

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 963 091**

51 Int. Cl.:

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/83 (2006.01)

C08G 63/87 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2020** **PCT/EP2020/086088**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2021** **WO21122509**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2020** **E 20823825 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2023** **EP 4077469**

54 Título: **Proceso de preparación de un carbonato de poliéster**

30 Prioridad:

16.12.2019 EP 19216474

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2024

73 Titular/es:

**COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH &
CO. KG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**HEIJL, JAN;
BERTIN, ANNABELLE;
MEYER, ALEXANDER y
HEUER, HELMUT, WERNER**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 963 091 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

Proceso de preparación de un carbonato de poliéster

La presente invención se refiere a un proceso para producir un carbonato de poliéster, el propio carbonato de poliéster producido por el proceso, una composición de moldeo que contiene el carbonato de poliéster y artículos moldeados que contienen el carbonato de poliéster.

Se sabe que los poliésteres, los policarbonatos y los carbonatos de poliéster tienen buenas propiedades mecánicas, de resistencia al calor y a la intemperie. En función de los monómeros utilizados, cada grupo de polímeros presenta ciertas características clave que distinguen a estos materiales. Los policarbonatos, por ejemplo, tienen unas propiedades mecánicas especialmente buenas, mientras que los poliésteres suelen presentar una mayor resistencia química. En función de los monómeros seleccionados, los carbonatos de poliéster combinan perfiles de propiedades de los dos grupos mencionados.

Los policarbonatos o poliésteres aromáticos suelen tener un buen perfil de propiedades, pero muestran puntos débiles en lo que respecta al envejecimiento y la resistencia a la intemperie. Por ejemplo, la absorción de luz ultravioleta hace que estos materiales termoplásticos se vuelvan amarillos y posiblemente se vuelvan quebradizos. Los policarbonatos alifáticos y los carbonatos de poliéster presentan mejores propiedades a este respecto, en particular una mayor resistencia al envejecimiento y/o a la intemperie, así como mejores propiedades ópticas, como la transmisión.

La desventaja de los policarbonatos alifáticos o de los carbonatos de poliéster suele ser su baja temperatura de transición vítrea. Por lo tanto, es ventajoso utilizar alcoholes cicloalifáticos como (co)monómeros. Tales alcoholes cicloalifáticos son, por ejemplo, el alcohol TCD (triciclodecandimetanol), el ciclohexanodiol, el ciclohexanodimetanol y los dioles biobasados basados en 1,4:3,6-dianhidrohexitoles como la isosorbida y los isómeros isomannida e iosidida. Para aumentar aún más la temperatura de transición vítrea, también pueden utilizarse como (co)monómeros ácidos cicloalifáticos como los ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanedicarboxílicos. Dependiendo de la elección de los reactivos, se obtienen poliésteres o carbonatos de poliéster. Los poliésteres de ácido ciclohexanedicarboxílico e isosorbida son descritos por Oh et al. en *Macromolecules* 2013, 46, 2930-2940. Sin embargo, la presente invención se dirige a los carbonatos de poliéster.

Los carbonatos de poliéster se producen a gran escala, por ejemplo, por transesterificación de los correspondientes monómeros que contienen ésteres con dioles. Así, el poliéster se produce a partir de 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico a partir del éster dimetilico del diácido (mezcla de este poliéster y policarbonato): Xyrex® de DuPont).

Sin embargo, para la reacción de transesterificación, los ésteres fenílicos son claramente más reactivos que sus análogos alifáticos. En el documento EP 3026074 A1 y en el documento EP 3248999 A1 se describen procesos para la preparación de carbonatos de poliéster con éster fenílico como etapa intermedia.

En el documento PE 3026074 A1 el Ejemplo 1 describe la reacción directa de diaácido con fenol para formar el éster correspondiente. En el ejemplo 2 del documento EP 3026074 A1 se hace reaccionar un éster dimetilico con fenol. Sin embargo, los rendimientos de ambas variantes de producción de ésteres fenílicos aún pueden mejorarse. A continuación se produce el carbonato de poliéster.

En el documento EP 3248999 A1 se describe la preparación de un éster difenílico en un disolvente y utilizando fosgeno. Dado que la reacción posterior para formar el carbonato de poliéster alifático no requiere fosgeno, combinar un proceso de fosgeno con un proceso de transesterificación en una parte de la planta es muy desventajoso. Esto significa que el sistema descrito en el documento PE 3248999 A1 tampoco es óptimo.

En Kricheldorf et al. (*Macromol. Química. Phys* 2010, 211, 1206-1214) se describe que en poliéster a partir del ácido ciclohexanedicarboxílico y la isosorbida a partir del ácido ciclohexanedioico o el éster ciclohexanedimetílico no es accesible (o sólo rinde pesos moleculares muy bajos) y sólo puede prepararse a partir del cloruro ácido del ácido ciclohexanedicarboxílico.

En el documento WO2002/10111 A1 se describe un proceso para la preparación de un carbonato de poliéster, en el que primero se hace reaccionar un diácido alifático lineal con carbonato de difenilo para formar el éster de difenilo. En este documento faltan ejemplos que demuestren que el proceso también puede llevarse a cabo con los diácidos cicloalifáticos, normalmente más inestables térmicamente. Del mismo modo, este documento describe el uso de cantidades muy pequeñas de iones de metal alcalino como catalizador en los ejemplos o una gama muy amplia de cantidades en la parte general. Además, se utiliza una base cuaternaria nitrogenada como catalizador adicional. Suelen ser sales de baja volatilidad que suelen permanecer en el sistema de reacción. Además, los diésteres obtenidos se hacen reaccionar posteriormente con alcoholes aromáticos (como el fenol) para formar un carbonato de poliéster. Los fenoles tienen una acidez significativamente mayor que los alcoholes alifáticos.

Así pues, la preparación de carbonatos de poliéster alifáticos, en particular cicloalifáticos, sigue planteando problemas al experto en la materia. La reactividad de las materias primas y los productos intermedios sólo puede

aumentarse en pequeña medida mediante temperaturas más elevadas, ya que de lo contrario se daña el carbonato de poliéster. Además de las desventajas prácticas inmediatas, un aumento excesivo de los tiempos de reacción también puede provocar daños.

5 Por lo tanto, la presente invención se basó en la tarea de proporcionar un proceso para la preparación de un carbonato de poliéster que mejore al menos una desventaja de la técnica anterior. En particular, la presente invención se basó en la tarea de proporcionar un proceso mediante el cual se consiga una acumulación de polímero suficiente sin que se produzcan daños graves en el polímero.

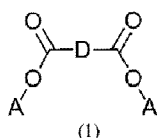
10 En el contexto de la presente invención, se entiende que la viscosidad relativa del carbonato de poliéster está en el intervalo de 1,18 a 1,30 como composición polimérica suficiente. A una viscosidad relativa superior a este intervalo, la procesabilidad de los termoplásticos es difícil. Una viscosidad relativa demasiado baja conlleva unas propiedades mecánicas y térmicas insuficientes.

15 A menos que se indique lo contrario, la viscosidad relativa del carbonato de poliéster se determina midiendo la viscosidad a 25°C utilizando un viscosímetro Ubbelohde y cloruro de metileno como disolvente. Se utiliza una solución que contiene un 1% en peso de carbonato de poliéster. La determinación de la viscosidad relativa de la solución mediante un viscosímetro Ubbelohde es conocida por el experto. Según la invención, esto se lleva a cabo preferentemente de acuerdo con DIN 51562-3; 1985-05. Se trata de medir los tiempos de tránsito del carbonato de poliéster a medir a través del viscosímetro Ubbelohde para determinar posteriormente la diferencia de viscosidad entre la solución de polímero y su disolvente. Para ello, el viscosímetro Ubbelohde se calibra primero midiendo los disolventes puros diclorometano, tricloroetileno y tetracloroetileno (siempre al menos 3 mediciones, como máximo 9 mediciones). A continuación se realiza la calibración real con el disolvente diclorometano. A continuación, se pesa la muestra de polímero, se disuelve en diclorometano y se determina el tiempo de flujo tres veces para esta solución. El valor medio de los tiempos de flujo se corrige mediante la corrección de Hagenbach y se calcula la viscosidad relativa de la solución.

Un carbonato de poliéster que no ha sido gravemente dañado es brillante, transparente y no quebradizo.

25 Sorprendentemente, el proceso para preparar un carbonato de poliéster que comprende las etapas de:

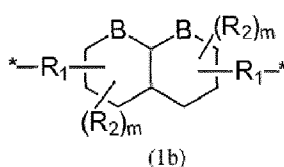
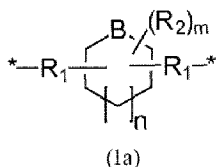
(i) hacer reaccionar una mezcla que comprenda al menos un ácido dicarboxílico alifático lineal y/o al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático y al menos un carbonato alifático y/o aromático, en presencia de al menos un primer catalizador que sea básico, para dar un diéster alifático de fórmula (1)



30 en la que

A representa en cada caso independientemente un radical alifático o aromático,

D representa R_3 o una de las fórmulas (1a) o (1b), donde R_3 representa un grupo alquileo lineal que tiene de 3 a 16 átomos de carbono y este grupo alquileo puede estar opcionalmente mono o polisustituido, o bien



35

donde

B representa independientemente un grupo CH_2 , O o S,

R_1 es en cada caso independientemente un enlace simple o un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y

40 R_2 representa cada uno independientemente un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono,

n es un número entre 0 y 3,

m es un número comprendido entre 0 y 6 y el carácter "*" indica las posiciones en las que están presentes los grupos $-(C=O)OA$ de la fórmula (1).

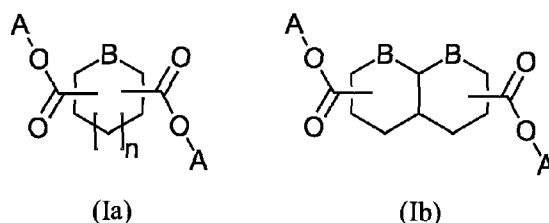
(ii) separar el diéster alifático de fórmula (1) de la mezcla de la etapa i),

(iii) hacer reaccionar el diéster alifático separado de fórmula (1), al menos un compuesto dihidroxilado y al menos un carbonato de diarilo en un proceso de transesterificación en fusión en presencia de una mezcla que comprenda un segundo catalizador y un tercer catalizador,

- 5 en el que el segundo catalizador es una base nitrogenada terciaria,
en el que el tercer catalizador es una sal básica de metal alcalino
y en el que la proporción de cationes de metales alcalinos en la etapa de proceso iii) es de 0,0010 a 0,0030 % en peso, sobre la base de todos los componentes utilizados en la etapa de proceso iii)
muestra las mejoras deseadas.

- 10 Del mismo modo, se encontró que un proceso para preparar un carbonato de poliéster que comprende las etapas de:

(i) hacer reaccionar una mezcla que comprenda al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático y al menos un carbonato alifático y/o aromático en presencia de al menos un primer catalizador que actúe como base para dar un diéster cicloalifático de las fórmulas (Ia) o (Ib)



- 15 en la que

A representa en cada caso independientemente un radical alifático o aromático,

B es cada uno independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en O, S y N; y

- 20 n es un número entre 0 y 3,

(ii) separar el diéster cicloalifático de fórmula (Ia) o (Ib) de la mezcla de la etapa a),

(iii) hacer reaccionar el diéster cicloalifático separado de fórmula (Ia) o (Ib), al menos un compuesto dihidroxilado y al menos un carbonato de diarilo en un proceso de transesterificación en fusión en presencia de una mezcla que comprenda un segundo catalizador y un tercer catalizador,

- 25 en el que el segundo catalizador es una base nitrogenada terciaria
en el que el tercer catalizador es una sal básica de metal alcalino
y en el que la proporción de cationes de metales alcalinos en la etapa de proceso iii) es de 0,0010 a 0,003 % en peso, sobre la base de todos los componentes utilizados en la etapa de proceso iii),
muestra las mejoras deseadas.

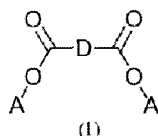
- 30 En este contexto, se prefiere según la invención que en la fórmula (1), (1a) o (1b) ambos A sean iguales. Además, representan preferentemente un grupo fenilo sustituido o no sustituido, particularmente preferente un grupo fenilo no sustituido. De acuerdo con la invención, se prefiere que en la fórmula (Ia) o (Ib) ambos A sean iguales. Además, representan preferentemente un grupo fenilo sustituido o no sustituido, particularmente preferente un grupo fenilo no sustituido.

- 35 Del mismo modo, se prefiere que en la fórmula (1a) y n sea 0 o 1. Del mismo modo, se prefiere que en la fórmula (Ia) y n sea 0 o 1.

Al menos una, preferentemente todas, de las tareas anteriores han sido resueltas por la presente invención.

- 40 En la etapa de proceso (i), se utiliza al menos un ácido alifático lineal y/o al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático según la invención. Preferentemente, se utiliza al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático. Igualmente preferente es el uso de al menos un ácido dicarboxílico alifático lineal. Igualmente preferente es una mezcla de un ácido dicarboxílico alifático lineal y un ácido dicarboxílico cicloalifático.

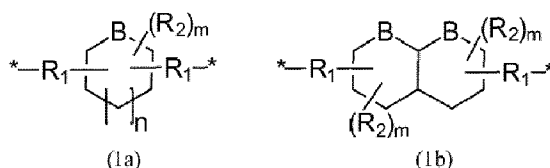
Es particularmente preferente que el diéster alifático según la invención esté representado por la fórmula general (1):



donde

A representa en cada caso independientemente un radical alifático o aromático,

- 5 D representa R_3 o una de las fórmulas (1a) o (1b), donde R_3 representa un grupo alquileo lineal que tiene de 3 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono, particularmente preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono, y además preferentemente 3 ó 4 átomos de carbono, y este grupo alquileo puede estar opcionalmente mono o polisustituido, o bien



- 10 donde

B representa independientemente un grupo CH_2 , O o S,

- 15 R_1 representa, en cada caso independientemente uno del otro, un enlace sencillo o un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un enlace sencillo o un grupo alquileo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono, particularmente preferentemente un enlace sencillo o un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, igualmente preferentemente un enlace sencillo o un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, particularmente preferentemente un enlace sencillo, y

R_2 en cada caso representa independientemente un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente 1 a 9 átomos de carbono, particularmente preferentemente 1 a 8 átomos de carbono,

- 20 n es un número comprendido entre 0 y 3, preferentemente entre 0 y 2, particularmente preferentemente entre 0 y 1, más preferentemente 1,

m es un número comprendido entre 0 y 6, preferentemente entre 0 y 3, más preferentemente entre 0 y 2, más preferentemente 0, y "*" indica las posiciones en las que están presentes los grupos $-(C=O)OA$ de la fórmula (1).

Se entiende que cuando R_1 representa un enlace simple, R_1 comprende por tanto cero átomos de carbono.

- 25 Según la invención, el término "grupo alquileo lineal" o "ácido dicarboxílico (alifático) lineal" se utiliza en distinción de un "grupo alquileo cicloalifático" o "ácido dicarboxílico cicloalifático". La variante lineal no contiene ningún ciclo. Sin embargo, R_3 , por ejemplo, que representa un grupo alquileo lineal, puede estar opcionalmente sustituido. Esto conduce al hecho de que el grupo alquileo lineal también puede describirse como "ramificado" en el sentido más amplio. Así, según la invención, el término "grupo alquileo lineal" también incluye preferentemente "grupos alquileo ramificados". Sin embargo, en ningún caso contienen cicleno.

- Si D representa R_3 , se prefiere que R_3 represente un grupo alquileo lineal que tenga de 3 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono, particularmente preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono, más preferentemente de 3 o 4 átomos de carbono, y este grupo alquileo puede estar opcionalmente mono o polisustituido. Este grupo alquileo puede preferentemente estar sustituido con al menos un grupo alquileo, que
35 preferentemente tiene de 1 a 16 átomos de carbono. Particularmente preferente, el grupo alquileo lineal está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo alquileo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, igualmente preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono. Si está sustituido, tiene al menos un átomo de carbono terciario, pero opcionalmente también al menos un átomo de carbono cuaternario. Particularmente
40 preferente, el grupo alquileo lineal R_3 está sin sustituir o sustituido con uno a tres grupos alquileo. Si hay más de una sustitución, puede estar presente en un átomo de carbono (dando lugar a un átomo de carbono cuaternario) o en varios átomos de carbono (dando lugar a dos átomos de carbono terciarios) del grupo alquileo lineal R_3 . Además, preferentemente, el grupo alquileo lineal R_3 está sin sustituir o sustituido con uno a tres grupos metilo. Muy preferentemente, R_3 se selecciona entre $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$,
45 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-$

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ y $\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$. Con igual preferencia, R_3 se selecciona entre $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ y $\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$. Muy preferentemente, R_3 representa $\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-}$.

Si D representa una de las fórmulas (1a) o (1b), se prefiere que

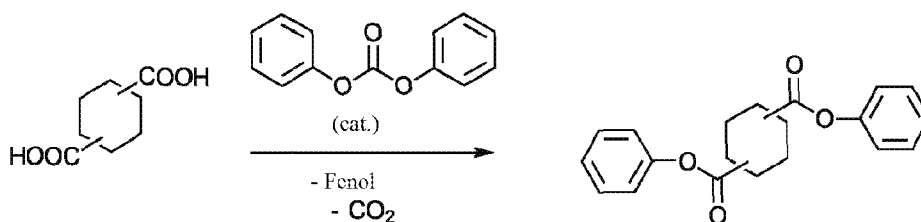
- 5 B en cada caso representa independientemente un grupo CH_2 , O o S, preferentemente un grupo CH_2 ,
 R_1 representa en cada caso independientemente un enlace simple o un grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en particular preferentemente un enlace simple, y
 R_2 en cada caso representa independientemente un grupo alquileo lineal con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente 1 a 9 átomos de carbono, particularmente preferentemente 1 a 8 átomos de carbono,
- 10 n es un número comprendido entre 0 y 3, preferentemente entre 0 y 2, particularmente preferentemente entre 0 y 1, más preferentemente 1,
m es un número comprendido entre 0 y 6, preferentemente entre 0 y 3, más preferentemente entre 0 y 2, más preferentemente 0, y "*" indica las posiciones en las que están presentes los grupos -(C=O)OA de la fórmula (1).
- 15 Del número de m ya se deduce que en las fórmulas (1a) y (1b) es posible que dos R_2 estén unidos cada uno a un átomo de carbono, o bien un R_1^* y un R_2 en un átomo de carbono cada uno. Del mismo modo, es posible que sólo un sustituyente R_1^* o R_2 esté presente en un átomo de carbono.
- En particular, se prefiere que el ácido dicarboxílico cicloalifático sea un ácido graso dímero hidrogenado o los ácidos dicarboxílicos del compuesto de fórmula (IIa), (IIb) o mezclas de los mismos. Los ácidos grasos dímeros
- 20 hidrogenados son conocidos por el experto. En particular, se sabe que puede ser una mezcla de diferentes compuestos. Esta mezcla también puede contener compuestos cicloalifáticos y lineales. Según la invención, éstos están compuestos por el uso de al menos un ácido dicarboxílico alifático lineal y al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático.
- Así, el ácido graso dímero hidrogenado se utiliza preferentemente como ácido dicarboxílico alifático lineal y/o
- 25 cicloalifático según la invención.
- En particular, se prefiere que el al menos un ácido dicarboxílico alifático lineal se seleccione del grupo formado por el ácido 2,2,4-trimetiladípico, el ácido 2,4,4-trimetiladípico, el ácido 2,2,5-trimetiladípico y el ácido 3,3-dimetilglutárico. Muy preferentemente, es el ácido 3,3-dimetilglutárico.
- En particular, se prefiere que el al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático se seleccione del grupo que consiste en
- 30 ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido tetrahidro-2,5-furandicarboxílico, ácido tetrahidro-2,5-dimetil-furandicarboxílico, ácido decahidro-2,4-naftalenodicarboxílico, ácido decahidro-2,5-naftalenodicarboxílico, ácido decahidro-2,6-naftalenodicarboxílico, ácido decahidro-2,7-naftalenodicarboxílico y ácido graso dímero hidrogenado. Asimismo, se prefiere que el al menos un
- 35 ácido dicarboxílico cicloalifático se seleccione del grupo formado por el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, el ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, el ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, el ácido tetrahidro-2,5-furandicarboxílico, tetrahidro-2,5-dimetil-furandicarboxílico, decahidro-2,4-naftalenodicarboxílico, decahidro-2,5-naftalenodicarboxílico, decahidro-2,6-naftalenodicarboxílico y decahidro-2,7-naftalenodicarboxílico. También puede utilizarse cualquier mezcla. Muy preferentemente, es ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanedicarboxílico o ácido 1,2-ciclohexanedicarboxílico.
- En particular, se prefiere además utilizar una mezcla de un ácido dicarboxílico alifático lineal y un ácido dicarboxílico
- 40 cicloalifático. Se prefiere especialmente que el al menos un ácido dicarboxílico alifático lineal se seleccione del grupo formado por el ácido 2,2,4-trimetiladípico, el ácido 2,4,4-trimetiladípico, el ácido 2,2,5-trimetiladípico y el ácido 3,3-dimetilglutárico, y que el al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático se seleccione del grupo formado por el ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico, 1,3-ciclohexanedicarboxílico, 1,2-ciclohexanedicarboxílico, tetrahidro-2,5-furanedicarboxílico, tetrahidro-2,5-dimetil furanedicarboxílico, decahidro-2,4-naftalendicarboxílico, ácido decahidro-
- 45 2,5-naftalendicarboxílico, ácido decahidro-2,6-naftalendicarboxílico, ácido decahidro-2,7-naftalendicarboxílico y ácido graso dímero hidrogenado. En particular, se prefiere una mezcla de ácido 3,3-dimetilglutárico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico o ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico.
- El experto sabe cómo intercalar los ácidos dicarboxílicos utilizados en las fórmulas (1), (1a), (1b), (Ia) e (Ib) para
- 50 obtener el diéster correspondiente según la invención.
- En una realización preferente, la separación del diéster alifático, preferentemente cicloalifático, de fórmula (Ia) o (Ib) de la mezcla de la etapa de proceso (i) se lleva a cabo por destilación.

Esto fue particularmente sorprendente, ya que no se suponía que el diéster alifático, preferentemente cicloalifático, pudiera destilarse fácilmente y se obtuvo un buen rendimiento a pesar del estrés térmico.

Dado que la destilación también es relativamente barata, también se puede utilizar un reprocesamiento correspondiente en plantas industriales ya existentes.

- 5 La etapa (i) del proceso según la invención comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende al menos un ácido dicarboxílico alifático lineal y/o al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático y al menos un carbonato alifático y/o aromático en presencia de al menos un primer catalizador para dar un diéster cicloalifático de fórmula (1), preferentemente de fórmulas (1a) o (1b). Esta reacción se explicará a continuación utilizando como ejemplo la reacción de un ácido ciclohexanodioico con carbonato de difenilo (DPC). Sin embargo, la invención no se limita a estos compuestos en particular, aunque se prefieren. El experto puede transferir la reacción y las explicaciones correspondientes a otros de los compuestos descritos.

La siguiente reacción (ejemplar) tiene lugar en la etapa (i):



- 15 La reacción libera así dióxido de carbono y fenol (o un compuesto A-OH, donde A tiene los significados descritos para la fórmula (1), preferentemente la fórmula (1a) y (1b)). Según la invención, se ha encontrado ventajoso si este producto de condensación A-OH se separa durante la etapa de reacción (i). Aquí, la expresión "durante la etapa (i)" puede significar que la separación se inicia directamente al comienzo de la etapa de proceso (i) o sólo después de un retardo de tiempo tras el comienzo de la etapa (i). La separación puede realizarse de una manera conocida por el experto, preferentemente aplicando una presión negativa adaptada a las condiciones de reacción. Sin embargo, debe garantizarse que la temperatura y la presión negativa en la etapa de proceso (i) se seleccionen de tal manera que el carbonato alifático y/o aromático como material de partida y, preferentemente, inicialmente también el diéster cicloalifático como producto no se separen también de la mezcla de reacción.

- 25 Además, la etapa de proceso (i) según la invención comprende preferentemente al menos una, particularmente preferentemente todas, de las siguientes etapas (ia) a (id):

(ia) fundir el al menos un ácido dicarboxílico alifático lineal y/o el al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático, preferentemente el al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático y el carbonato alifático y/o aromático. Esto se hace preferentemente en una atmósfera de gas inerte, preferentemente nitrógeno y/o argón. Alternativamente, la fusión también puede tener lugar en el vacío.

- 30 Se prefiere según la invención que se utilice un exceso molar del al menos un carbonato alifático y/o aromático con relación a al menos un ácido dicarboxílico alifático lineal y/o al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático, preferentemente al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático. Particularmente preferente, se utilizan de 2,01 a 2,5, particularmente preferente de 2,05 a 2,2 moles del al menos un carbonato alifático y/o aromático por mol del al menos un ácido dicarboxílico alifático lineal y/o del al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático, preferentemente del al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático. Esto tiene la ventaja particular de que se puede obtener un alto rendimiento. Además, pueden compensarse las pérdidas de carbonato que pueden producirse por la separación del producto de condensación.

- 40 En un aspecto de la invención, pueden añadirse uno o más estabilizadores a la masa fundida en la etapa de proceso (ia). El diéster alifático, preferentemente cicloalifático, según la invención se somete a una elevada tensión térmica durante la reacción. Además, es preferente llevar a cabo toda la reacción lo más libre de oxígeno posible. El oxígeno conduce inevitablemente a la formación de productos de oxidación. También pueden utilizarse estabilizadores y/o antioxidantes para minimizar esta formación.

- 45 (ib) calentar la mezcla, preferentemente la masa fundida obtenida en la etapa (ia). El calentamiento se efectúa preferentemente entre 150 °C y 300 °C, particularmente entre 180 °C y 280 °C y, de forma especialmente preferente, entre 190 °C y 240 °C.

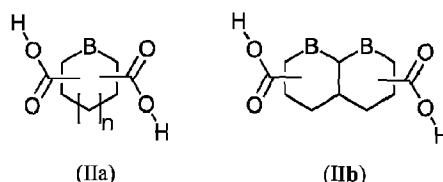
- 50 (ic) Reacción de la mezcla, preferentemente la mezcla obtenida de la etapa (ib) con la aplicación de energía de mezclado, preferentemente por agitación. El tiempo de reacción en esta etapa depende de la cantidad de materia prima. Preferentemente, el tiempo de reacción de la etapa (ic) está comprendido entre 0,5 h y 24 h, preferentemente entre 1 h y 18 h y más preferentemente entre 1,5 h y 10 h. Se prefiere seleccionar el tiempo de reacción de forma que el carbonato reaccione casi por completo. El progreso de la reacción

puede seguirse de manera conocida por el experto mediante la formación de dióxido de carbono (véase el diagrama de reacción anterior).

(id) separar el producto de condensación A-OH, preferentemente de la mezcla obtenida en la etapa (ic). Por consiguiente, se prefiere que el proceso según la invención se caracterice porque durante la reacción en la etapa de proceso (i) los constituyentes volátiles que tienen un punto de ebullición por debajo del diéster alifático de fórmula (1), preferentemente el diéster cicloalifático de fórmula (Ia) o (Ib) y por debajo del carbonato alifático y/o aromático, se separan mediante destilación, opcionalmente por etapas. Se elige preferentemente una separación por etapas si se separan diferentes componentes volátiles. Igualmente preferente es elegir una separación por etapas para garantizar una separación lo más completa posible del componente o componentes volátiles. Los componentes volátiles son preferentemente el compuesto A-OH, en el que A tiene los significados descritos para la fórmula (1), preferentemente para las fórmulas (Ia) y (Ib). Preferentemente, se trata de fenol sustituido o no sustituido cuando A representa un grupo fenilo sustituido o no sustituido.

La separación del producto de condensación se realiza preferentemente a temperaturas comprendidas entre 150 °C y 250 °C, y especialmente entre 180 °C y 230 °C. Además, el vacío durante la separación es preferentemente de 500 mbar a 0,01 mbar. Además, el vacío durante la separación es preferentemente de 500 mbar a 0,01 mbar. En particular, se prefiere que la separación tenga lugar gradualmente reduciendo el vacío. Muy preferentemente, el vacío en la última etapa es de 10 mbar a 0,01 mbar para eliminar el fenol como producto de condensación.

El al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático utilizado en la etapa de proceso (i) se selecciona preferentemente de un compuesto de fórmula química (IIa), (IIb) o mezclas de los mismos



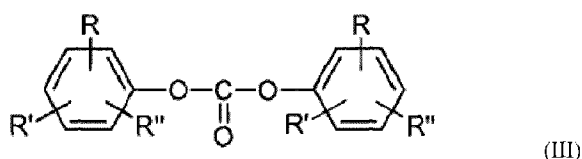
en la que

B es cada uno independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en O y S, preferentemente un grupo CH₂ o un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en O y S, y n es un número entre 0 y 3. Se prefiere además que B represente un átomo de carbono u O, preferentemente un grupo CH₂ u O, y que n sea un número comprendido entre 0 y 3, preferentemente 0 o 1.

Preferentemente, el al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático en la etapa de proceso (i) se selecciona del grupo que consiste en ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanedicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanedicarboxílico, ácido tetrahidro-2,5-furanedicarboxílico, Ácido tetrahidro-2,5-dimetil-furanedicarboxílico, ácido decahidro-2,4-naftaleno dicarboxílico, ácido decahidro-2,5-naftaleno dicarboxílico, ácido decahidro-2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido decahidro-2,7-naftaleno dicarboxílico y mezclas de estos ácidos alifáticos dicarboxílicos.

Además, preferentemente, el ácido dicarboxílico cicloalifático en la etapa de proceso (i) se selecciona del grupo que consiste en ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanedicarboxílico y ácido 1,2-ciclohexanedicarboxílico, así como mezclas de estos ácidos dicarboxílicos alifáticos. El más preferente es el ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico.

El al menos un carbonato alifático y/o aromático utilizado en la etapa de proceso (i) es preferentemente al menos un carbonato aromático. Los diácidos cicloalifáticos esterificados con alcoholes alifáticos muestran una menor reactividad en la reacción de transesterificación a carbonatos de poliéster que aquellos con alcoholes aromáticos, por lo que los pesos moleculares de los carbonatos de poliéster correspondientes tras la reacción de transesterificación son bastante bajos. Entonces, estos polímeros sólo muestran propiedades insuficientes. Por lo tanto, el uso de carbonatos aromáticos es especialmente ventajoso para las propiedades del polímero resultante. De manera particularmente preferente, se utiliza un carbonato aromático de la fórmula (III)



en la etapa de proceso (i), en la que R, R' y R'' pueden ser cada uno, independientemente el uno del otro, idénticos o

diferentes y representar hidrógeno, alquilo C1-C34 opcionalmente ramificado, alquilarilo C7-C34 o arilo C6-C34, R puede además denotar también -COO-R", donde R" representa alquilo C1-C34 opcionalmente ramificado, alquilarilo C7-C34 o arilo C6-C34. Tales carbonatos se describen, por ejemplo, en EP-A 1 609 818 descrito. Se prefieren el difenilcarbonato, el 4-terc-butilfenil-fenil-carbonato, el di-(4-terc-butilfenil)-carbonato, el bifenil-4-il-fenil-carbonato, el di-(bifenil-4-il)-carbonato, el 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenil-fenil-carbonato y el di-[4-(1-metil-1-feniletíl)-fenil]-carbonato. Muy preferentemente, se utiliza carbonato de difenilo sustituido o no sustituido, preferentemente no sustituido, como carbonato aromático en la etapa de proceso (i).

Los carbonatos también pueden utilizarse con contenidos residuales de los compuestos monohidroxialifáticos a partir de los cuales se prepararon. El contenido residual de los compuestos monohidroxialifáticos puede ser de hasta el 20%, preferentemente del 10%, particularmente preferentemente de hasta el 5% y más preferentemente de hasta el 2%. Esto significa que también se pueden utilizar carbonatos en el proceso según la invención, que no tienen que someterse a ninguna purificación compleja después de su proceso de producción. Dado que en el proceso según la invención el compuesto monohidroxialifático a partir del cual se obtuvo el carbonato se produce de nuevo como producto de condensación A-OH y se separa preferentemente, estas impurezas no interfieren en la reacción. El proceso según la invención puede ser aún más ventajoso económicamente en su conjunto por medio de un carbonato producido de una manera tan favorable.

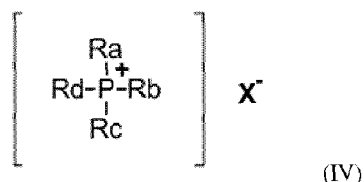
En otro aspecto, el al menos un carbonato alifático y/o aromático también puede producirse sin fosgeno. Esto hace posible que todo el proceso de producción de un carbonato de poliéster pueda llevarse a cabo sin fosgeno.

Se ha descubierto que, según la invención, es necesaria la presencia de al menos un primer catalizador que sea básico en la etapa de proceso (i). De lo contrario, no se produce la reacción entre el carbonato y el diaácido. Esto demuestra que las condiciones de reacción relativas a los ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales no pueden transferirse a la reacción de los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, como en WO 02/10111 A1 se describe y también se prefiere la reacción de DPC con ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales a temperaturas de 180 °C. Se describe que los productos de reacción obtenidos en presencia de un catalizador básico tienen más impurezas.

Según la invención, se ha descubierto ahora que en la reacción con ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales y/o cicloalifáticos, preferentemente ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, es necesario un catalizador al menos a temperaturas moderadas y que, sin embargo, pueden obtenerse productos de gran pureza mediante el proceso según la invención.

El primer catalizador es un catalizador de transesterificación base o básico. Por ejemplo, pueden utilizarse las siguientes bases o catalizadores:

Compuestos de metales alcalinos como LiOH, NaOH, KOH, CsOH, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃, LiOAc, NaOAc, KOAc, CsOAc, compuestos de metales alcalinotérreos como Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Mg(OH)₂, Sr(OH)₂, CaCO₃, BaCO₃, MgCO₃, SrCO₃, Ca(OAc)₂, Ba(OAc)₂, Mg(OAc)₂, Sr(OAc)₂, compuestos básicos inorgánicos u orgánicos como litio-, sodio, potasio, cesio, calcio, bario, magnesio, halogenuros, fenolatos (como el Na-fenolato), difenolatos, fluoruros, fosfatos, fosfatos de hidrógeno, boranatos, bases nitrogenadas y fosforadas como el hidróxido de tetrametilamonio, el acetato de tetrametilamonio, el fluoruro de tetrametilamonio, Tetrafenilboranato de tetrametilamonio, fluoruro de tetrafenilfosfonio, tetrafenilboranato de tetrafenilfosfonio, hidróxido de dimetildifenilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, DBU, DBN o sistemas de guanidina como 1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno, 7-fenil-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno, 7,7'-hexilidendi-1,5,7-triazabi-ciclo-[4,4,0]-dec-5-eno, 7,7'-decilidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno, 7,7'-decilidendi-1,5,7-tri-aza-bicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno o fosfazenos como la base fosfazeno P1-t-Oct = terc-octil-imino-tris-(dimetilamino)-fosforano, la base fosfazénica P1-t-butil = terc-butil-imino-tris-(dimetilamino)-fosforano, BEMP = 2-terc-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetil-perhidro-1,3,2-diaz-2-fosforano. También hidróxido de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, fluoruro de tetrametilamonio, tetrafenilboranato de tetrametilamonio, hidróxido de dimetildifenilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, tetrafenilboranato de cetiltrimetilamonio y fenolato de cetiltrimetilamonio. También son adecuados los catalizadores de fosfonio de fórmula (IV):



donde Ra, Rb, Rc y Rd pueden ser iguales o diferentes alquilos C1-C10, arilos C6-C14, arilalquilos C7-C15 o cicloalquilos C5-C6, preferentemente metilo o arilos C6-C14, particularmente preferente metilo o fenilo, y X- puede ser un anión tal como hidróxido, sulfato, sulfato de hidrógeno, carbonato de hidrógeno, carbonato o un haluro, preferentemente cloruro o un alquilato o arilato de la fórmula -OR, donde R es arilo C6-C14, arilalquilo C7-C15 o cicloalquilo C5-C6, preferentemente fenilo. Arilato de la fórmula -OR, donde R es arilo C6-C14, arilalquilo C7-C15 o cicloalquilo C5-C6, preferentemente fenilo. Además, catalizadores de transesterificación como los alcanolatos de titanio, como el tetrabutanolato de titanio, aminas terciarias,

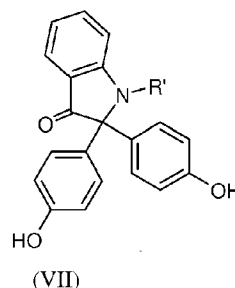
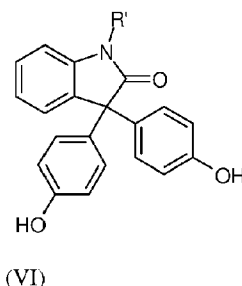
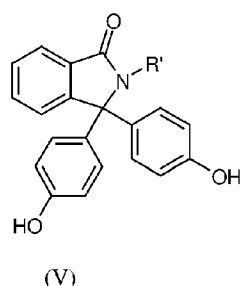
- como la trietilamina, DMF, dimetilsacetamida, metilpirrolidona, tetrametilurea, dimetilimidazolidona hexalquilguanidio-halógeno. También AlCl_3 , FeCl_3 , BiCl_3 , GaCl_3 , SbCl_5 , BF_3 , $\text{Bi}(\text{OTf})_3$, TiCl_4 , ZrCl_4 , TiB_4 o ZrBr_4 . Los catalizadores preferentes son el cloruro de tetrafenilfosfonio, el hidróxido de tetrafenilfosfonio, el fenolato de tetrafenilfosfonio, el fenolato de sodio y la 4-dimetilamina piridina; de éstos, el fenolato de tetrafenilfosfonio es particularmente preferente. Los catalizadores también pueden utilizarse en cualquier combinación (dos o más) entre sí. En particular, también pueden utilizarse co-catalizadores para aumentar la velocidad de la transesterificación. Se trata, por ejemplo, de las sales alcalinas de los metales alcalinos y/o alcalinotérreos mencionados anteriormente.
- Los primeros catalizadores preferentes son carbonato de cesio, fenolato de sodio, benzoato de sodio y 4-dimetilamina piridina, y mezclas de estas sustancias, siendo particularmente preferentes el fenolato de sodio y la 4-dimetilamina piridina. También se prefiere que el fenolato sódico se utilice como trihidrato.
- Estos primeros catalizadores se utilizan preferentemente en cantidades de 0,005 a 0,2% en peso, más preferentemente de 0,01 a 0,1% en peso, en cada caso sobre la base de todos los componentes utilizados en la etapa de proceso (i).
- Preferentemente, la reacción de la etapa i) se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 180 y 280 °C. Esta temperatura se fija o mantiene preferentemente en las etapas de proceso (ib) a (id), si las hay.
- En la etapa de proceso (ii) según la invención, el diéster alifático, preferentemente cicloalifático, de fórmula (1), preferentemente de fórmula (1a) o (1b) se separa de la mezcla de la etapa de proceso (i), preferentemente mediante destilación. El término "destilación" es conocido por el experto como un proceso de separación térmica per se. El efecto separador de la destilación se basa en la distribución desigual de los componentes entre las fases gaseosa y líquida cuando se establece el equilibrio termodinámico. La destilación es especialmente adecuada si los puntos de ebullición de los líquidos a separar difieren o si tienen una presión de vapor diferente a la misma temperatura. El experto sabe cómo llevar a cabo dicha separación por destilación y cómo diseñar el aparato correspondiente, teniendo en cuenta las desviaciones del equilibrio termodinámico ideal.
- En particular, se entiende por destilación los procesos de rectificación, destilación fraccionada, destilación al vacío o destilación de arrastre y cualquier combinación de estos procesos o con otros procesos de separación térmica, por ejemplo los procesos de adsorción/desorción y stripping. Las posibilidades de intensificación del proceso, por ejemplo, mediante el uso de columnas de pared divisoria, columnas de pared divisoria reactivas o la posibilidad de destilación reactiva son conocidas por el experto.
- Según la invención, se prefiere que la destilación en la etapa de proceso (ii) se lleve a cabo a presiones de 10 mbar o inferiores, preferentemente a <5 mbar, más preferentemente a 4 mbar a 0,001 mbar, más preferentemente a 2 mbar a 0,01mbar. Esto tiene la ventaja de que la carga térmica sobre el producto se mantiene lo más baja posible y, por lo tanto, se pueden minimizar la descomposición indeseable y las reacciones secundarias.
- Asimismo, se prefiere según la invención que la destilación en la etapa de proceso (ii) se lleve a cabo a una temperatura de 180 °C a 280 °C, en particular preferentemente de 200 °C a 260 °C, más preferentemente de 201 °C a 260 °C. Es preferente combinar este intervalo de temperatura con la presión mencionada anteriormente para minimizar aún más la descomposición no deseada y las reacciones secundarias. Dado que ya se observó una pérdida de masa en la termogravimetría a temperaturas superiores a 200 °C para el ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico, fue particularmente sorprendente que la destilación según la invención se asocie con altos rendimientos y alta pureza a estas temperaturas.
- Según la invención, ambas etapas de proceso (i) y (ii) se llevan a cabo preferentemente en ausencia de un disolvente orgánico adicional. Según la invención, esto no excluye que tanto el al menos un carbonato utilizado como el producto de condensación de la reacción formada puedan estar presentes como disolvente en estas etapas de reacción (en la medida de lo posible). En particular, si el carbonato se utiliza en un exceso estequiométrico con respecto al ácido dicarboxílico, existe tal caso. Esta variante preferente del proceso es especialmente suave. Sin embargo, se prefiere según la invención que no se añada ningún disolvente orgánico adicional al proceso. En particular, las etapas de proceso (i) y (ii) se llevan a cabo preferentemente en ausencia de cloruro de metileno, metanol y tolueno. La ausencia de disolvente orgánico adicional permite realizar el proceso de forma barata y respetuosa con el medio ambiente.
- En la etapa de proceso iii), la reacción del diéster cicloalifático de fórmula (1a) o (1b) de la etapa de proceso i) separado en la etapa de proceso ii), al menos un compuesto dihidroxilado y al menos un carbonato de diarilo se lleva a cabo en un proceso de transesterificación en fusión en presencia de una mezcla que comprende un segundo catalizador y un tercer catalizador, en el que el segundo catalizador es una base nitrogenada terciaria, en el que el tercer catalizador es una sal básica de metal alcalino, y en el que la proporción de cationes de metal alcalino en la etapa de proceso iii) es del 0,0010 al 0,003 % en peso de los cationes de metal alcalino.-%, sobre la base de todos los componentes utilizados en la etapa de proceso iii).

Las condiciones de reacción de la transesterificación en fusión no están particularmente limitadas siempre que sean adecuadas para producir un carbonato de poliéster apropiado. Por ejemplo, la temperatura de reacción puede estar comprendida entre 100 °C y 350 °C, preferentemente entre 180 °C y 310 °C. La presión puede reducirse, sobre todo más adelante en el proceso. El tiempo de reacción puede variar entre 1 h y 10 h. La polimerización puede llevarse a cabo en una o más etapas, como se conoce en la técnica anterior.

Como ya se ha descrito anteriormente, se obtuvieron sorprendentemente polímeros mediante este proceso para la preparación de un carbonato de poliéster según la invención, que tienen un color intrínseco claro, son transparentes y no son quebradizos.

En particular, es ventajoso según la invención si la etapa de proceso (iii) tiene lugar inmediatamente después de la etapa de proceso (ii). En este contexto, el término "directamente" debe entenderse en el sentido de que, tras la producción del diéster según la invención y su destilación, el producto obtenido de la destilación se introduce en el proceso de transesterificación en fusión. Como resultado, es posible que el producto sólo tenga que condensarse parcialmente o que la energía calorífica sólo se elimine parcialmente de él, ya que en el proceso de transesterificación en fusión se requiere un producto fundido. Esto significa que la energía térmica no tiene que aplicarse dos veces. También es posible alimentar el proceso de transesterificación de la masa fundida con el calor generado durante la condensación del producto destilado a través de medios adecuados, diseñando así un proceso económico y respetuoso con el medio ambiente.

El al menos un compuesto dihidroxilado en la etapa de proceso (iii) se selecciona preferentemente del grupo formado por 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, triciclododecanodimetanol, 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, tetrahidro-2,5-furandimetanol, bisfenol A, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD), 4,4'-dihidroxibifenil éter (éter DOD), bisfenol B, bisfenol M, los bisfenoles (V) a (VII)

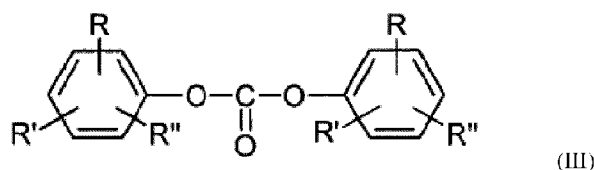


donde en las fórmulas (V) a (VII) R' es en cada caso alquilo C1-C4, aralquilo o arilo, preferentemente metilo o fenilo, muy preferentemente metilo,

así como butanodiol, etilenglicol, hexanodiol y 1,4:3,6-dianhidrohexitales como isomanida, isoidida e isosorbida. También se conocen como 1,4:3,6-dianhidro-D-glycidol, 1,4:3,6-dianhidro-L-iditol y 1,4:3,6-dianhidro-D-mannitol. Se prefieren especialmente los compuestos dihidroxi alifáticos. En una realización, puede utilizarse un compuesto dihidroxi aromático además del compuesto o compuestos dihidroxi alifáticos en la subvaloración molar.

Más preferentemente, el compuesto dihidroxi es un 1,4:3,6-dianhidrohexitol como isomanida, isoidida e isosorbida y más preferentemente isosorbida del mismo. También puede utilizarse cualquier mezcla. Igualmente preferente es que el compuesto dihidroxi sea una mezcla de 1,4:3,6-dianhidrohexitales como isomannida, isoidida e isosorbida y al menos uno seleccionado del grupo formado por 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol y/o 1,4-ciclohexanodimetanol. En particular, se prefiere que el 1,2-ciclohexanodimetanol, el 1,3-ciclohexanodimetanol y/o el 1,4-ciclohexanodimetanol se utilicen en cantidades de hasta el 20%, preferentemente del 1 al 10%, sobre la masa total de los compuestos dihidroxilados.

Asimismo, se prefiere que un compuesto de la fórmula (III)



se utilice como carbonato de diarilo en la etapa de proceso (iii), donde R, R' y R'' pueden ser cada uno, independientemente el uno del otro, idénticos o diferentes y representar hidrógeno, alquilo C1-C34 opcionalmente ramificado, alquilarilo C7-C34 o arilo C6-C34, R puede además denotar -COO-R''', donde R''' representa alquilo C1-C34 opcionalmente ramificado, alquilarilo C7-C34 o arilo C6-C34. Las preferencias ya descritas anteriormente para

la fórmula (III) también se aplican aquí. Ha resultado ventajoso producir el diéster cicloalifático de la invención con el carbonato - por ejemplo DPC - con el que también se produce el polímero en la etapa de proceso (b). En la etapa del proceso (b), interfieren entonces pequeñas trazas del DPC ejemplar, ya que éste se añade de todos modos en la etapa del proceso (b). Esto hace que este proceso de fabricación con CPD sea muy ventajoso. De lo contrario, todos los reactivos y subproductos deben eliminarse con gran precisión antes de la polimerización.

La base nitrogenada terciaria utilizada como segundo catalizador en la etapa de proceso iii) se selecciona preferentemente de bases derivadas de guanidina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, triamida de hexametilfosforimida, 1,2-dimetil-1,4,5,6-tetrahidropiridina, 7-metil-1,5,7-triazabicyclodec-5-eno, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), DBN, etilimidazol, N,N-di-isopropil-etilamina (base de Hünig), piridina, TMG y mezclas de estas sustancias. Más preferentemente, el segundo catalizador se selecciona entre bases derivadas de guanidina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente la 4-dimetilaminopiridina.

Se ha encontrado ventajoso que la base nitrogenada terciaria según la invención, en particular DMAP, pueda eliminarse del sistema mediante vacío. De este modo, este catalizador puede eliminarse eficaz y fácilmente del sistema. Preferentemente, el segundo catalizador utilizado en la etapa de proceso iii) se utiliza en una cantidad de 0,005 a 0,02 % en peso, sobre la base de todos los componentes utilizados en la etapa de proceso iii).

Los cationes de metales alcalinos contenidos en la etapa de proceso (iii) son preferentemente cationes de litio, cationes de potasio, cationes de sodio, cationes de cesio y mezclas de los mismos.

El tercer catalizador utilizado en la etapa de proceso (iii) es la sal alcalina o alcalinotérrica orgánica o inorgánica de un ácido débil (pKs entre 3 y 7 a 25 °C). Los ácidos débiles adecuados son, por ejemplo, los ácidos carboxílicos, preferentemente los ácidos carboxílicos C2- C22, como el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido oleico, el ácido esteárico, el ácido láurico, el ácido benzoico, el ácido 4-metoxibenzoico, el ácido 3-metilbenzoico, el ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido p-tolueno acético, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido salicílico, ésteres parciales de ácidos policarboxílicos, como los monoésteres del ácido succínico, ácidos carboxílicos alifáticos ramificados, como el ácido 2,2-dimetilpropanoico, el ácido 2,2-dimetilbutanoico, el ácido 2-etilhexanoico.

Las sales orgánicas e inorgánicas adecuadas son o se derivan de carbonato ácido de sodio, carbonato ácido de potasio, carbonato ácido de litio, carbonato ácido de sodio, carbonato ácido de litio, carbonato ácido de potasio, acetato ácido de sodio, Acetato de potasio, acetato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de litio, oleato de sodio, oleato de litio, oleato de potasio, benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de litio, sales disódicas, dipotásicas y dilíticas de BPA. Además, pueden utilizarse carbonato ácido de calcio, carbonato ácido de bario, carbonato ácido de magnesio, carbonato ácido de estroncio, carbonato ácido de calcio, carbonato ácido de bario, carbonato ácido de magnesio, carbonato ácido de estroncio, acetato ácido de calcio, acetato ácido de bario, acetato ácido de magnesio, acetato ácido de estroncio, estearato ácido de calcio, estearato ácido de bario, estearato ácido de magnesio y los oleatos correspondientes. Además, pueden utilizarse sales correspondientes de fenoles, especialmente fenol. Estas sales pueden utilizarse por separado o mezcladas.

El tercer catalizador utilizado en la etapa de proceso iii) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de litio, fenolato de sodio, fenolato de litio, benzoato de sodio, benzoato de litio y carbonato de cesio, así como mezclas de estas sustancias. Se prefiere especialmente el fenolato de sodio o el fenolato de litio. También se prefiere que el fenolato sódico se utilice como trihidrato.

El tercer catalizador utilizado en la etapa de proceso iii) se selecciona además preferentemente del grupo que consiste en hidróxido de sodio, fenolato de sodio, benzoato de sodio y carbonato de cesio, así como mezclas de estas sustancias. Se prefiere especialmente el fenolato sódico. También se prefiere que el fenolato sódico se utilice como trihidrato.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un carbonato de poliéster obtenido según el proceso de la invención para preparar un carbonato de poliéster mediante un proceso de transesterificación en fusión en todas las realizaciones y preferencias descritas anteriormente.

El carbonato de poliéster según la invención puede transformarse como tal en artículos moldeados de todo tipo. También puede procesarse con otros termoplásticos y/o aditivos poliméricos para formar compuestos termoplásticos de moldeo. Los compuestos de moldeo y los cuerpos moldeados son otros objetos de la presente invención.

Los aditivos poliméricos se seleccionan preferentemente del grupo formado por retardadores de llama, agentes antideslizantes, sinergistas de retardadores de llama, inhibidores de humo, agentes de deslizamiento y liberación, agentes nucleantes, antiestáticos, aditivos de conductividad, estabilizadores (por ejemplo, estabilizadores de hidrólisis, envejecimiento por calor y UV e inhibidores de transesterificación), promotores de flujo, compatibilizadores de fase, tintes y pigmentos (por ejemplo, estabilizadores de hidrólisis, envejecimiento térmico y UV, así como inhibidores de transesterificación), promotores de flujo, compatibilizadores de fase, tintes y pigmentos, modificadores de impacto, así como cargas y agentes de refuerzo.

Las composiciones termoplásticas de moldeo pueden producirse, por ejemplo, mezclando el carbonato de poliéster y los demás constituyentes de manera conocida y mezclándolos y extruyéndolos por fusión a temperaturas de 200°C a 320°C preferentemente, en unidades convencionales como, por ejemplo, amasadoras internas, extrusoras y extrusoras de doble husillo. En el contexto de esta solicitud, este proceso suele denominarse "composición".

- 5 Por compuesto de moldeo se entiende el producto obtenido cuando los ingredientes de la composición se funden y se extruyen.

- 10 Los artículos moldeados fabricados con el carbonato de poliéster según la invención o las composiciones de moldeo termoplásticas que contienen el carbonato de poliéster pueden producirse, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, extrusión y moldeo por soplado. Otra forma de transformación es la producción de molduras por embutición profunda a partir de chapas o láminas previamente producidas.

Ejemplos:

Materiales utilizados:

- ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico: CAS 1076-97-7 pureza 99 %; Tokyo Chemical Industries, Japón
- Carbonato de difenilo: Pureza $\geq 99,5$ %; CAS 102-09-0: Covestro NV, Amberes, Bélgica
- 15 Fenolato sódico trihidratado: Pureza 98 %; CAS 652-67-5; Merck, Darmstadt Alemania
- Isosorbida: CAS 652-67-5 Polysorb PSA; Roquette Frères, Francia
- 4-dimetilaminopiridina: Pureza $\geq 98,0$ %; CAS 1122-58-3; Sigma-Aldrich, Munich Alemania
- Carbonato de cesio: Pureza $\geq 99,0$ %; CAS 534-17-8 Sigma-Aldrich, Munich Alemania

Procesos analíticos:

- 20 Determinación de la viscosidad de la solución: La viscosidad relativa de la solución (rel; también denominada η_{rel}) se determinó para una solución que contenía 1 % en peso de carbonato de poliéster en diclorometano frente a diclorometano a 25 °C utilizando un viscosímetro Ubbelohde. La determinación se realizó según la norma DIN 51562-3; 1985-05. Se trata de medir los tiempos de tránsito del carbonato de poliéster a medir a través del viscosímetro Ubbelohde para determinar posteriormente la diferencia de viscosidad entre la solución de polímero y su disolvente. Para ello, el viscosímetro Ubbelohde se calibra primero midiendo los disolventes puros diclorometano, tricloroetileno y tetracloroetileno (siempre al menos 3 mediciones, como máximo 9 mediciones). A continuación se realiza la calibración real con el disolvente diclorometano. A continuación, se pesa la muestra de polímero, se disuelve en diclorometano y se determina el tiempo de flujo tres veces para esta solución. El valor medio de los tiempos de flujo se corrige mediante la corrección de Hagenbach y se calcula la viscosidad relativa de la solución.
- 25
- 30 Inspección visual: La evaluación del color y la transparencia del carbonato de poliéster se realizó visualmente.

Pureza del éster difenílico del ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico: La pureza del éster difenílico del ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico se determinó mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID).

35 Ejemplo 1a - Preparación del éster difenílico del ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y separación, etapas del proceso (i) y (ii)

- En un matraz de 6 litros con puente de destilación, matraz colector de destilado y bomba de vacío con trampa de frío, se introdujeron 3156,28 g de carbonato de difenilo, 1208,04 g de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y 2,619 g de fenolato sódico trihidratado y se calentaron a 180°C con agitación. La presión se dejó a presión normal. La formación inicial de CO₂ se observó a 180°C. El CO₂ se eliminó continuamente del matraz mientras la mezcla de reacción se calentaba a 200°C en 15 minutos y a 210°C en otros 45 minutos. La mezcla de reacción se dejó a 210°C durante 135 minutos más. Posteriormente, se eliminó el fenol de la mezcla de reacción mediante destilación al vacío. Durante un período de 60 minutos, a una temperatura de cabeza de 170°C, la presión se redujo de 700mbar a 12mbar, asegurando una eliminación constante de fenol de la mezcla de reacción.
- 40

- Tras la destilación al vacío, quedaron 2285 g de producto de reacción en el matraz. Tras enfriar, el producto de reacción se disolvió en tolueno (2 g de tolueno por 1 g de producto de reacción) a 80°C y el producto de reacción se recristalizó por enfriamiento. Tras secarse en estufa de vacío, se obtuvieron 1332 g de éster difenílico del ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico en forma de polvo blanco. El análisis GC-FID mostró una pureza del 99,8 % de éster difenílico del ácido trans - 1,4-ciclohexanedicarboxílico.
- 45

- El tolueno con componente menor se enfrió a -18 °C, momento en el que cristalizaron otros 489 gramos de producto y se separaron como un sólido blanco.
- 50

Ejemplo 1b: Polimerización de isosorbida, carbonato de difenilo y éster difenílico del ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, fase iii) del proceso

Se introdujeron 59,96 g de isosorbida, 51,73 g de carbonato de difenilo y 57,04 g de éster difenílico de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico obtenidos de la etapa de proceso 1a en un matraz de tres bocas con agitador (IKA), baño de aceite, separador de trayecto corto, conexión de vacío y trampa fría.

Se añadieron a la plantilla soluciones de los catalizadores correspondientes en fenol. Cada una de las soluciones catalizadoras estaba compuesta por un 5 % en peso de catalizador y un 95 % en peso de fenol.

Se añadió N,N-dimetilaminopiridina en un contenido absoluto de 0,0090 g a los reactivos de la plantilla. Esto corresponde a 53,3 ppm (peso) de catalizador en relación con los reactivos utilizados y a 6,1 ppm (peso) de nitrógeno en relación con los reactivos utilizados.

Se añadió fenolato sódico trihidratado en un contenido absoluto de 0,0225 g a los reactivos de la plantilla. Esto corresponde a 133,3 ppm peso basado en los reactivos utilizados o 18,0 ppm peso metal alcalino basado en los reactivos utilizados.

La mezcla de reacción se liberó del oxígeno por evacuación y aireación con nitrógeno 3 veces y luego se fundió a 170 °C y presión normal hasta obtener una masa fundida homogénea. A continuación, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción a 180°C, se redujo cuidadosamente la presión a 200 mbar y se mantuvo la mezcla de reacción a estos parámetros durante 20 minutos. Posteriormente, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción a 220°C, se redujo la presión a 50 mbar y se disminuyó la velocidad de agitación del agitador. Tras otros 20 minutos de mantenimiento, se bajó la presión a 25 mbar y se redujo aún más la velocidad de agitación del agitador. Tras otros 15 minutos de mantenimiento, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción a 230°C y se redujo la presión a 0,59 mbar. Tras otros 5 minutos de mantenimiento, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción a 240°C y se mantuvo de nuevo durante 10 minutos. A continuación, se interrumpió el vacío añadiendo nitrógeno y se tomó una muestra de producto del matraz.

El resultado fue un producto transparente. La inspección visual reveló un ligero tinte amarillo. La viscosidad relativa de la solución fue de 1,22.

La polimerización de isosorbida, carbonato de difenilo y éster difenílico de ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico en los siguientes Ejemplos 2b a 13b fue análoga al Ejemplo 1b. En estos experimentos, se varió el número de catalizadores y su porcentaje en peso en ppm con respecto a la cantidad de reactivos utilizados en esta etapa del proceso (iii). Los detalles figuran en el cuadro 1. En cada caso se indica la fracción ponderal en ppm.

Cuadro 1: Variación de los catalizadores en la fase iii) del proceso

Experimento no.		Cs ₂ CO ₃ [ppm]	DMAP [ppm]	NaOPh.3H ₂ O [ppm]	Metal alcalino [ppm]	Eta rel	Observaciones
2b	n. erfg.	0	53,3	26,7	3,6	1,16	producto brillante y transparente, quebradizo
3b	n. erfg.	0	53,3	53,3	7,2	1,16	producto brillante y transparente, quebradizo
4b	erfg.	0	53,3	80,0	10,8	1,21	producto brillante y transparente, quebradizo
5b	erfg.	0	53,3	106,6	14,4	1,22	producto brillante y transparente, quebradizo
1b	erfg.	0	53,3	133,3	18,0	1,22	producto brillante y transparente, quebradizo
6b	erfg.	0	53,3	186,6	25,2	1,20	producto brillante y transparente, quebradizo

Experimento no.		Cs ₂ CO ₃ [ppm]	DMAP [ppm]	NaOPh.3H ₂ O [ppm]	Metal alcalino [ppm]	Eta rel	Observaciones
7b	n. erfg.	0	53,3	266,6	36,0	1,36	Producto opaco y de color marrón
8b	n. erfg.	0	0	133,3	18,0	-	sin polimerización
9b	n. erfg.	2,0	0	0	1,6	-	sin polimerización
10b	n. erfg.	133,3	0	0	108,7	-	sin polimerización
11b	n. erfg.	667	0	0	544,1	-	producto insoluble, quebradizo y de color negro
12b	n. erfg.	0	0	667	90,1	-	producto insoluble, quebradizo y de color negro
13b	n. erfg.	0	667	0	0	1,05	producto transparente y muy quebradizo
erfg. - ejemplo según la invención n. erfg. - ejemplo no conforme a la invención							

Los datos de la Tabla 1 muestran que sólo el proceso reivindicado resuelve el problema subyacente a la invención. Si la cantidad de metal alcalino en la etapa de proceso (iii) es demasiado pequeña (ejemplos 2b y 3b), sólo se produce una acumulación insuficiente de polímero. Si la cantidad es demasiado grande (ejemplo 7b), el resultado es un carbonato de poliéster de calidad insuficiente.

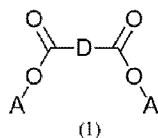
5

Si sólo se utiliza un catalizador, no se produce polimerización al carbonato de poliéster o se obtiene un producto de mala calidad (ejemplos 8b a 13b). Tampoco es posible obtener un carbonato de poliéster con buenas propiedades variando la cantidad de este único catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un carbonato de poliéster que comprende las etapas de:

(i) hacer reaccionar una mezcla que comprenda al menos un ácido dicarboxílico alifático lineal y/o al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático y al menos un carbonato alifático y/o aromático, en presencia de al menos un primer catalizador que sea básico, para dar un diéster alifático de fórmula (1)

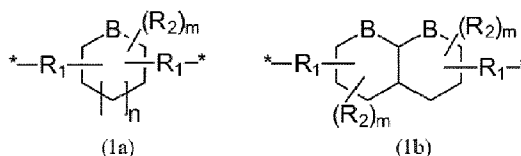


en la que

A representa en cada caso independientemente un radical alifático o aromático,

D representa R_3 o una de las fórmulas (1a) o (1b),

donde R_3 representa un grupo alquileo lineal que tiene de 3 a 16 átomos de carbono y este grupo alquileo puede estar opcionalmente mono o polisustituido, o bien



donde

B representa independientemente un grupo CH_2 , O o S,

R_1 es en cada caso independientemente un enlace simple o un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y

R_2 representa cada uno independientemente un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono,

n es un número entre 0 y 3,

m es un número comprendido entre 0 y 6 y el carácter "*" indica las posiciones en las que están presentes los grupos $-(\text{C}=\text{O})\text{OA}$ de la fórmula (1).

(ii) separar el diéster alifático de fórmula (1) de la mezcla de la etapa i),

(iii) hacer reaccionar el diéster alifático separado de fórmula (1), al menos un compuesto dihidroxilado y al menos un carbonato de diarilo en un proceso de transesterificación en fusión en presencia de una mezcla que comprenda un segundo catalizador y un tercer catalizador,

en el que el segundo catalizador es una base nitrogenada terciaria,

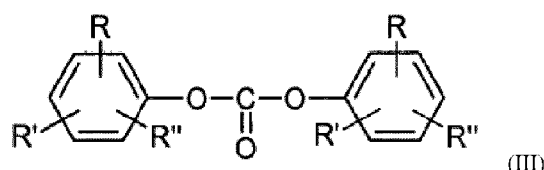
en el que el tercer catalizador es una sal básica de metal alcalino

y en el que la proporción de cationes de metales alcalinos en la etapa de proceso iii) es de 0,0010 a 0,0030 % en peso, sobre la base de todos los componentes utilizados en la etapa de proceso iii).

2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en las fórmulas (1a) y (1b) B representa un grupo CH_2 .

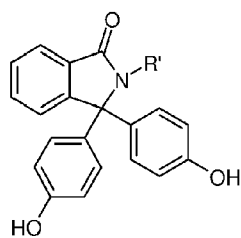
3. Proceso según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el ácido dicarboxílico cicloalifático se selecciona del grupo que consiste en ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y ácido graso dímero hidrogenado, así como mezclas de estos ácidos dicarboxílicos alifáticos.

4. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en la etapa (i) se utiliza un carbonato aromático de la fórmula (III)

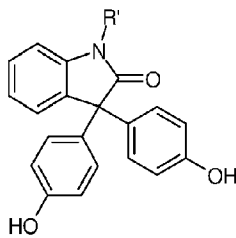


en la que R, R' y R'' pueden ser cada uno, independientemente el uno del otro, idénticos o diferentes y representar hidrógeno, alquilo C1-C34 opcionalmente ramificado, alquilarilo C7-C34 o arilo C6-C34, R puede además denotar -COO-R''', donde R''' representa alquilo C1-C34 opcionalmente ramificado, alquilarilo C7-C34 o arilo C6-C34.

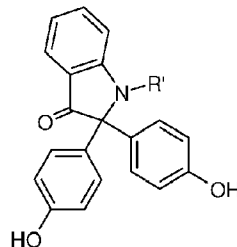
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el primer catalizador utilizado en la etapa de proceso (i) se selecciona del grupo que consiste en carbonato de cesio, fenolato sódico y 4-dimetilaminapiridina, así como mezclas de estas sustancias.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el primer catalizador utilizado en la etapa de proceso (i) se utiliza en una cantidad de 0,005 a 0,2% en peso, basándose en todos los componentes utilizados en la etapa de proceso (i).
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el segundo catalizador utilizado en la etapa iii) se utiliza en una cantidad de 0,005 a 0,02 % en peso, sobre la base de todos los componentes utilizados en la etapa iii).
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el segundo catalizador utilizado en la etapa de proceso (iii) se selecciona del grupo que consiste en bases derivadas de guanidina, 4-dimetilaminopiridina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, y mezclas de estas sustancias.
9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los cationes de metal alcalino en la etapa (iii) del proceso se seleccionan entre cationes de sodio, iones de litio, cationes de cesio y mezclas de los mismos.
10. Proceso según la reivindicación 9, **caracterizado porque** en la etapa de proceso (iii) el tercer catalizador utilizado se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de litio, fenolato de sodio, fenolato de litio, benzoato de sodio; benzoato de litio y carbonato de cesio, así como mezclas de estas sustancias.
11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el compuesto dihidroxilado de la etapa (iii) se selecciona del grupo que consiste en 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, triclodecadimetanol, 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, tetrahidro-2,5-furandimetanol, bisfenol A, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD), 4,4'-dihidroxibifenil éter (éter DOD), bisfenol B, bisfenol M, los bisfenoles (V) a (VII)



(V)



(VI)



(VII)

donde en las fórmulas (V) a (VII) R' es en cada caso alquilo C1-C4, aralquilo o arilo, preferentemente metilo o fenilo, muy preferentemente metilo, así como butanodiol, etilenglicol, hexanodiol y 1,4:3,6-dianhidrohexitoles como isomannida, isodida e isosorbida.

12. Proceso según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el compuesto dihidroxi en la etapa (iii) del proceso se selecciona del grupo que consiste en isomannida, isoidida e isosorbida, así como mezclas de estas sustancias.
13. Carbonato de poliéster obtenible por el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Composición de moldeo que comprende un carbonato de poliéster según la reivindicación 13.
- 5 15. Artículo moldeado que comprende un carbonato de poliéster según la reivindicación 13.