

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 772**

51 Int. Cl.:

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2019** **PCT/FR2019/051282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2019** **WO19229394**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2019** **E 19737183 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** **EP 3802660**

54 Título: **Procedimiento de cristalización de un poliéster que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol**

30 Prioridad:

31.05.2018 FR 1854738

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2024

73 Titular/es:

ROQUETTE FRERES (100.0%)
1 rue de la Haute Loge
62136 Lestrem, FR

72 Inventor/es:

JACQUEL, NICOLAS;
SAINT-LOUP, RENÉ;
DAUSQUE, AUDREY;
NAUDIN, SÉBASTIEN y
DESCAMPS, NICOLAS

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 986 772 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de cristalización de un poliéster que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere al campo de los polímeros y trata muy especialmente de un procedimiento de cristalización de poliéster que comprende unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol.

10 **Antecedentes tecnológicos de la invención**

El tereftalato de polietileno (PET) es un material plástico muy extendido y sus aplicaciones industriales son numerosas. Sin embargo, en ciertas condiciones de uso o para ciertas aplicaciones específicas, este poliéster no tiene necesariamente todas las propiedades requeridas. Es por lo que se han desarrollado PET modificados con glicol (PETg). Son, generalmente, poliésteres que comprenden, además de las unidades de etilenglicol y de ácido tereftálico, unidades de ciclohexanodimetanol (CHDM). La introducción de este diol en el PET le permite adaptar las propiedades a la aplicación pretendida, por ejemplo, mejorar su resistencia al choque o sus propiedades ópticas.

Por motivos esencialmente ecológicos, los materiales de plástico procedentes de la petroquímica están cada vez menos aprobados y han comenzado a salir a la luz nuevas soluciones.

Las fuentes renovables han hecho así su aparición en los poliésteres termoplásticos y otros PET modificados se han desarrollado introduciendo en el poliéster unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, en particular, la isosorbida. Estos poliésteres modificados presentan temperaturas de transición vítrea más altas que los PET clásicos ($T_g=75-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) o los PETg que comprenden CHDM ($T_g=75-85\text{ }^{\circ}\text{C}$) y, por lo tanto, características termomecánicas mejoradas. En comparación, la transición vítrea de los copoliésteres de PET que contienen isosorbida puede alcanzar hasta $210\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los poliésteres que comprenden unidades de isosorbida son poliésteres que pueden escogerse para la fabricación de numerosos productos especializados.

Tradicionalmente, los poliésteres se obtienen por fusión, pero esta técnica no permite alcanzar las altas masas molares ($>16.000\text{ g/mol}$) requeridas para las aplicaciones que requieren propiedades mecánicas importantes o viscosidades fundidas elevadas necesarias para su transformación.

Por lo tanto, se pueden obtener masas molares más altas a través de un procedimiento particular, a saber, la postcondensación en el estado sólido del polímero, y en particular, del poliéster. A modo de ejemplo, es generalmente este procedimiento el que se emplea para la obtención de poliésteres para uso en fibras o uso en botellas. Es decir, poliésteres que cumplen con los criterios cualitativos impuestos por las normas industriales para la fabricación de fibras o botellas.

En términos generales, la postcondensación en estado sólido se realiza en dos fases. En una primera fase, los gránulos de poliéster se cristalizan en un flujo de nitrógeno o al vacío a una temperatura cercana a la temperatura óptima de cristalización del poliéster en cuestión. Las presiones empleadas son inferiores a 10 mbar absolutos, y generalmente del orden de 5 mbar absolutos. El interés de la cristalización es evitar la aglomeración a alta temperatura de los gránulos y concentrar los extremos de las cadenas en los dominios amorfos.

Una vez cristalizados, los gránulos se calientan a continuación en una segunda fase a una temperatura más alta para realizar la postcondensación en estado sólido propiamente dicha, generalmente entre $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por debajo de la temperatura de fusión del polímero. Esta etapa permite aumentar la masa molar del polímero. Industrialmente, la cristalización y la postcondensación en estado sólido se realizan al vacío, que es preferible a un flujo de nitrógeno más caro. Como se ha mencionado anteriormente, las presiones empleadas son inferiores a 10 mbar absolutos, y generalmente cercanas a 5 mbar absolutos.

Para la mayoría de los poliésteres, en estas condiciones, la etapa de cristalización no presenta ningún problema en particular. Sin embargo, la Solicitante ha constatado que los poliésteres que contenían unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, especialmente isosorbida, tendían a expandirse durante la etapa de cristalización. Para el experto en la técnica especialista en polímeros, este fenómeno de expansión también se conoce con el término inglés "pop-corning".

Este fenómeno de expansión de los poliésteres que comprende unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol plantea varios problemas. En primer lugar, la formación de gránulos expandidos de poliésteres da lugar a la obtención de esferas vacías muy frágiles que se rompen bajo agitación y, por lo tanto, causan la formación de partículas finas no deseadas. En segundo lugar, el fenómeno de expansión produce la desestructuración macroscópica del poliéster, lo que conlleva la creación de gránulos de poliéster heterogéneos: presentan morfologías no homogéneas y es probable que evolucionen a diferentes velocidades, por ejemplo, durante una etapa de postcondensación en estado sólido. Esto conlleva una heterogeneidad de las masas molares del poliéster. En tercer lugar, la Solicitante también ha constatado

una mayor aglomeración en estos gránulos expandidos, lo que hace que su dosificación sea significativamente más compleja y menos precisa.

Por lo tanto, sería muy ventajoso poder limitar, o incluso suprimir, el fenómeno de expansión producido por la cristalización de los poliésteres que comprenden unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol.

Las investigaciones han demostrado que pocos documentos informan sobre los fenómenos de expansión durante la cristalización. Sin embargo, este fenómeno se conoce desde la década de 1990 en el caso del polinaftalato de etileno (PEN).

Con el fin de eliminar la expansión, el documento US-4.963.644 relativo a un procedimiento de cristalización del polinaftalato de etileno describe el uso de un flujo de nitrógeno o la generación de un vacío para lograr una desvolatilización entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de reblandecimiento, es decir, cuando el polímero aún no está en un estado ablandado. Sin embargo, esta solución conlleva un aumento del tiempo de cristalización, lo que hace que el procedimiento sea menos eficiente y más caro.

El documento US-5.663.290 describe que el polinaftalato de etileno puede secarse previamente durante la granulación para reducir el contenido de agua por debajo de un límite a partir del cual aparece el fenómeno de expansión (4200 ppm en el caso del PEN). La granulación se realiza en un granulador bajo el agua, luego un flujo de gas inerte permite secar los gránulos a temperatura ambiente. Estos gránulos obtenidos se embolsan en vacío para evitar la reabsorción de agua del material. Sin embargo, esta solución requiere modificar el procedimiento de granulación, una cantidad importante y cara de gas inerte y complica el envasado y el uso de los gránulos.

El documento US-5.744.578 describe una cristalización de un prepolímero de PEN en presencia de un líquido o mezcla de líquidos presurizadores que no degrada el polímero. Si el líquido no tiene una presión de vapor suficiente para evitar la expansión de los gránulos, el medio se presuriza con un gas inerte. Este método tiene poco interés, ya que requiere una etapa suplementaria de separación del polímero y el líquido.

Todas estas soluciones conocidas hasta la fecha se refieren a homopolímeros o copolímeros de polinaftalato de etileno y no son necesariamente satisfactorias y extrapolables a poliésteres que contengan unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol.

Con el fin de limitar los fenómenos de expansión de los poliésteres susceptibles de ser postcondensados, el documento US-5.391.694 describe la modificación de la forma de dichos gránulos mediante el uso de boquillas de extrusión especiales para la granulación. Al modificar la morfología de los gránulos, la difusión del agua o del aire puede acelerarse durante la cristalización, al igual que la de los coproductos durante la postcondensación, lo que aumenta la velocidad de la PCS. Esta solución es relativamente restrictiva, ya que requiere la instalación de una boquilla de extrusión especial antes del procedimiento, lo que también lo encarece. WO 2018/024988 A1 se refiere al uso de un poliéster termoplástico semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol para la fabricación de cuerpos huecos biestirados. El ejemplo 2 describe la preparación de un poliéster termoplástico semicristalino P2 y su uso para la fabricación de botellas. Este poliéster P2 ha sometido a una etapa de aumento de masa molar mediante postcondensación.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de desarrollar nuevos procedimientos que permitan suprimir el fenómeno de expansión observado durante la cristalización de poliésteres que comprenden unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, sin que dichos procedimientos presenten los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior.

Por lo tanto, la Solicitante tiene el mérito de haber desarrollado, a través de condiciones especiales durante la etapa de cristalización, un procedimiento que permite limitar, o incluso suprimir, el fenómeno de expansión de los poliésteres que comprende unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, en particular isosorbida, y así liberarse de los problemas que genera.

Resumen de la invención

La invención trata de un procedimiento de cristalización de un poliéster que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, y que comprende las siguientes etapas de:

- provisión de un poliéster semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol,
- cristalización de dicho poliéster,

estando dicho procedimiento caracterizado por que la etapa de cristalización se realiza a una presión comprendida en el intervalo que oscila de 600 a 800 mbar absolutos y por que también comprende una etapa de secado del poliéster antes de la etapa de cristalización para obtener un contenido de agua del poliéster inferior al 0,1 %.

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de limitar, o incluso suprimir, el fenómeno de expansión observado durante la cristalización de poliésteres que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol. Por lo tanto, el procedimiento ya no genera gránulos en forma de esferas frágiles que se rompen y producen partículas finas, no da lugar a la desestructuración macroscópica del poliéster que origina de gránulos heterogéneos y, finalmente, al

Descripción detallada de la invención

La invención trata de un procedimiento de cristalización de un poliéster que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, y que comprende las siguientes etapas de:

- provisión de un poliéster semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol,
- cristalización de dicho poliéster,

estando dicho procedimiento caracterizado por que la etapa de cristalización se realiza a una presión comprendida en el intervalo que oscila de 600 a 800 mbar absolutos y por que también comprende una etapa de secado del poliéster antes de la etapa de cristalización para obtener un contenido de agua del poliéster inferior al 0,1 %.

El procedimiento según la invención permite así obtener un poliéster cristalizado.

Sorprendentemente, la Solicitante ha constatado que el fenómeno de expansión observado durante la cristalización de los poliésteres que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol podía limitarse en gran medida, o incluso suprimirse por completo, cuando se aplicaban condiciones especiales durante la cristalización. En efecto, cuando la cristalización se realiza a una presión de al menos 600 a 800 mbar absolutos, el fenómeno se limita considerablemente y se suprime para presiones de 800 mbar absolutos.

Las condiciones identificadas por la Solicitante permiten, en comparación con las soluciones propuestas por la técnica anterior en el caso del polinaftalato de etileno, obtener un procedimiento menos caro y más rápido para cristalizar un poliéster que comprenda al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol.

Por lo tanto, la primera etapa del procedimiento de cristalización según la invención consiste en proporcionar un poliéster semicristalino que comprende una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol.

Según la presente invención, la unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol del poliéster puede ser isosorbida, isomanida, isoidida o una de sus mezclas. Preferiblemente, la unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol es isosorbida.

La isosorbida, la isomanida y la isoidida pueden obtenerse, respectivamente, mediante deshidratación de sorbitol, manitol e iditol. En lo que se refiere a la isosorbida, es comercializada por la Solicitante con la marca POLYSORB® Isosorbide.

El poliéster suministrado en esta primera etapa puede presentarse en una forma utilizada tradicionalmente por el experto en la técnica, es decir, por ejemplo, en forma de gránulos.

Según una realización particular, el poliéster empleado en el procedimiento de cristalización según la invención es un poliéster semicristalino termoplástico que comprende:

- al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A),
- al menos una unidad de diol (B) distinta de la unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A),
- al menos una unidad de ácido dicarboxílico aromático (C).

Según esta realización, la unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A) es como se ha definido anteriormente.

La unidad de diol (B) del poliéster termoplástico puede ser una unidad de diol alicíclico, una unidad de diol alifático no cíclico o una mezcla de una unidad de diol alicíclico y de una unidad de diol alifático no cíclico.

En el caso de una unidad de diol alicíclico, también llamado diol alifático y cíclico, se trata de una unidad diferente del 1,4: 3,6-dianhidrohexitol. Por lo tanto, puede tratarse de un diol elegido del grupo que comprende 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, espiroglicol, triclo[5.2.1.0^{2,6}]decanodimetanol (TCDDM), 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutandiol, tetrahidrofurano-dimetanol (THFDM), furano-dimetanol, 1,2-ciclopentanodiol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, dioxanglicol (DOG), norbornanodiol, adamantanodiol, pentaciclo-pentadecano-dimetanoles o una mezcla de estos dioles.

Preferiblemente, la unidad de diol alicíclico es el 1,4-ciclohexanodimetanol. La unidad de diol alicíclico (B) puede estar en la configuración *cis*, en la configuración *trans* o puede ser una mezcla de dioles en la configuración *cis* y *trans*.

En el caso de una unidad de diol alifático no cíclico, puede tratarse de un diol alifático no cíclico lineal o ramificado, pudiendo dicho diol alifático no cíclico estar también saturado o insaturado. Un diol alifático no cíclico lineal saturado es, por ejemplo, etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y/o 1,10-decanodiol. Un diol alifático no cíclico ramificado saturado es, por ejemplo, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, propilenglicol y/o neopentilglicol. Una unidad de diol alifático insaturado es, por ejemplo, *cis*-2-buten-1,4-diol. Preferiblemente, la unidad de diol alifático no cíclico es etilenglicol.

La unidad de ácido dicarboxílico aromático (C) se elige de los ácidos dicarboxílicos aromáticos conocidos por el experto en la técnica. El ácido dicarboxílico aromático puede ser un derivado de los naftalatos, tereftalatos, furanoatos, tiofenodicarboxilato, piridino-dicarboxilato o incluso de isoftalatos o sus mezclas. Ventajosamente, el ácido dicarboxílico aromático es un derivado de los tereftalatos y, preferiblemente, el ácido dicarboxílico aromático es el ácido tereftálico.

Las cantidades en diferentes unidades podrán ser fácilmente adaptadas por el experto en la técnica para la obtención de un carácter semicristalino. Por ejemplo, un poliéster termoplástico semicristalino puede comprender:

- una cantidad molar de unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A) que oscile del 1 al 15 % en moles;
- una cantidad molar de unidades de diol alicíclico (B) distinto de las unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A) que oscile del 30 al 54 % en moles;
- una cantidad molar de unidades de ácido tereftálico (C) que oscile del 45 al 55 % en moles.

Expresándose las cantidades molares en relación a la cantidad molar total de dicho poliéster.

Siempre según esta realización particular, la relación molar de unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de las unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A) y de las unidades de dioles (B) distintas de las unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A), es decir $(A)/[(A)+(B)]$, es de al menos 0,01 y como máximo 0,90. Ventajosamente, esta relación es de al menos 0,05 y como máximo 0,65.

Según una primera variante de esta realización particular, la unidad de diol (B) del poliéster termoplástico el poliéster es una unidad de diol alicíclico elegido del grupo que comprende 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles. Preferiblemente, la unidad de diol alicíclico es 1,4-ciclohexanodimetanol. Así, según esta variante, el poliéster está exento de etilenglicol.

Según una segunda variante de esta realización particular, la unidad de diol (B) del poliéster termoplástico el poliéster es un diol alifático no cíclico lineal saturado elegido del grupo que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y/o 1,10-decanodiol. Preferiblemente, el diol alifático no cíclico lineal saturado es etilenglicol.

La segunda etapa del procedimiento consiste en cristalizar dicho poliéster. La cristalización es un fenómeno por el cual un cuerpo, en este caso el poliéster, pasa parcialmente al estado de cristal.

La etapa de cristalización del poliéster se obtiene mediante un calentamiento a la temperatura de cristalización. Más particularmente, el poliéster se calienta progresivamente siguiendo una rampa de temperatura hasta la temperatura de cristalización. Esta temperatura se mantiene durante un tiempo suficiente que permita su máxima cristalización.

La temperatura de cristalización depende de cada poliéster. Sin embargo, es una característica conocida y/o medible por el experto en la técnica. Así, en el procedimiento según la invención, la temperatura empleada para la cristalización del poliéster es determinada por el experto en la técnica a partir de estudios de calorimetrías diferenciales de barrido (DSC, por sus siglas en inglés).

Tradicionalmente, para los poliésteres con una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, la etapa de cristalización se realiza al vacío a una presión inferior a 10 mbar absolutos, como por ejemplo 5 mbar absolutos. O, como se ha mencionado anteriormente, la Solicitante ha constatado que la cristalización de los poliésteres que comprenden una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol en estas condiciones habituales de presión daba lugar a la expansión de dicho poliéster. Sin embargo, después de numerosas investigaciones, la Solicitante identificó condiciones particulares que permitían limitar en gran medida, o incluso liberarse por completo, de este fenómeno.

Así, según el procedimiento de la invención, la etapa de cristalización del poliéster que comprende una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol se realiza a una presión comprendida en el intervalo que oscila de 600 a 800 mbar absolutos. En particular, la cristalización se realiza a una presión de al menos 700 mbar absolutos. A 800 mbar absolutos de presión, el fenómeno de expansión del poliéster se suprime por completo.

Ventajosamente, la supresión del fenómeno de expansión mediante las condiciones de presión empleadas según la invención permite evitar la formación de gránulos expandidos de poliésteres y, por lo tanto, evitar la obtención de esferas vacías muy frágiles que se rompen bajo agitación y, por lo tanto, causan la formación de partículas finas no deseadas.

Además, el procedimiento según la invención permite un mantenimiento homogéneo de las morfologías de los gránulos que evolucionan así a velocidades similares durante, por ejemplo, una etapa de postcondensación en estado sólido. Por último, la supresión del fenómeno de expansión es ventajosa porque los gránulos no presentan una mayor aglomeración.

La etapa de cristalización según la invención se puede realizar en presencia o ausencia de un flujo de gas inerte, como por ejemplo un flujo de nitrógeno.

Según una realización particularmente ventajosa, esta etapa se lleva a cabo sin flujo de gas inerte, al contrario por lo tanto de lo que se conocía para el polinaftalato de etileno para limitar el fenómeno de expansión. Además, la ausencia de flujo de gas durante la cristalización es ventajosa en el marco de una etapa ulterior de postcondensación en estado sólido, ya que una etapa de este tipo consume estos gases. De esta manera, el procedimiento consume menos gas cuando se realiza una etapa de aumento de la masa molar del poliéster.

Según una realización particular, el procedimiento según la invención también comprende una etapa de recuperación del poliéster cristalizado.

El procedimiento según la invención comprende una etapa de secado del poliéster que comprende una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol anterior a la etapa de cristalización.

Esta etapa se realiza de manera que se obtiene un contenido de agua del poliéster inferior al 0,1 % y muy especialmente inferior al 0,05 %. El secado del poliéster permite ventajosamente contribuir a la disminución del fenómeno de expansión, en particular para presiones durante la etapa de cristalización comprendidas entre 600 y 800 mbar absolutos.

Según una realización particular, el procedimiento según la invención también comprende una etapa de aumento de masa molar. Esta etapa de aumento de masa molar se puede realizar por polimerización posterior del poliéster. Preferiblemente, la polimerización posterior se emplea mediante una etapa de postcondensación en estado sólido (PCS).

La PCS en estado sólido se realiza a una temperatura comprendida entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión del polímero. Así, para realizar esta etapa de PCS, es necesario que el poliéster sea semicristalino y esté cristalizado. Siendo la postcondensación una etapa muy conocida por el experto en la técnica, este último puede ajustar las condiciones operativas en función del poliéster para el que desea aumentar la masa molar.

En consecuencia, invención se refiere también con un procedimiento de aumento de masa molar de un poliéster semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol y que comprende las siguientes etapas de:

- provisión de un poliéster semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol como se ha definido anteriormente,
- cristalización de dicho poliéster,
- aumento de masa molar por postcondensación en estado sólido de dicho poliéster cristalizado,

estando dicho procedimiento caracterizado por que la etapa de cristalización se realiza a una presión comprendida en el intervalo que oscila de 600 a 800 mbar absolutos y por que también comprende una etapa de secado del poliéster antes de la etapa de cristalización para obtener un contenido de agua del poliéster inferior al 0,1 % y muy especialmente inferior al 0,05 %.

Como se ha mencionado anteriormente, la etapa de cristalización se realiza muy especialmente bajo una presión de al menos 700 mbar absolutos. A 800 mbar absolutos de presión, el fenómeno de expansión del poliéster se suprime por completo.

Del mismo modo, el poliéster provisto en la primera etapa puede ser tal y como se ha definido anteriormente.

Según una realización particular, el procedimiento de aumento de masa molar comprende una etapa de recuperación del poliéster después del aumento de la masa molar.

Este procedimiento de aumento de masa molar es especialmente ventajoso porque permite obtener poliésteres semicristalinos que presentan una masa molar aumentada limitando, e incluso suprimiendo, el fenómeno de expansión de dicho poliéster durante la etapa de cristalización. Por lo tanto, el poliéster recuperado al final del procedimiento no presenta esferas vacías muy frágiles que se rompen bajo agitación y que, por lo tanto, causan la formación de partículas finas no deseadas. Del mismo modo, en ausencia de expansión, el poliéster, que generalmente se presenta en forma de gránulos, tiene una estructura macroscópica homogénea, lo que permite obtener velocidades uniformes durante la etapa de postcondensación y, por lo tanto, al final del procedimiento, una homogeneidad de la masa molar de dicho poliéster.

La invención también se describe en los siguientes ejemplos a continuación, que deben considerarse meramente ilustrativos y no limitan en absoluto el alcance de la presente invención.

Ejemplos

En todos los ejemplos, la fórmula “% en moles/dioles” se refiere al % molar de isosorbida con respecto a los dioles.

La viscosidad reducida en la disolución (η_{red}) se evalúa con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde a 35 °C en una mezcla equimásica de fenol y de orto-diclorobenceno, tras la disolución del polímero a 135 °C con agitación magnética. Para estas mediciones, la concentración de polímero introducida es de 5 g/l.

Tasa de expansión: relación de la cantidad de gránulos de poliéster expandidos/cantidad total de poliéster x 100.

Tg: Temperatura de transición vítrea

Tf: temperatura de fusión

Para los ejemplos ilustrativos presentados a continuación, se usaron los siguientes reactivos:

- Isosorbida (pureza >99,5 %) Polysorb® P de Roquette Frères
- 1,4-Ciclohexanodimetanol (pureza del 99 %, mezcla de isómeros *cis* y *trans*)
- Ácido tereftálico (pureza 99+ %) de Accros
- Acetato de cobalto tetrahidratado (99,999 %) de Sigma Aldrich
- Etilenglicol (pureza >99,8 %) de Sigma-Aldrich
- Antioxidante: Irganox 1010 de BASF SE
- Antioxidante: Hostanox P-EPQ de Clariant
- Irgamod 195 de BASF SE
- Aditivo de polimerización que limita las reacciones de eterificación: hidróxido de tetraetilamonio en solución al 20 % en peso en agua de Sigma Aldrich
- Dióxido de germanio (>99,99 %) de Sigma Aldrich
- Óxido de dimetilestaño -(99 %) de Sigma Aldrich
- Acetato de sodio (>99 %) de Sigma Aldrich

Ejemplo 1: Síntesis de poliésteres

En este ejemplo, se han sintetizado cuatro poliésteres (1A, 1B, 1C y 1D) para una implementación según la invención y un poliéster comparativo (1E).

• Poliéster 1A

En un reactor de 100 L se introducen 21,05 kg de ácido tereftálico, 4,4 kg de isosorbida y 15,7 kg de ciclohexanodimetanol. A continuación, también se añaden a la pasta 12 g de óxido de dimetilestaño (catalizador) y 17,4 g de Irgamod 195.

A continuación, se calienta la mezcla de reacción progresivamente a 250 °C a 5 bares absolutos de presión y con agitación constante. El agua formada por esterificación se elimina continuamente durante la reacción. Se estima la tasa de esterificación a partir de la masa de destilado recogida. Al cabo de 4 h 30 min de esterificación, la presión del reactor disminuye hasta la presión atmosférica y la temperatura se lleva a 260 °C. Luego, la presión se reduce a 0,7 mbar absolutos en 100 minutos según una rampa logarítmica y la temperatura se lleva a 280 °C. Después de 100 minutos, el polímero se vierte en un tanque de agua y luego se corta en gránulos cilíndricos.

Las propiedades del poliéster final son las siguientes: $\eta_{red} = 54,3$ mL/g, $T_g = 112$ °C, $T_f = 259,6$ °C.

El poliéster también presenta una tasa de isosorbida medida por RMN 1H del 17,2 % en moles/dioles, una masa de 100 gránulos = 1,98 g y un contenido de agua del 0,33 %.

• Poliéster 1B

En un reactor de 100 L se introducen 21,05 kg de ácido tereftálico, 6,4 kg de isosorbida y 13,8 kg de ciclohexanodimetanol. A continuación, también se añaden a la pasta 12 g de óxido de dimetilestano (catalizador) y 17,4 g de Irgamod 195.

A continuación, se calienta la mezcla de reacción progresivamente a 250 °C a 5 bares absolutos de presión y con agitación constante. El agua formada por esterificación se elimina continuamente durante la reacción. Se estima la tasa de esterificación a partir de la masa de destilado recogida. Al cabo de unas 5 h de esterificación, la presión del reactor disminuye hasta la presión atmosférica y la temperatura se lleva a 260 °C. Luego, la presión se reduce a 0,7 mbar absolutos en 1 h 30 min según una rampa logarítmica y la temperatura se lleva a 280 °C. Después de 190 minutos, el polímero se vierte en un tanque de agua y luego se corta en gránulos cilíndricos.

Las propiedades del poliéster final son las siguientes: $\eta_{red} = 51,8$ mL/g, $T_g = 118$ °C.

El poliéster también presenta una tasa de isosorbida medida por RMN 1H del 27,1 % en moles/dioles, una masa por 100 gránulos = 0,91 g, y un contenido de agua del 0,43 %.

• Poliéster 1C

En un reactor de 100 L se introducen 29,0 kg de ácido tereftálico, 2,2 kg de isosorbida y 12,1 kg de etilenglicol. A continuación, también se añaden a la pasta 10,5 g de dióxido de germanio, 2,2 g de acetato de cobalto, 17,7 g de Hostanox PEPQ, 17,7 g de Iragnox 1010 y 5,4 g de solución acuosa (20 % en peso) de hidróxido de tetraetilamonio.

A continuación, se calienta la mezcla de reacción progresivamente a 250 °C a 3 bares absolutos de presión y con agitación constante. El agua formada por esterificación se elimina continuamente durante la reacción. Se estima la tasa de esterificación a partir de la masa de destilado recogida. Al cabo de unas 3 h de esterificación, la presión del reactor disminuye hasta la presión atmosférica en 15 min. Luego, la presión se reduce a 0,7 mbar absolutos en 30 min según una rampa logarítmica y la temperatura se lleva a 265 °C. Después de 100 minutos, el polímero se vierte en un tanque de agua y luego se corta en gránulos cilíndricos.

Las propiedades del poliéster final son las siguientes: $\eta_{red} = 49,8$ mL/g, $T_g = 87$ °C.

El poliéster también presenta una tasa de isosorbida medida por RMN 1H del 6,2 % en moles/dioles, una masa por 100 gránulos = 1,31 g, y un contenido de agua = 0,40 %.

• Poliéster 1D

En un reactor de 100 L se introducen 29,0 kg de ácido tereftálico, 3,7 kg de isosorbida y 11,4 de etilenglicol. A continuación, también se añaden a la pasta 11,6 g de dióxido de germanio, 2,7 g de acetato de cobalto, 17,7 g de Hostanox PEPQ, 17,7 g de Iragnox 1010 y 6,2 g de solución acuosa (20 % en peso) de hidróxido de tetraetilamonio.

A continuación, se calienta la mezcla de reacción progresivamente a 250 °C a 3 bares absolutos de presión y con agitación constante. El agua formada por esterificación se elimina continuamente durante la reacción. Se estima la tasa de esterificación a partir de la masa de destilado recogida. Al cabo de unas 3 h 30 min de esterificación, la presión del reactor disminuye hasta la presión atmosférica en 15 min. Luego, la presión se reduce a 0,7 mbar absolutos en 30 min según una rampa logarítmica y la temperatura se lleva a 265 °C. Después de 110 minutos, el polímero se vierte en un tanque de agua y luego se corta en gránulos cilíndricos.

Las propiedades del poliéster final son las siguientes: $\eta_{red} = 47,7$ mL/g, $T_g = 91$ °C.

El poliéster también presenta una tasa de isosorbida medida por RMN 1H del 10,2 % en moles/dioles, una masa por 100 gránulos = 1,17 g, y un contenido de agua del 0,47 %.

- Poliéster 1E: poliéster comparativo sin isosorbida

En un reactor de 3 L se introducen 695 g de ácido tereftálico y 337 g de etilenglicol. También se añaden a la pasta 0,2 g de óxido de germanio y 50 mg de acetato de sodio.

A continuación, se calienta la mezcla de reacción progresivamente a 270 °C a 6,6 bares absolutos de presión y con agitación constante. El agua formada por esterificación se elimina continuamente durante la reacción. Se estima la tasa de esterificación a partir de la masa de destilado recogida. Al cabo de unas 2 h 20 min de esterificación, la presión del reactor disminuye hasta la presión atmosférica en 20 min. Luego, la presión se reduce a 0,7 mbar absolutos en 90 min según una rampa logarítmica y la temperatura se lleva a 280 °C. Después de 50 minutos, el polímero se vierte en un tanque de agua y luego se corta en gránulos cilíndricos.

Las propiedades del polímero final son las siguientes: $\eta_{red} = 59,1$ mL/g, $T_g = 78$ °C, $T_f = 242$ °C. El polímero final también presenta una masa por 100 gránulos = 1,1 g, y un contenido de agua del 0,34 %.

Ejemplo 2: Demostración del fenómeno de expansión durante la cristalización.

Este ejemplo tiene como objetivo demostrar y evaluar el fenómeno de expansión durante una etapa de cristalización de un poliéster que contiene isosorbida.

Ensayo 1:

75 g de gránulos de poliéster 1A se ponen en rotación en un matraz acanalado de 500 ml. Se aplica un vacío de aproximadamente 0,5 mbar absolutos, luego se sumerge el matraz en un baño de aceite para calentarlo primero a 110 °C durante 15 minutos para eliminar cualquier resto de agua.

Los gránulos se calientan a continuación a la temperatura de cristalización de 165 °C con una rampa de 5 °C/min. La temperatura de cristalización se mantiene durante 100 minutos para garantizar que la cristalización se complete. Finalmente los gránulos cristalizados se enfrían lentamente antes de clasificarlos por identificación visual de los gránulos expandidos.

Estas condiciones experimentales provocan una tasa de expansión del 16 ± 2 % y la aglomeración de los gránulos alrededor de estos elementos expandidos. Cabe señalar que una temperatura del baño de 165 °C corresponde a una temperatura de 160 °C en contacto con la pared interna del matraz.

Ensayo 2:

Las mismas condiciones del ensayo 1 se reproducen a partir de gránulos de poliéster **1B**. Solo la temperatura de cristalización se modifica a 175 °C para corresponder a la temperatura óptima de cristalización para la tasa de isosorbida de este poliéster.

Estas condiciones experimentales provocan una tasa de expansión del 100 %.

Ensayo 3:

Las mismas condiciones del ensayo 1 se reproducen a partir de gránulos de poliéster **1C**. Solo la temperatura de cristalización se modifica a 165 °C para corresponder a la temperatura óptima de cristalización para la tasa de isosorbida de este poliéster.

Estas condiciones experimentales provocan una tasa de expansión del 80 %.

Ensayo 4:

Las mismas condiciones del ensayo 1 se reproducen a partir de gránulos de poliéster **1D**. Solo la temperatura de cristalización se modifica a 165 °C para corresponder a la temperatura óptima de cristalización para la tasa de isosorbida de este poliéster.

Estas condiciones experimentales provocan una tasa de expansión del 80 %.

Ensayo comparativo 5:

Las mismas condiciones del ensayo 1 se reproducen a partir de gránulos de poliéster **1E** que no contienen isosorbida.

En alto vacío, la cristalización del tereftalato de polietileno no produce la expansión de los gránulos.

Los diferentes ensayos realizados demuestran que el fenómeno de expansión está relacionado con la presencia de las unidades de isosorbida en los poliésteres.

Ejemplo 3: Limitación del fenómeno de expansión

El ensayo 1 se reproduce con diferentes valores de presión. Por lo tanto, a partir de los gránulos de poliéster 1A, se han aplicado diferentes condiciones de vacío durante la cristalización.

Los resultados se presentan en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Vacío (mbar absolutos)	Tasa de expansión (%)
0,5	16
10	16
20	9
40	10
200	3
600	1
800	0
900	0
1000 (con N2)	0
1000 (sin N2)	0

A partir de 600 mbar absolutos de presión, la tasa de expansión obtenida tras la cristalización disminuye considerablemente. La tasa de expansión es cero cuando la presión es de al menos 800 mbar absolutos.

Este ejemplo demuestra así que las condiciones según la invención permiten disminuir, o incluso suprimir completamente, el fenómeno de expansión del poliéster que contiene isosorbida durante la etapa de cristalización.

Ejemplo 4: Validación de los resultados con otros poliésteres

Los ensayos 2, 3 y 4 se reproducen con diferentes valores de presión para confirmar los resultados obtenidos con el poliéster 1A en el ejemplo anterior.

Los resultados se presentan en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2				
	Tasa de expansión (%)			
Vacío (mbar absolutos)	Poliéster 1B	Poliéster 1C	Poliéster 1D	Poliéster 1E comparativo
0,5	100	78	84	0
800	0	0	0	0
1000 (sin N2)	0	0	0	0
1000 (con N2)	0	0	0	0

Los resultados muestran que una presión de 800 mbar absolutos durante la cristalización permite eliminar el fenómeno de expansión en los poliésteres 1B, 1C y 1D que presentan un % molar de isosorbida con respecto a los dioles del 27,1 %, 6,2 % y 10,2 %, respectivamente.

Este ejemplo confirma que las condiciones de presión según la invención permiten suprimir el fenómeno de expansión en los poliésteres que contienen isosorbida.

Ejemplo 5: Impacto del contenido de agua en el fenómeno de expansión

El ensayo 1 se reproduce variando el contenido de agua del poliéster 1A. El material se sumerge en agua durante 72 horas o 160 horas, se seca a 110 °C en una estufa ventilada. Después de la cristalización se evalúa la tasa de expansión. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3

	Contenido de agua (%)	Tasa de expansión (%)
Material sumergido 160 horas	0,63	41
Material sumergido 72 horas	0,42	27
Material no modificado	0,33	16
Material seco 72 horas a 110 °C	0,03	2
Material seco 144 horas a 110 °C	0,02	1,5

Los resultados muestran que el fenómeno de expansión también depende del contenido de agua del poliéster, y que se reduce considerablemente cuando el material se seca.

- 5 Este comportamiento también se ha confirmado en el ensayo 2 variando el contenido de agua del poliéster 1B. Los resultados muestran que la cristalización del poliéster 1B que presenta un contenido de agua del 0,43 % conduce a una tasa de expansión del 100 %, mientras que el secado para obtener un contenido de agua del 0,04 % permite reducir la tasa de expansión al 8 % durante la cristalización.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de cristalización de un poliéster que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, y que comprende las siguientes etapas de:
 - provisión de un poliéster semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol,
 - cristalización de dicho poliéster,
 estando dicho procedimiento **caracterizado por que** la etapa de cristalización se realiza a una presión comprendida en el intervalo que oscila de 600 a 800 mbar absolutos y **por que** también comprende una etapa de secado del poliéster antes de la etapa de cristalización para obtener un contenido de agua del poliéster inferior al 0,1 %.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol es isosorbida.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el poliéster proporcionado es un poliéster semicristalino termoplástico que comprende:
 - al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A),
 - al menos una unidad de diol (B) distinta de la unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A),
 - al menos una unidad de ácido dicarboxílico aromático (C).
4. **Procedimiento** según la reivindicación 3, **caracterizado por que** la unidad de diol (B) de dicho poliéster, distinta de la unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A), es una unidad de diol alicíclico elegido del grupo que comprende 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, espiroglicol, tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decanodimetanol (TCDDM), 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutandiol, tetrahidrofurano-dimetanol (THFDM), furano-dimetanol, 1,2-ciclopentanodiol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, dioxanglicol (DOG), norbornano dioles, adamantanodioles, pentaciclo-pentadecano-dimetanoles o una mezcla de estos dioles, preferiblemente 1,4-ciclohexanodimetanol.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, **caracterizado por que** la unidad de diol (B) de dicho poliéster, distinta de la unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (A), es un diol alifático no cíclico lineal saturado elegido del grupo que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y/o 1,10-decanodiol, preferiblemente etilenglicol.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado por que** la unidad (C) de dicho poliéster es elegida del grupo que comprende los derivados de naftalatos, tereftalatos, furanoatos, tiofenodicarboxilato, piridino-dicarboxilato, isoftalatos o sus mezclas.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** también comprende una etapa de secado del poliéster antes de la etapa de cristalización para obtener un contenido de agua del poliéster inferior al 0,05 %.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** también comprende una etapa de aumento de masa molar de dicho poliéster después de la etapa de cristalización.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el aumento de masa molar de dicho poliéster se realiza por postcondensación en estado sólido (PCS).
10. Procedimiento de aumento de masa molar de un poliéster que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol y que comprende las siguientes etapas de:
 - provisión de un poliéster semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol,
 - cristalización de dicho poliéster,
 - aumento de la masa molar por postcondensación en estado sólido de dicho poliéster cristalizado.
 estando dicho procedimiento **caracterizado por que** la etapa de cristalización se realiza a una presión comprendida en el intervalo que oscila de 600 a 800 mbar absolutos y **por que** también comprende una etapa de secado del poliéster antes de la etapa de cristalización para obtener un contenido de agua del poliéster inferior al 0,1 % y más particularmente inferior a 0,05 %.