el nombre de marca Biocycle® y por la compañía Tianan bajo el nombre Enmat®. Los poli-3-hidroxibutiratos-co-4-hidroxibutiratos de la compañía Metabolix son conocidos en particular. Son distribuidos bajo el nombre comercial Mirel®. Los poli-3-hidroxibutiratos-co-3-hidroxi hexanoatos son conocidos de la compañía P&G o Kaneka. Los poli-3-hidroxibutiratos-co-3-hidroxi hexanoatos exhiben por regla general una proporción de 3-hidroxi hexanoato de 1 a 20 y preferiblemente de 3 a 15 % molar, referida al polihidroxicanoato. Los polihidroxicanoatos exhiben por regla general un peso molecular Mw de 100.000 a 1.000.000 y preferiblemente de 300.000 a 600.000.

20 Se entiende por almidones también amilosas; termoplastificado significa termoplastificado con plastificantes como por ejemplo, glicerina, sorbitol o agua (véanse los documentos EP-A 539 541, EP-A 575 349, EP-A 652 910) o también con modificación superficial (véanse los documentos EP-A 937120, EP-A 947559, EP-A 965615). Las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención, que contienen de 10 a 35 % en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros, de almidones termoplásticos o no termoplásticos, exhiben tanto una buena capacidad de degradación en el suelo, como también buenas propiedades mecánicas, como en particular una elevada resistencia a la propagación del desgarre. Éstas mezclas que contienen almidón son por ello una alternativa interesante a las mencionadas anteriormente que tienen materiales de relleno (que tienen calcio y/o talco), dado el caso también en combinación con las mezclas de polímeros que tienen materiales de relleno.

25 Además, los poliésteres o mezclas de poliésteres de acuerdo con la invención pueden contener otros aditivos conocidos por los expertos. Por ejemplo, los aditivos comunes en la técnica de los plásticos, como estabilizantes; agentes de formación de núcleo; lubricantes y agentes de separación como estearatos (en particular estearato de calcio); plastificantes (plastificantes) como por ejemplo, ésteres de ácido cítrico (en particular acetil-tributilcitrato), ésteres de ácido glicérico como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, tensioactivos como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras como por ejemplo, erucamida, estearamida o behenamida, cera de abejas o ésteres de cera de abejas; antiestáticos, sustancias que absorben UV; estabilizantes contra UV; agentes antiniebla o colorantes.

Los aditivos son usados en concentraciones de 0 a 2 % en peso, en particular 0,1 a 2 % en peso referidas al poliéster o mezcla de poliésteres de acuerdo con la invención. Los plastificantes pueden estar presentes en 0,1 a 10 % en peso, referido al poliéster o la mezcla de poliésteres de acuerdo con la invención.

35 También puede añadirse a las mezclas de polímeros, en particular a las mezclas que tienen ácido poliláctico, 0 a 1 % en peso, preferiblemente 0,01 a 0,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,05 a 0,5 % en peso, referido al peso total de los componentes i a vi, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico. Las unidades que portan grupos epóxido son preferiblemente glicidil(met)acrilato. Han probado ser ventajosos los copolímeros con una proporción de glicidilmetacrilato mayor a 20, de modo particular preferiblemente mayor a 30 y en particular preferiblemente mayor a 50 % en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es preferiblemente 150 a 3000 y en particular preferiblemente 200 a 500 g/equivalente. El promedio de peso molecular (promedio ponderado) Mw de los polímeros es preferiblemente 2000 a 25.000, en particular 3000 a 8.000. El promedio de peso molecular (promedio aritmético) Mn de los polímeros es preferiblemente 400 a 6.000, en particular 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) está en general entre 1.5 y 5. Los copolímeros que tienen grupos epóxido del tipo mencionado anteriormente son distribuidos por ejemplo, por la compañía BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. De modo particular es adecuado Joncryl® ADR 4468. El componente v es usado en particular en mezclas de poliésteres que tienen PLA.

Los poliéster y mezclas de poliésteres de acuerdo con la invención pueden contener preferiblemente los siguientes materiales de relleno.

50 El carbonato de calcio puede ser usado por ejemplo, en 10 a 25 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 12 a 18 % en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros. Entre otros, ha probado ser adecuado el carbonato de calcio de la compañía Omya. El carbonato de calcio exhibe por regla general un promedio de tamaño de partícula de 0,5 a 10 micrómetros, preferiblemente 1 - 5, de modo particular preferiblemente 1 - 2,5 micrómetros.

55 El talco puede ser usado por ejemplo, en 3 a 40 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 a 30 % en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros. Entre otros, ha probado ser

adecuado el talco de la compañía Mondo Minerals. El talco exhibe por regla general un promedio de tamaño de partícula de 0,5 - 10, preferiblemente 1 - 8, de modo particular preferiblemente 1 - 3 micrómetros.

Aparte de los materiales de relleno carbonato de calcio y talco, pueden estar presentes aun otros minerales, como: grafito, yeso, negro de humo, óxido de hierro, cloruro de calcio, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wolastonita, mica, montmorillonita, fibras minerales como fibras de vidrio y fibras naturales.

Las fibras naturales son por regla general fibras de celulosa, fibras de yute de Java, fibras de cáñamo, harina de madera o cáscaras de patata. Son usadas preferiblemente en 1 a 20 % en peso, referido a la mezcla de polímeros.

Los minerales, inclusive los materiales de relleno carbonato de calcio y talco pueden ser usados también como nanomateriales de relleno. Los nanomateriales de relleno son en particular silicatos en capas finamente divididos, preferiblemente minerales de arcilla, de modo particular preferiblemente minerales de arcilla que contienen montmorillonita, cuya superficie está modificada con una o varias sales de amonio cuaternario y/o sales de fosfonio y/o sales de sulfonio. Como minerales de arcilla se prefieren montmorillonitas y bentonitas naturales.

En suma, a las mezclas de poliésteres pueden añadirse, por ejemplo, materiales de relleno en 5 a 35 % en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros.

Los (co)poliésteres con baja concentración de THF accesibles con el procedimiento de acuerdo con la invención, como por ejemplo, PBS entran en consideración solos o en mezclas de polímeros para numerosas aplicaciones como productos de moldeo por inyección, productos termoformados, películas o espumas. Al respecto, los (co)poliésteres son usados frecuentemente en mezclas con otros biopolímeros, como ácido poliláctico, polihidroxialcanoatos, poliésteres alifáticos-aromáticos degradables biológicamente, almidones, almidones termoplastificados, materiales minerales de relleno u otros aditivos como por ejemplo, lubricantes, agentes de formación de núcleo, plastificantes o pigmentos.

Preferiblemente, durante la fabricación de las mezclas de polímeros descritas en los siguientes documentos, se usa el procedimiento de acuerdo con la invención: WO 2005/017034, WO 2006/074815, WO 2010/034685, WO 2010/034710, WO 2010/034711, WO 2010/034712, WO 2011/045293, WO 2011/054786, WO 2011/086030, WO 2012/055796, WO 2012/113744, WO 2012/152820, WO 2013/000847, WO 2013/000892, WO 2013/017431, WO 2014/075997, WO 2014/075998, WO 2015/169659, WO 2015/169660, WO 2018/114215, PCT/EP2018/058735, PCT/EP2018/071601, PCT/EP2018/071607.

Los (co)poliésteres alifáticos y alifáticos-aromáticos preferidos y las mezclas de poliésteres de los contienen, son degradables biológicamente.

En el sentido de la presente invención, el rasgo "biológicamente degradable" es entonces satisfecho para una sustancia o una mezcla de sustancias, cuando esta sustancia o mezcla de sustancias exhibe, de modo correspondiente a DIN EN 13432, un grado porcentual de degradación biológica de por lo menos 90 %.

En general, la capacidad de degradación biológica conduce a que los/las poliésteres/mezclas de poliésteres se descompongan en un intervalo de tiempo medido y verificable. La degradación puede ocurrir por vía enzimática, hidrolítica, oxidativa y/o por la acción de radiación electromagnética, por ejemplo, radiación UV y ser causada usualmente en parte predominante por la acción de microorganismos, como bacterias, levaduras, hongos y algas. La capacidad de degradación biológica es cuantificada por ejemplo mezclando los poliésteres con compost y almacenando durante un tiempo determinado. Por ejemplo, de acuerdo con DIN EN 13432, se deja fluir aire libre de CO<sub>2</sub> a través del compost maduro durante el compostaje y se somete éste a un programa definido de temperatura. Para ello, la capacidad de degradación biológica es definida mediante la relación de la liberación neta de CO<sub>2</sub> por la muestra (después de deducir la liberación de CO<sub>2</sub> por el compost sin muestra) a la liberación máxima de CO<sub>2</sub> de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra), como grado porcentual de la degradación biológica. Los poliésteres(mezclas) biológicamente degradables muestran por regla general ya después de pocos días de compostaje, claros síntomas de degradación, como crecimiento de hongos, formación de grietas y huecos.

Por ejemplo, en las normas ASTM D 5338 y ASTM D 6400 se describen otros métodos para la determinación de la capacidad de degradación biológica.

La ley 10/2011 de la UE establece valores límite para los materiales plásticos, que están en contacto con alimentos. Los materiales de empaque de poliésteres alifáticos no purificados como polibutilensuccinato (PBS) no satisfacen los requerimientos de esta norma y por ello no entran en consideración para aplicaciones en alimentos. En particular los contaminantes cíclicos en los poliésteres, como THF, monómeros dímeros, trímeros y tetrámeros cíclicos, pueden migrar desde los materiales de empaque, bajo las diferentes condiciones de prueba. El procedimiento de acuerdo con la invención entrega a partir de ahora poliésteres alifáticos, cuyas concentraciones de impurezas cíclicas han disminuido claramente y que alcanzan los valores límite requeridos en la ley 10/2011 de la UE. Al respecto, el procedimiento de acuerdo con la invención ha probado ser más eficiente que los procedimientos descritos de los documentos EP-A 228399 y EP-A 2623540.

A continuación se describe en más detalle el procedimiento de acuerdo con la invención.

Los (co)poliésteres son fabricados como se describió en la literatura o al principio.

Al principio se describe el procedimiento para la fabricación en una unidad de desgasificación, de un (co)poliéster en donde el (co)poliéster consiste al menos parcialmente en unidades de 1,4-butilendicarboxilato, caracterizado porque el (co)poliéster crudo es desgasificado en presencia de 0,1 a 5 % en peso, referido al peso total de los materiales de carga, de un agente de arrastre, preferiblemente continuamente durante un promedio de tiempo de residencia de 0,1 a 2 minutos, y a una presión entre 5 a 300 mbar.

Una forma preferida de realización se refiere a un procedimiento para la fabricación de una mezcla de polímeros que contiene uno o varios (co)poliéster(es), que está(n) constituido(s) al menos al menos parcialmente por unidades de 1,4-butilendicarboxilato, en una unidad de desgasificación que simultáneamente actúa como unidad de mezcla, caracterizado porque el (co)poliéster crudo es mezclado dado el caso con otros polímeros y sustancias auxiliares, y es desgasificado en presencia de 0,1 a 5 % en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros, de un agente de arrastre como preferiblemente agua, preferiblemente de modo continuo durante un promedio de tiempo de residencia de 0,1 a 2 minutos y a una presión entre 0,1 a 300 mbar - preferiblemente entre 5 a 100 mbar.

La mezcla y desgasificación son realizadas preferiblemente de modo continuo en un extrusor, un amasador continuo (reactor List) o un mezclador estático. A modo de ejemplo se mencionan los siguientes elementos: en el mezclador estático pueden usarse elementos SMR, SMX, SMXL o combinaciones de ellos, por ejemplo, de la compañía Sulzer Chemtech AG, Suiza. Son ejemplos de un reactor List, dependiendo del campo de aplicación: un DISCOTHERM B de un huso o reactores CRP y ORP de dos husos. Como extrusores entran en consideración extrusores de uno o dos husos.

Sin embargo, la mezcla y desgasificación puede ser ejecutada también de modo semicontinuo - por ejemplo, en una cascada de recipientes con agitación - o como procedimiento discontinuo como lote - por ejemplo, en un recipiente con agitación.

La desgasificación es más eficiente por adición de un agente de arrastre. Para ello se ajusta un vacío entre 5 y 300 mbar, preferiblemente 5 a 100 mbar y en particular preferiblemente de 10 a 60 mbar. Las temperaturas en la unidad de desgasificación están por regla general en 180 a 280 °C y preferiblemente 200 a 250 °C.

Como agentes de arrastre pueden usarse en particular alcoholes, como preferiblemente metanol o etanol, dado el caso, también como soluciones acuosas de alcohol, n-hexano, ciclohexano o acetona. De modo particular preferiblemente se usa agua o vapor de agua como agente de arrastre.

El agente de arrastre es preferiblemente inyectado en el espacio de cabeza de la unidad de desgasificación. Esto tiene como ventaja que conduce a la formación de una película homogénea de (co)poliéster en la unidad de desgasificación y se evitan, por ejemplo, la formación de burbujas o formación de espuma en la película de (co)poliéster. También puede ser ventajoso añadir al agente de arrastre, mezclando, un gas de soporte preferiblemente inerte, como nitrógeno, dióxido de carbono o aire.

La cantidad de agente de arrastre está por regla general entre 0,1 y 5 % en peso, preferiblemente 0,3 a 2 % en peso, referida al (co)poliéster crudo. Cantidades más elevadas de agente de arrastre pueden conducir a una degradación considerable del (co)poliéster en la unidad de desgasificación. Con una concentración más baja del agente de arrastre, se reduce siendo muy baja la disminución en la concentración en el poliéster crudo de contaminantes cíclicos como THF.

Durante el uso de mezclas de polímeros en el procedimiento de acuerdo con la invención, la cantidad del agente de arrastre está por regla general entre 0,1 y 5 % en peso, preferiblemente 0,3 a 3 % en peso, referida al peso total de la mezcla de polímeros.

En la unidad de desgasificación discontinua se ajusta por regla general un tiempo de reacción inferior a 30 minutos, y en el procedimiento continuo, como por ejemplo, en el extrusor se ajusta un promedio de tiempo de residencia de 0,1 a 2 minutos. Tiempos de residencia más largos conducirían a una degradación reforzada del poliéster policondensado, con menores tiempos de residencia no es suficiente la disminución en la concentración de los contaminantes como THF. El promedio de tiempo de residencia puede ser determinado mediante el volumen de producto fundido en el reactor respecto al flujo volumétrico que sale.

También puede ser ventajoso, reducir la actividad del catalizador de reacción mediante adición por una vez o cantidades adicionales de los desactivadores descritos anteriormente, como por ejemplo, ácido fosforoso.

Como unidades de desgasificación entran en consideración, aparte del extrusor de doble huso preferido, también un extrusor de un huso, amasador (por ejemplo, amasador Buss), extrusor de rodillos planetarios.

En el procedimiento de acuerdo con la invención disminuye claramente la concentración de los contaminantes. Por regla general, en poliésteres que tienen 1,4-butanodiol, el contenido residual de THF del poliéster alifático se reduce a la mitad o preferiblemente a un cuarto y en particular preferiblemente a un décimo del contenido original de THF.

Por regla general, el poliéster alifático purificado exhibe un contenido residual de THF de menos de 30 ppm, preferiblemente menos de 10 y en particular preferiblemente menos de 1 ppm.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención se fabrican de manera práctica y eficiente mezclas de polímeros de (co)poliéster, que tienen baja concentración de contaminantes como tetrahidrofurano.

#### 5 Procedimientos de medición:

La determinación del índice de viscosidad ocurre de acuerdo con DIN 53728 parte 3, 3 de enero de 1985. Como solvente se usó la mezcla de fenol/diclorobenceno en la relación en peso 50/50.

10 La determinación de la tasa de flujo volumétrico de producto fundido (MVR) ocurrió de acuerdo con ISO 1133. Las condiciones de prueba fueron 190 °C, 2,16 kg. El tiempo de fusión fue de 4 minutos. La MVR indica la velocidad de la extrusión de una parte moldeada de plástico fundido, a través de una herramienta de extrusión de longitud y diámetro determinados, bajo las condiciones descritas anteriormente: temperatura, carga y posición del pistón. Se determina el volumen extrudido en un tiempo determinado, en el cilindro de un plastómetro de extrusión.

Mediciones técnicas de aplicación:

15 Los pesos Mn y Mw moleculares de los poliésteres parcialmente aromáticos fueron determinados de acuerdo con DIN 55672-1 mediante CET: agente de elución hexafluoroisopropanol (HFIP) + 0,05 % en peso de sal de K de ácido trifluoroacético; la calibración ocurrió con estándares de polimetilmetacrilato de distribución estrecha. La evaluación tuvo que ser abortada después de 18,83 ml (aproximadamente M= 300 g/mol), puesto que para masas molares más pequeñas, el cromatograma se distorsionó por los contaminantes de la muestra o el agente de elución de CET.

La tasa volumétrica de producto fundido MVR fue medida a 190 °C y 2.16 kg de acuerdo con ISO 1133-1 DE.

20 Los oligómeros fueron caracterizados mediante cromatografía de gases acoplada con espectroscopía de masas (GC-MS). Se disolvieron 24.41 mg de muestra en 1.2 ml de diclorometano. Se colocó la ampolla durante 30 minutos en el mezclador de rodillos. La ionización ocurrió mediante iones positivos, ionización química e ionización por colisión con electrones. La disolución ocurrió mediante disolución individual.

Sustancias de partida

25 Poliéster i-1: GS-PLA® FZ91PD, polibutilensuccinato de la compañía Mitsubishi Chemical Corp. con un MVR de 4 cm<sup>3</sup>/10 min

Poliéster i-2: BioPBS FZ71PM, polibutilensuccinato de la compañía Mitsubishi Chemical Corp. con un MVR de 17 cm<sup>3</sup>/10 min

Copoliéster ii-1: polibutilensebacato-co-tereftalato de la compañía BASF con un MVR de 1 cm<sup>3</sup>/10 min

30 Copoliéster ii-2: polibutilensebacato-co-tereftalato de la compañía BASF con un MVR de 9 cm<sup>3</sup>/10 min

Polímero iii-1: ingeo® 4044D, ácido poliláctico la compañía NatureWorks con un MVR de 3 cm<sup>3</sup>/10 min

Polímero iii-2: ingeo® 3251D, ácido poliláctico de la compañía NatureWorks con un MVR de 30 cm<sup>3</sup>/10 min

Material de relleno iv-1: Microtalc IT Extra de la compañía Mondo Minerals

Lubricante v-1: Erucamida

35 Agente de arrastre x: agua

Ejecución de la desgasificación

40 Los ensayos fueron realizados en un extrusor de doble huso con diámetro de 40 mm y una longitud de 44D. El promedio de tiempo de residencia de producto fundido fue de 15 segundos a 1 minuto. Las temperaturas en la salida fueron ajustadas a 245 °C. El agua fue inyectada en el espacio de cabeza del extrusor. En la Tabla 1 se encuentran los otros parámetros.

Tabla 1

| Sustancia de partida | Unidad    | V-1  | V-2  | E3   | V-4  | V-5  | V-6  | E7   |
|----------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| i-1                  | % en peso | 45,0 | 45,0 | 44,8 |      |      |      |      |
| i-2                  | % en peso |      |      |      | 54,8 | 54,8 | 54,5 | 54,2 |

# ES 2 948 811 T3

| Sustancia de partida | Unidad    | V-1  | V-2  | E3   | V-4  | V-5  | V-6  | E7   |
|----------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| ii-1                 | % en peso | 10,0 | 10,0 | 9,9  |      |      |      |      |
| ii-2                 | % en peso |      |      |      | 4,7  | 4,7  | 4,7  | 4,7  |
| iii-1                | % en peso | 15,0 | 15,0 | 14,9 |      |      |      |      |
| iii-2                | % en peso |      |      |      | 20,0 | 20,0 | 19,9 | 19,8 |
| iv-1                 | % en peso | 30,0 | 30,0 | 29,9 | 20,2 | 20,2 | 20,1 | 20,0 |
| v-1                  | % en peso |      |      |      | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  |
| x                    | % en peso |      |      | 0,5  |      |      | 0,5  | 1    |
|                      |           |      |      |      |      |      |      |      |
| Presión              | mbar      | 600  | 50   | 50   | 300  | 30   | 30   | 30   |
| Contenido de THF     | ppm       | 40   | 20   | 10   | 3    | 1,5  | 1    | < 1  |

# REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un (co)poliéster, en donde el (co)poliéster consiste al menos parcialmente en unidades de 1,4-butilendicarboxilato, en una unidad de desgasificación, caracterizado porque el (co)poliéster crudo es desgasificado en presencia de 0,1 a 5 % en peso, referido al peso total de las sustancias de partida, de un agente de arrastre a una presión entre 5 a 300 mbar.
2. Procedimiento para la fabricación de una mezcla de polímeros que contiene uno o varios (co)poliéster(es), que está constituido al menos un parcialmente por unidades 1,4-butilendicarboxilato, en una unidad de desgasificación, la cual simultáneamente actúa como unidad de mezcla, caracterizado porque el (co)poliéster crudo es mezclado, dado el caso, con otros polímeros y sustancias auxiliares y es desgasificado en presencia de 0,1 a 5 % en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros, de un agente de arrastre una presión entre 0,1 a 300 mbar.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el agente de arrastre es agua.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque el agente de arrastre es inyectado en el espacio de cabeza de la unidad de desgasificación.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque la unidad de desgasificación es un extrusor y es desgasificada en un promedio de tiempo de residencia de 0,1 a 2 minutos.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la unidad de desgasificación exhibe una temperatura interior de 200 °C a 250 °C.
7. Procedimiento de acuerdo con una reivindicación 1, caracterizado porque es desgasificado en presencia de 0,3 a 2 % en peso, referido al peso total del (co)poliéster crudo, del agente de arrastre agua.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque es desgasificado en presencia de 0,3 a 3 % en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros, del agente de arrastre agua.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el (co)poliéster es un polibutilensuccinato, polibutilensuccinato-coadipato, polibutilensuccinato-cosebacato, polibutilenadipato-cotereftalato y/o polibutilensebacatcotereftalato.
10. Procedimiento de acuerdo con la de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque es desgasificado a una presión entre 5 y 100 mbar.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o 8, caracterizado porque la mezcla de polímeros fabricada exhibe un contenido residual de THF inferior a 10 ppm, preferiblemente inferior a 1 ppm.