

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 571**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/181** (2006.01)

**C08G 63/85** (2006.01)

**C08G 63/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2015 PCT/EP2015/072817**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16050962**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2015 E 15781886 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023 EP 3201253**

54 Título: **Procedimiento para la producción de poliésteres**

30 Prioridad:

**03.10.2014 IT MI20141733**

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

**02.11.2023**

73 Titular/es:

**NOVAMONT S.P.A. (100.0%)  
Via G. Fauser 8  
28100 Novara, IT**

72 Inventor/es:

**FAIELLA, FEDERICO;  
MILIZIA, TIZIANA y  
VALLERO, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 952 571 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de poliésteres

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliésteres que comprende una etapa de esterificación y una etapa de policondensación, caracterizado por que la dicha etapa de policondensación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende una mezcla de al menos un compuesto a base de titanio y al menos un compuesto a base de circonio, en la que la relación de  $Ti/(Ti+Zr)$  en peso es igual o mayor que 0,01 e igual o menor que 0,40, preferentemente igual o mayor que 0,02 e igual o menor que 0,35.

10 Este procedimiento hace posible obtener poliésteres alifáticos y alifático-aromáticos que tienen propiedades mejoradas de estabilidad térmica y acidez terminal, con un contenido reducido de oligómeros cíclicos residuales, que son subproductos no deseados del procedimiento de polimerización. Debido a ello, estos poliésteres son particularmente adecuados para el uso en la producción de películas, artículos expandidos y artículos moldeados, y en general, en todos los sectores de la industria del plástico.

15 Hasta la fecha, los procedimientos para la producción de poliésteres se han conocido ampliamente en la literatura y se han explotado industrialmente. En una escala industrial, estos procedimientos generalmente comprenden al menos dos etapas de reacción: una primera etapa de esterificación o transesterificación en la que, partiendo de dioles de ácidos dicarboxílicos, sus sales o sus ésteres, se forma un producto de oligómero intermedio y, subsiguientemente, este se hace reaccionar en una etapa de policondensación de una forma tal que se obtiene el poliéster final.

20 El documento WO 00/46271 A1 divulga poliésteres preparados mediante la reacción de un ácido dicarboxílico, o un éster o derivado formador de éster del mismo, con un compuesto dihidroxílico en presencia de una composición de catalizador que comprende la combinación de un compuesto a base de titanio, tal como titanato de tetra-*n*-butilo, un compuesto a base de circonio, tal como tetrakis de circonio (2,4-pentanodionato), y un compuesto formador de fosfato, tal como dihidrogenofosfato de sodio.

25 El documento US 2012/220680 A1 se refiere a poliésteres biodegradables alifático-aromáticos obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos aromáticos polifuncionales y dioles, en donde los ácidos aromáticos polifuncionales están constituidos por mezclas de ácidos de origen renovable y sintético.

30 En comparación con la producción de poliésteres completamente aromáticos, tales como PET y PBT, la producción de poliésteres alifáticos y alifático-aromáticos presenta problemas especiales asociados a la naturaleza diferente de los monómeros usados y a las condiciones de la reacción requeridas con el fin de obtener polímeros con pesos moleculares adecuadamente elevados.

35 En particular, los procedimientos para la producción de poliésteres alifáticos y alifático-aromáticos tienen desventajas asociadas a la formación de cantidades significativas de oligómeros cíclicos residuales, los cuales, al influir adversamente en las propiedades de los poliésteres y en la productividad de los procedimientos, hacen necesario usar un equipo adecuado para su separación y recuperación del poliéster.

40 Además de esto, con el fin de lograr pesos moleculares elevados, estos procedimientos requieren tiempos de reacción relativamente prolongados y temperaturas de reacción elevadas, lo que da lugar a fenómenos de degradación del poliéster. En estas condiciones, la acidez terminal de los poliésteres suele aumentar, lo que compromete sus propiedades de estabilidad térmica en etapas de procesamiento subsiguientes. De hecho, los materiales con pocas propiedades de estabilidad térmica pueden dar lugar a materiales que suelen perder propiedades mecánicas con el tiempo, cuando, por ejemplo, se usan para la producción de películas sopladas. Como consecuencia de esto, es habitual someter los poliésteres de este tipo a tratamientos de extensión de cadena o estabilización de hidrólisis que intentan limitar estos fenómenos de degradación, típicamente por medio de la unión de derivados adecuados a los ácidos terminales de los poliésteres. No obstante, esto da lugar a la provisión de etapas extras de postratamiento del poliéster y, de este modo, tiene un efecto adverso en la productividad de los procedimientos.

45 También existe una necesidad de identificar procedimientos de producción para poliésteres alifáticos y alifático-aromáticos que superen los problemas antes mencionados de la formación de oligómeros cíclicos residuales y que ayuden a limitar los problemas de inestabilidad térmica y acidez terminal excesiva.

50 Partiendo de este requisito, se ha descubierto inesperadamente que estos problemas se pueden limitar de manera significativa mediante una selección adecuada del catalizador usado durante la etapa de policondensación. De hecho, se ha descubierto que un catalizador que comprende una mezcla de al menos un compuesto a base de titanio y al menos un compuesto a base de circonio, en la que la relación de  $Ti/(Ti+Zr)$  en peso es igual o mayor que 0,01 e igual o menor que 0,40, preferentemente igual o mayor que 0,02 e igual o menor que 0,35, hace posible obtener poliésteres con pesos moleculares adecuadamente elevados, propiedades mejoradas de estabilidad térmica y menos acidez terminal, mientras que, al mismo tiempo, se da lugar a la formación de cantidades significativamente más pequeñas de oligómeros cíclicos residuales.

65

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliésteres alifáticos que comprenden:

a) un componente dicarboxílico que comprende: 100 % mol, con respecto al componente dicarboxílico total, de unidades que derivan de al menos un ácido dicarboxílico alifático,

b) un componente de diol que comprende unidades que derivan de al menos un diol alifático; comprendiendo el dicho procedimiento una etapa de esterificación y una etapa subsiguiente de policondensación, y estando caracterizado por que la dicha etapa de policondensación se realiza en presencia de un catalizador que comprende una mezcla de al menos un compuesto a base de titanio y al menos un compuesto a base de circonio, en la que la relación de  $Ti/(Ti+Zr)$  en peso es igual o mayor que 0,01 e igual o menor que 0,40, preferentemente igual o mayor que 0,02 e igual o menor que 0,35.

Con respecto a los poliésteres producidos mediante el procedimiento según la presente invención, estos comprenden un componente de diol que deriva de al menos un diol alifático seleccionado de entre 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol, pentaeritritol, glicerol, poliglicerol, trimetilolpropano, dialquilenglicoles y polialquilenglicoles con un peso molecular de 100-4 000, tal como, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol, y sus mezclas.

Preferentemente, el componente de diol comprende al menos el 50 % mol de uno o más dioles seleccionados de entre 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol. Más preferentemente, el componente de diol comprende o consiste en 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol o mezclas de los mismos.

El componente dicarboxílico de los poliésteres producidos mediante el procedimiento según la presente invención comprende el 0-40 % mol, preferentemente menos del 40 % mol, más preferentemente el 0-30 % mol, aún más preferentemente el 0-20 % mol, con respecto al componente dicarboxílico total, de unidades que derivan de al menos un ácido dicarboxílico aromático y el 60-100 % mol, preferentemente más del 60 % mol, más preferentemente el 70-100 % mol, aún más preferentemente el 80-100 % mol, con respecto al componente dicarboxílico total, de unidades que derivan de al menos un ácido dicarboxílico alifático. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos se seleccionan de manera ventajosa de entre ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico, sus ésteres, sales y mezclas. En una forma de realización preferida, los dichos ácidos dicarboxílicos aromáticos comprenden:

- del 1 al 99 % mol, preferentemente del 5 al 95 % y más preferentemente del 10 al 80 % de ácido tereftálico, sus ésteres o sus sales;

- del 99 al 1 % mol, preferentemente del 95 al 5 % y más preferentemente del 90 al 20 % de ácido 2,5-furandicarboxílico, sus ésteres o sus sales.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos se seleccionan de manera ventajosa de entre ácidos dicarboxílicos saturados de  $C_2$ - $C_{24}$ , preferentemente de  $C_4$ - $C_{13}$ , más preferentemente de  $C_4$ - $C_{11}$ , sus ésteres alquílicos de  $C_1$ - $C_{24}$ , preferentemente de  $C_1$ - $C_4$ , sus sales y sus mezclas.

Preferentemente, los ácidos dicarboxílicos alifáticos se seleccionan de entre: ácido succínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico y sus ésteres alquílicos de  $C_1$ - $C_{24}$ . En una forma de realización preferida de la presente invención, los ácidos dicarboxílicos alifáticos comprenden mezclas que comprenden al menos el 50 % mol, preferentemente más del 60 % mol, más preferentemente más del 65 % mol, de ácido succínico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido brasílico, sus ésteres de  $C_1$ - $C_{24}$ , preferentemente de  $C_1$ - $C_4$ , y sus mezclas.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la presente invención, el poliéster producido es alifático, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en poli(succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno).

En una forma de realización preferida adicional del procedimiento según la presente invención, el poliéster producido es alifático-aromático y se selecciona de manera ventajosa de entre:

(A) poliésteres que comprenden unidades repetitivas que derivan de ácidos dicarboxílicos aromáticos del tipo de ácido ftálico, preferentemente ácido tereftálico, ácidos dicarboxílicos aromáticos y dioles alifáticos (AAPE-A), caracterizados por un contenido de unidades aromáticas del 0,1-40 % mol, preferentemente del 0,1-30 % mol, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Los poliésteres AAPE-A se seleccionan preferentemente de entre: poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(brazilato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno),

poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno). (B) poliésteres que comprenden unidades repetitivas que derivan de compuestos dicarboxílicos aromáticos heterocíclicos, preferentemente ácido 2,5-furandicarboxílico, ácidos dicarboxílicos aromáticos y dioles alifáticos (AAPE-B), caracterizados por un contenido de unidades aromáticas del 0,1-40 % mol, preferentemente del 0,1-30 % mol, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Los poliésteres AAPE-B se seleccionan preferentemente de entre: poli(adipato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(brazilato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-azelato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno).

Además del componente dicarboxílico y el componente de diol, los poliésteres producidos mediante el procedimiento según la presente invención comprenden preferentemente unidades repetitivas que derivan de al menos un hidroxiaácido en cantidades del 0-49 %, preferentemente del 0-30 % mol, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico.

Los ejemplos de hidroxiaácidos adecuados son ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxihexanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o láctidos. Los hidroxiaácidos se pueden insertar en la cadena como tales o también se los puede hacer reaccionar antes con diácidos o dioles. En el procedimiento según la presente invención, los hidroxiaácidos se añaden de manera ventajosa durante la etapa de esterificación.

Las moléculas de cadena larga que tienen dos grupos funcionales, incluidos aquellas con grupos funcionales que no están en la posición terminal, también pueden estar presentes en cantidades que no excedan el 10 % mol, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Los ejemplos son ácidos dímeros, ácidos ricinoleicos y ácidos que incorporan grupos funcionales epoxi e incluso polioxietileno que tienen un peso molecular de entre 200 y 10 000. En el procedimiento según la presente invención, estas moléculas de cadena larga con dos grupos funcionales se añaden de manera ventajosa durante la etapa de esterificación.

Las diaminas, los aminoácidos y los aminoalcoholes también pueden estar presentes en porcentajes hasta el 30 % mol, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. En el procedimiento según la presente invención, estas diaminas, aminoácidos y aminoalcoholes se añaden de manera ventajosa durante la etapa de esterificación.

Durante la etapa de esterificación del procedimiento para la preparación de poliésteres según la presente invención, una o más moléculas con múltiples grupos funcionales se pueden añadir en cantidades de entre el 0,1 y el 3 % mol, con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico (y cualquier hidroxiaácido), con el fin de obtener productos ramificados. Los ejemplos de estas moléculas son glicerol, pentaeritrol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritrol, monoanhidrosorbitol, monoanhidromanitol, ácidos triglicéridos o poligliceroles.

El peso molecular  $M_n$  de los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención es preferentemente mayor que 20 000, más preferentemente  $>30\ 000$ , incluso más preferentemente  $>50\ 000$ . Por lo que respecta al índice de polidispersidad para los pesos moleculares  $M_w/M_n$ , en cambio, esto es preferentemente entre 1,5 y 10, más preferentemente entre 1,6 y 5, e incluso más preferentemente entre 1,8 y 2,5.

Los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$  se pueden medir mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La determinación se puede realizar con el sistema de cromatografía mantenido a 40 °C, usando un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula de 5  $\mu$ , y porosidades de 500 Å, 1 000 Å y 10 000 Å, respectivamente), un detector de índice de refracción y cloroformo como eluyente (flujo de 1 ml/min), usando poliestireno como el patrón de referencia.

Los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención tienen un cantidad más pequeña de oligómeros cíclicos residuales y valores más bajos de acidez terminal que poliésteres similares obtenidos usando los procedimientos para la producción en la técnica anterior, gracias al uso del catalizador que comprende una mezcla de al menos un compuesto a base de titanio y al menos un compuesto a base de circonio, en la que la relación de  $Ti/(Ti+Zr)$  en peso es igual o mayor que 0,01 e igual o menor que 0,4, preferentemente igual o mayor que 0,02 e igual o menor que 0,3, en la etapa de policondensación. En particular, los poliésteres alifáticos obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención han demostrado tener  $\leq 5\%$  en peso de oligómeros cíclicos, en comparación con la cantidad de poliésteres que se pueden obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido

dicarboxílico suministrado al procedimiento, y valores de acidez terminal que son preferentemente menores de 50 meq/kg, y así se demuestra una mejora en las propiedades hidrolíticas y de estabilidad térmica.

5 Con respecto a la medición del contenido de oligómeros cíclicos, esta se realiza mediante gravimetría luego del aislamiento a partir de los destilados de la policondensación. Los oligómeros cíclicos se aíslan mediante la extracción de una alícuota uniforme de los destilados de la policondensación exactamente pesados con 5 volúmenes de agua y 5 volúmenes de éter dietílico. La fase orgánica se aísla, se deshidrata con sulfato de sodio y, a continuación, se lleva a sequedad mediante evaporación a presión baja, usando, por ejemplo, un rotavapor para que precipite el oligómero puro. Si la forma de emulsiones en la interfaz o la separación no es nítida, la fuerza iónica de la fase acuosa se puede  
10 aumentar mediante la adición de sales, tales como KCl, KI o NaCl, para estimular la ruptura de la emulsión. El oligómero precipitado se pesa y la cantidad de oligómeros se expresa como una relación en peso con respecto a la cantidad de poliéster que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido dicarboxílico suministrado al procedimiento.

15 El contenido de grupos ácidos terminales se puede medir de la manera siguiente: se colocan 1,5-3 g de poliéster en un matraz de 100 ml junto con 60 ml de cloroformo. Luego de que el poliéster se ha disuelto por completo, se añaden 25 ml de 2-propanol e, inmediatamente antes del análisis, 1 ml de agua desionizada. La solución así obtenida se titula contra una solución previamente normalizada de KOH en etanol. Se usa un indicador apropiado, tal como, por ejemplo, un electrodo de vidrio para titulaciones ácido-base en disolventes no acuosos, para determinar el punto final de la titulación. El contenido de grupos ácidos terminales se calcula según el consumo de la solución de KOH en etanol, de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\text{Contenido de grupos ácidos terminales (meq KOH/Kg de polímero)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

25 en la cual:

$V_{eq}$  = ml de solución de KOH en etanol en el punto final para la titulación de la muestra;

$V_b$  = ml de solución de KOH en etanol requeridos para alcanzar un pH = 9,5 durante la titulación en blanco;

T = concentración de la solución de KOH en etanol expresada en moles/litro;

30 P = peso de la muestra en gramos.

35 Cuando se usa para aplicaciones típicas de los materiales de plástico (tales como, por ejemplo, formación de película de burbuja, moldeado por inyección, productos expandidos, etc.), el índice de fluidez (MFR) para los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención se sitúa preferentemente entre 500 y 1 g/10 min, más preferentemente entre 100 y 2 g/10 min, incluso más preferentemente entre 70 y 3 g/10 min (medición hecha a 190 °C/2,16 kg según la norma ASTM D1238-89 «Método de prueba estándar para índices de fluidez de termoplásticos mediante plastómetro de extrusión»). Preferentemente, los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención tienen una viscosidad intrínseca (medida usando un viscosímetro Ubbelohde para soluciones en  $\text{CHCl}_3$  que tienen una concentración de 0,2 g/dl a 25° C) de más de 0,4, preferentemente entre 0,4 y 2, más  
40 preferentemente entre 0,7 y 1,5 dl/g.

45 Preferentemente, los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención son biodegradables. En el sentido de la presente invención, por polímeros biodegradables se entienden polímeros biodegradables que tienen una biodegradabilidad relativa después de 180 días del 90 % o más con respecto a la celulosa microcristalina, de acuerdo con la norma ISO 14855-1 (2013).

50 Los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención se pueden usar en una mezcla, que también se pueden obtener mediante procedimientos de extrusión reactiva, con uno o más polímeros de origen sintético o natural, que pueden ser biodegradables o no.

55 En particular, los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención se pueden usar como una mezcla con poliésteres biodegradables del tipo diácido-diol, hidroxiácido o poliéster-éter. Por lo que respecta a los dichos poliésteres biodegradables del tipo diácido-diol, estos pueden ser alifáticos o alifático-aromáticos.

Los poliésteres biodegradables del tipo diácido-diol alifáticos comprenden diácidos alifáticos y dioles alifáticos, mientras que los poliésteres biodegradables alifático-aromáticos tienen una parte aromática que comprende principalmente ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales, comprendiendo la parte alifática diácidos alifáticos y dioles alifáticos.

60 Los poliésteres biodegradables del tipo diácido-diol alifático-aromáticos están caracterizados preferentemente por un contenido de ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales de entre el 30 y el 90 % mol, preferentemente entre el 45 y el 70 % mol, con respecto a los moles totales del componente ácido. Preferentemente, los ácidos aromáticos

con múltiples grupos funcionales se seleccionan de entre compuestos dicarboxílicos aromáticos del tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente ácido tereftálico, y ácidos dicarboxílicos aromáticos heterocíclicos y sus ésteres, preferentemente ácido 2,5-furandicarboxílico.

- 5 En una forma de realización particularmente preferida, estos compuestos dicarboxílicos aromáticos heterocíclicos se obtienen a partir de materias primas de origen renovable, y así ayudan a reducir la utilización de recursos no renovables, tales como, por ejemplo, materias primas de origen fósil.

10 Se prefieren particularmente los poliésteres alifático-aromáticos en los que los ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales comprenden mezclas de compuestos dicarboxílicos aromáticos del tipo ácido ftálico y compuestos dicarboxílicos aromáticos heterocíclicos en los que los compuestos dicarboxílicos aromáticos heterocíclicos comprenden preferentemente el 1-99 %, preferentemente el 5-95 %, más preferentemente el 20-90 % mol, con respecto a los moles totales de ácidos aromáticos con múltiples grupos funcionales.

15 Los diácidos alifáticos de poliésteres biodegradables alifáticos y alifático-aromáticos comprenden ácidos dicarboxílicos saturados, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico y ácido brasílico, sus ésteres y sus mezclas. De estos, se prefieren el ácido adípico y los ácidos dicarboxílicos de una fuente renovable, y entre estos últimos se prefieren particularmente los ácidos dicarboxílicos de fuentes renovables, tales como ácido succínico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y ácido brasílico, y sus mezclas. Los ejemplos de dioles alifáticos en los poliésteres biodegradables alifáticos y alifático-aromáticos a partir de diácidos-dioles son: 20 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, 25 ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol y sus mezclas. De estos, se prefieren particularmente 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol y 1,2-etanodiol, y sus mezclas. Preferentemente, las mezclas de poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención con poliésteres biodegradables alifáticos y alifático-aromáticos a partir de diácidos-dioles descritos anteriormente están caracterizadas por un contenido de poliéster biodegradable que varía dentro del rango entre el 1 y el 99 % en peso, más preferentemente entre el 5 y el 95 % en peso, con respecto a la 30 suma de los pesos de los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención y estos últimos, respectivamente.

También es posible mezclar los poliésteres según la invención con más de un poliéster biodegradable del tipo diácido-diol. Se prefieren particularmente las mezclas tanto binarias como ternarias de poliésteres obtenidos mediante el 35 procedimiento según la presente invención con los dichos poliésteres biodegradables del tipo diácido-diol.

De estos poliésteres biodegradables del tipo hidroxiaácido, los preferidos son: ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y poli-D-L-láctico esterocomplejo, poli- $\epsilon$ -caprolactona, polihidroxitirato, polihidroxitirato-valerato, polihidroxitirato-propanoato, polihidroxitirato-hexanoato, polihidroxitirato-decanoato, polihidroxitirato-dodecanoato, polihidroxitirato-hexadecanoato, polihidroxitirato-octadecanoato, poli-3-hidroxitirato-4- 40 hidroxitirato.

Preferentemente, las mezclas de poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención con poliésteres biodegradables del tipo hidroxiaácido descritos anteriormente están caracterizadas por un contenido de los 45 dichos poliésteres biodegradables que varía dentro del rango del 1 al 99 % en peso, más preferentemente del 5 al 95 % en peso, con respecto a la suma de los pesos de los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención y estos últimos, respectivamente.

Los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención también se pueden usar como una 50 mezcla con polímeros de origen natural, tales como, por ejemplo, almidón, celulosa, quitina, quitosano, alginatos, proteínas, tales como gluten, zeína, caseína, colágeno, gelatina, gomas naturales, ácido rosínico y sus derivados, ligninas como tales o ligninas purificadas, hidrolizadas, basificadas, etc. o sus derivados. Los almidones y la celulosa se pueden modificar y, entre estos, se debe hacer mención, por ejemplo, a los ésteres de almidón o celulosa que tienen un grado de sustitución de entre 0,2 y 2,5, almidones de hidroxipropilato, almidones modificados con cadenas 55 grasas y celofán. Se prefieren particularmente mezclas con almidón. El almidón se puede usar en forma desestructurada o gelatinizada, o como un relleno. El almidón puede representar la fase continua o dispersa, o puede estar en una forma co-continua. En el caso de almidón disperso, el almidón tiene preferentemente una forma más pequeña que un micrón de diámetro promedio, y más preferentemente más pequeña que 0,5  $\mu\text{m}$ .

60 Preferentemente, las mezclas de poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención junto con los polímeros de origen natural descritos anteriormente están caracterizadas por un contenido de los dichos polímeros de origen natural que varía dentro del rango del 1 al 99 % en peso, más preferentemente entre el 5 y el 95 % en peso, y más preferentemente entre el 10 y el 40 % en peso, con respecto a la suma de los pesos de los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención y estos últimos, respectivamente.

65

- Los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención también se pueden usar como una mezcla con poliolefinas, poliésteres aromáticos, poliéster-uretanos y poliéter-uretanos, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos. Entre las poliolefinas, las preferidas son: polietileno, polipropileno, sus copolímeros, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, poliacetato de etilo y vinilo, y alcohol vinílico de polietileno. De los poliésteres aromáticos, los preferidos son: PET, PBT, PTT que tienen, en particular, un contenido renovable >30 % y polialquilenfurandicarboxilatos. De estos últimos, los preferidos son: poli(2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(2,5-furandicarboxilato de 1,3-propileno), poli(2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno) y sus mezclas.
- Los ejemplos de poliamidas son: poliamida 6 y 6.6, poliamida 9 y 9.9, poliamida 10 y 10.10, poliamida 11 y 11.11, poliamida 12 y 12.12, y sus combinaciones del tipo 6/9, 6/10, 6/11, 6/12.
- Los policarbonatos pueden ser carbonatos de polietileno, carbonatos de polipropileno, carbonatos de polibutileno, sus mezclas y copolímeros.
- Los poliéteres pueden ser polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, sus copolímeros y sus mezclas con pesos moleculares de 70 000 a 500 000.
- Preferentemente, las mezclas de poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención, usando los polímeros descritos anteriormente (poliolefinas, poliésteres aromáticos, poliéster-uretanos y poliéter-uretanos, poliuretanos, poliamidas, poliaminoácidos, poliéteres, poliureas, policarbonatos y mezclas de los mismos), están caracterizadas por un contenido de los dichos polímeros que varía dentro del rango entre el 0,5 y el 99 % en peso, más preferentemente entre el 5 y el 50 % en peso, con respecto a la suma de los pesos de los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención y estos últimos, respectivamente.
- Los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención son extremadamente adecuados para usar solos o como una mezcla en otros polímeros, en muchas aplicaciones prácticas para la fabricación de productos, tales como, por ejemplo, películas, fibras, telas no tejidas, láminas, artículos moldeados, termoconformados, soplados, expandidos y laminados, incluidos aquellos fabricados mediante la técnica de recubrimiento por extrusión.
- Los ejemplos de productos que comprenden los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención son:
- películas, con películas mono- y biorientadas, y películas multicapa con otros materiales de polímeros;
  - películas para el uso en el sector agrícola, como películas para el acolchado del suelo;
  - películas elásticas que incluyen películas delgadas para alimentos, para balas en agricultura y para la envoltura de desechos;
  - bolsas y revestimientos para la recolección de materiales orgánicos, tales como la recolección de residuos alimentarios y cortes de césped;
  - paquetes termoconformados de alimentos, de una sola capa y multicapa, tales como, por ejemplo, recipientes para leche, yogur, carne, bebidas, etc.;
  - recubrimientos obtenidos mediante la técnica de recubrimiento por extrusión;
  - laminados multicapa con capas de cartón, materiales de plástico, aluminio, películas metalizadas;
  - perlas expandidas o expandibles para la producción de partes formadas mediante sinterización;
  - productos expandidos y semiexpandidos que incluyen bloques expandidos, formados por partículas previamente expandidas;
  - láminas expandidas, láminas expandidas termoconformadas, recipientes obtenidos a partir de las mismas para el embalaje de alimentos;
  - recipientes en general para frutas y vegetales;
  - composiciones para almidón gelatinizado, desestructurado y/o complejo, almidón natural, harinas, otros rellenos de origen natural, vegetal o inorgánico como relleno;
  - fibras, microfibras, fibras compuestas con un núcleo que comprende polímeros rígidos, tales como PLA, PET, PTT, etc., y una capa externa del material según la invención, fibras compuestas dablens, fibras que tienen diversas secciones transversales desde redondas hasta multibuladas, fibras de flocado, telas y telas no tejidas o unidas por hilado o unidas térmicamente para los sectores de sanidad, higiene, agricultura y vestimenta.
- Estos también se pueden usar en aplicaciones como reemplazo de PVC plastificado.
- El procedimiento según la presente invención comprende una etapa de esterificación o transesterificación y una etapa de policondensación, y está caracterizado por que la dicha etapa de policondensación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende una mezcla de al menos un compuesto a base de titanio y al menos un compuesto a base de circonio, en la que la relación de Ti/(Ti+Zr) en peso es igual o mayor que 0,01 e igual o menor que 0,40, preferentemente igual o mayor que 0,02 e igual o menor que 0,35.

La etapa de esterificación/transesterificación se suministra preferentemente con una relación molar entre los dioles alifáticos y los ácidos dicarboxílicos, sus ésteres y sus sales, que se encuentra preferentemente entre 1 y 2,5, preferentemente entre 1,05 y 1,7.

5 Los ácidos dicarboxílicos, sus ésteres o sus sales, los dioles alifáticos y cualquier otro comonomero que constituye el poliéster se pueden suministrar a la dicha etapa por separado, y así se llegan a mezclar en el reactor o alternativamente pueden mezclarse previamente, preferentemente a una T <70 °C, antes de ser administrados al reactor. También es posible mezclar previamente parte de los componentes y, subsiguientemente, modificar su composición, por ejemplo en el curso de la reacción de esterificación/transesterificación.

10 En el caso de poliésteres en los que el componente dicarboxílico comprende unidades repetitivas que derivan de varios ácidos dicarboxílicos, ya sean alifáticos o aromáticos, también es posible mezclar previamente algunos de estos con dioles alifáticos, preferentemente a una T <70 °C, añadiendo la parte restante de los ácidos dicarboxílicos, los dioles y cualquier otro comonomero al reactor de esterificación/transesterificación.

15 La etapa de esterificación/transesterificación del procedimiento según la presente invención se lleva a cabo de manera ventajosa a una temperatura de 200-250 °C y a una presión de 0,7-1,5 bar, preferentemente en presencia de un catalizador para esterificación/transesterificación.

20 El catalizador para esterificación/transesterificación, que también se puede usar de manera ventajosa como un componente del catalizador para la etapa de policondensación, a su vez se puede suministrar directamente al reactor de esterificación/transesterificación o también se puede disolver primero en una alícuota de uno o más de los ácidos dicarboxílicos, sus ésteres o sus sales, y los dioles alifáticos, de una forma tal que ayuda a la dispersión en la mezcla de reacción y la vuelve más uniforme. En una forma de realización preferida, el catalizador para esterificación/transesterificación se selecciona de entre compuestos organometálicos de estaño, por ejemplo derivados del ácido estánnico, compuestos de titanio, por ejemplo titanatos, tales como ortotitanato de tetrabutilo u ortotitanato de tetra(isopropilo), compuestos de circonio, por ejemplo circonatos, tales como ortocirconato de tetrabutilo u ortocirconato de tetra(isopropilo), compuestos de antimonio, cobalto, plomo, aluminio, por ejemplo triisopropilo de aluminio, y compuestos de cinc, y mezclas de los mismos.

30 Con respecto a los catalizadores organometálicos para la esterificación/transesterificación del tipo mencionado anteriormente, durante la etapa de esterificación/transesterificación del procedimiento según la presente invención, están presentes en concentraciones preferentemente entre 12 y 120 ppm de metal, con respecto a la cantidad de poliéster que se puede obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido dicarboxílico suministrado al reactor.

35 En una forma de realización preferida, el catalizador para la etapa de esterificación/transesterificación es un titanato, más preferentemente titanato de diisopropiltrietafolamina, preferentemente usado en una concentración de 12-120 ppm de metal, con respecto a una cantidad de poliéster que se puede obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido dicarboxílico suministrado al reactor. Preferentemente, el tiempo de reacción para la etapa de esterificación/transesterificación en el procedimiento según la presente invención es entre 4 y 8 horas. Al final de la etapa de esterificación/transesterificación, se obtiene un producto de oligómero que tiene Mn <5 000, una viscosidad intrínseca de 0,05-0,15 dl/g y una acidez <80 meq/kg.

45 En una forma de realización preferida del procedimiento según la presente invención, el catalizador se suministra a la etapa de policondensación junto con el producto de oligómero al final de la etapa de esterificación/transesterificación.

50 La etapa de policondensación en el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende una mezcla de al menos un compuesto a base de titanio y al menos un compuesto a base de circonio, en la que la relación de Ti/(Ti+Zr) en peso es igual o mayor que 0,01 e igual o menor que 0,40, preferentemente igual o mayor que 0,02 e igual o menor que 0,35.

55 En una forma de realización preferida, el catalizador para policondensación a base de titanio es un titanato seleccionado de manera ventajosa de entre compuestos que tienen la fórmula general  $Ti(OR)_4$ , en la que el R es un grupo ligando que comprende uno o más átomos de carbono, oxígeno, fósforo, silicio y/o hidrógeno. Diferentes grupos ligando R pueden estar presentes en el mismo átomo de titanio, pero preferentemente son idénticos para asistir en la preparación del titanato. Asimismo, 2 o más ligandos R se pueden derivar de un solo compuesto y pueden estar químicamente unidos, además de estar unidos por el titanio (los llamados ligandos multidentados, tales como, por ejemplo, trietanolamina, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido málico, ácido succínico, etanodiamina). El R se selecciona de manera ventajosa de entre H, trietanolamina, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido málico, ácido succínico, ácido 3-oxobutanoico, etanodiamina y restos alquílicos ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, tales como, por ejemplo, etilo, propilo, *n*-butilo, pentilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, hexilo y etilhexilo. En una forma de realización preferida, el R se selecciona de entre restos alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferentemente Ci-Cs, más preferentemente *n*-butilo.

65 La preparación de titanatos se conoce en la literatura. Típicamente, estos se preparan al hacer que el tetracloruro de titanio y el alcohol precursor con la fórmula ROH reaccione en presencia de una base, tal como, por ejemplo, amoníaco, o mediante la transesterificación de otros titanatos. Los ejemplos comerciales de titanatos que se pueden usar en el

procedimiento según la presente invención incluyen los productos Tyzor<sup>®</sup> TPT (titanato de tetraisopropilo), Tyzor<sup>®</sup> TnBT (titanato de tetra-*n*-butilo) y Tyzor<sup>®</sup> TE (titanato de diisopropiltriectanolamina).

5 En una forma de realización preferida, el catalizador para policondensación a base de circonio es un circonato seleccionado de manera ventajosa de entre compuestos que tienen la fórmula general  $Zr(OR)_4$ , en la que el R es un grupo ligando que comprende uno o más átomos de carbono, oxígeno, fósforo, silicio y/o hidrógeno. Como en el caso de los titanatos, varios grupos ligando R diferentes pueden estar presentes en el mismo átomo de circonio, pero preferentemente estos son idénticos para asistir en la preparación del circonato. Además de esto, 2 o más ligandos R se pueden derivar de un solo compuesto o pueden estar químicamente unidos, además de estar unidos por el circonio  
10 (los llamados ligandos multidentados, tales como, por ejemplo, triectanolamina, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido málico, ácido succínico, etanodiamina). El R se selecciona de manera ventajosa de entre H, triectanolamina, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido málico, ácido succínico, ácido 3-oxobutanoico, etanodiamina y restos alquílicos lineales o ramificados de  $C_1$ - $C_{12}$ , tales como, por ejemplo, etilo, propilo, *n*-butilo, pentilo, isopropilo, isobutilo, isopentilo, hexilo y etilhexilo. En una forma de realización preferida, el R se selecciona de entre restos alquílicos de  $C_1$ - $C_{12}$ ,  
15 preferentemente  $C_1$ - $C_8$ , más preferentemente *n*-butilo.

La preparación de circonatos se conoce en la literatura y es similar a la descrita anteriormente para los titanatos. Los ejemplos comerciales de circonatos que se pueden usar en el procedimiento según la presente invención incluyen los productos Tyzor<sup>®</sup> NBZ (circonato de tetra-*n*-butilo), Tyzor<sup>®</sup> NPZ (circonato de tetra-*n*-propilo) e IG-NBZ (circonato de tetra-*n*-butilo).  
20

Preferentemente, el catalizador en la etapa de policondensación del procedimiento según la presente invención comprende una mezcla de al menos un titanato y al menos un circonato, más preferentemente una mezcla de titanato de tetra-*n*-butilo y circonato de tetra-*n*-butilo.  
25

Además de los compuestos de titanio y circonio, el catalizador para policondensación también puede comprender compuestos de fósforo, por ejemplo ácidos fosfónico y fosfínico, fosfatos y fosfitos orgánicos, silicatos, sales orgánicas e inorgánicas de metales alcalinos y metales alcalinotérreos.

30 El catalizador para policondensación se puede suministrar a la etapa de policondensación mediante el suministro por separado de sus diversos componentes al reactor o mediante el premezclado y suministro de estos al reactor como una mezcla. También es posible mezclar previamente algunos de los componentes y ajustar la composición del catalizador subsiguientemente, por ejemplo en el momento en que se pone en contacto con el producto de oligómero.

35 Cuando un catalizador que contiene compuestos de titanio y/o circonio se usa en la etapa de esterificación/transesterificación del procedimiento según la presente invención, en una forma de realización preferida del procedimiento según la presente invención, este catalizador no se separa del producto de oligómero, se suministra junto con este a la etapa de policondensación y se usa de manera ventajosa como un catalizador para policondensación o como un componente del mismo, con un posible ajuste de la relación molar entre titanio y circonio mediante la adición de cantidades adecuadas de compuestos de titanio y circonio a la dicha etapa de policondensación. En una forma de realización particularmente preferida, el catalizador para la etapa de policondensación es el mismo que aquél para la etapa de esterificación/transesterificación.  
40

La etapa de policondensación se lleva a cabo de manera ventajosa al suministrar el producto de oligómero al reactor para la policondensación y al hacer que todo reaccione en presencia del catalizador a una temperatura de 220-250 °C y a una presión <5 mbar.  
45

Preferentemente, la etapa de policondensación del procedimiento según la presente invención se lleva a cabo en presencia de una cantidad total de titanio y circonio de 80-500 ppm, con respecto a la cantidad de poliéster que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido dicarboxílico suministrado al reactor en el catalizador.  
50

Preferentemente, el tiempo de reacción para la etapa de policondensación en el procedimiento según la presente invención es entre 4 y 8 horas. Al final de la etapa de policondensación, se obtiene un poliéster que tiene  $M_n > 50\ 000$ , una viscosidad intrínseca de 0,9-1,05 dl/g y una acidez <50 meq/kg. En función de las propiedades específicas de peso molecular y la viscosidad deseada para el poliéster, el procedimiento según la presente invención puede proporcionar una o más etapas de extensión de cadena, procedimiento reactivo o extrusión reactiva, e incluye otros polímeros mediante el uso de peróxidos, éteres divinílicos, bisoxazolona, poliepóxidos, di- y poliisocianatos, carbodiimidas o dianhídridos después de la etapa de policondensación.  
55

A continuación, la invención se ilustrará mediante un número de formas de realización que pretenden ser a modo de ejemplo y no limitar el alcance de protección de la presente solicitud de patente.  
60

## EJEMPLOS

65 Ejemplo 1 (comparativo) - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende solo titanato

## Etapa de esterificación

5 Se añadieron 17 150 g de ácido succínico, 14 000 g de 1,4-butanodiol, 26,75 g de glicerina y 2,0 g de una solución etanólica al 80 % en peso de titanato de diisopropiltriectanolamina (Tyzor TE, que contiene 8,2 % en peso de titanio) en una relación molar de diol / ácido dicarboxílico (MGR) de 1,08 a un reactor de acero con una capacidad geométrica de 24 litros, equipado con un sistema de agitador mecánico, una entrada de nitrógeno, una columna de destilación, un sistema desmontado para destilados de alto volumen y una conexión a un sistema de alto vacío.

10 La temperatura de la masa se aumentó gradualmente a 230 °C durante un periodo de 120 minutos.

## Etapa de policondensación

15 Cuando se hubo destilado el 95 % del agua teórica, se añadieron 21,25 g de titanato de tetra-*n*-butilo (correspondientes a 119 ppm de metal con respecto a la cantidad de poli(succinato de 1,4-butileno), que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido succínico suministrado al reactor), obteniéndose una relación de Ti/(Zr+Ti) en peso de 1, teniendo en cuenta el titanio introducido con el catalizador para esterificación. A continuación, la temperatura del reactor se elevó a 235-240 °C y la presión se redujo gradualmente para alcanzar finalmente un valor menor de 2 mbar durante un periodo de 60 minutos. La reacción se dejó que procediera durante

20 aproximadamente 6,15 horas, el tiempo requerido para obtener un poli(succinato de 1,4-butileno) con un MFR de aproximadamente 8-10 (g/10 minutos a 190 °C y 2,16 kg), y a continuación, el material se descargó en un baño de agua en forma de hilo y se granuló.

25 Ejemplo 2 - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende una mezcla de titanato y circonato con una relación de Ti/(Zr+Ti) en peso = 0,02

30 El ejemplo 1 se repitió mediante la adición de 30,75 g (correspondientes a 255 ppm de metal con respecto a la cantidad de poli(succinato de 1,4-butileno), que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido succínico suministrado al reactor) de circonato de tetra-*n*-butilo (Tyzor<sup>®</sup> NBZ, que contiene el 20,7 % de circonio en peso) a la etapa de policondensación, en vez de 21,25 g de titanato de tetra-*n*-butilo, obteniéndose así una relación de Ti/(Zr+Ti) en peso de 0,02, teniendo en cuenta el titanio introducido con el catalizador para esterificación.

35 Ejemplo 3 - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende una mezcla de titanato y circonato con una relación de Ti/(Zr+Ti) en peso = 0,25

40 El ejemplo 1 se repitió mediante la adición de 25,3 g (correspondientes a 189 ppm de metal con respecto a la cantidad de poli(succinato de 1,4-butileno), que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido succínico suministrado al reactor) de una mezcla de 7,6 g de titanato de tetra-*n*-butilo y 17,7 g de circonato de tetra-*n*-butilo a la etapa de policondensación, en vez de 21,25 g de titanato de tetra-*n*-butilo, obteniéndose así una relación de Ti/(Zr+Ti) en peso de 0,25 durante la etapa de policondensación, teniendo en cuenta el titanio introducido con el catalizador para esterificación.

45 Ejemplo 4 (comparativo) - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende una mezcla de titanato y circonato con una relación de Ti/(Zr+Ti) en peso = 0,42

50 El ejemplo 1 se repitió mediante la adición de 24 g (correspondientes a 167 ppm de metal con respecto a la cantidad de poli(succinato de 1,4-butileno), que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido succínico suministrado al reactor) de una mezcla de 12 g de titanato de tetra-*n*-butilo y 12 g de circonato de tetra-*n*-butilo a la etapa de policondensación, en vez de 21,25 g de titanato de tetra-*n*-butilo, obteniéndose así una relación de Ti/(Zr+Ti) en peso de 0,42, teniendo en cuenta el titanio introducido con el catalizador para esterificación.

Ejemplo 5 (comparativo) - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende solo circonato

55 El ejemplo 1 se repitió mediante la adición de 1,55 g de circonato de tetra-*n*-butilo en la etapa de esterificación/transesterificación, en vez de 2,0 g de una solución etanólica al 80 % en peso de titanato de diisopropiltriectanolamina, y mediante la adición de 27,55 g (correspondientes a 228 ppm de metal con respecto a la cantidad de poli(succinato de 1,4-butileno), que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido succínico suministrado al reactor) de circonato de tetra-*n*-butilo en la etapa de policondensación, en vez de 21,25 g de titanato de tetra-*n*-butilo, obteniéndose así una relación de Ti/(Zr+Ti) en peso de 0.

60

Ejemplo 6 (comparativo) - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende solo titanato

65 El ejemplo 1 se repitió mediante el suministro de monómeros a la etapa de esterificación en una relación molar de diol / ácido dicarboxílico (MGR) de 1,3, en vez de 1,08. Se añadieron 17 150 g de ácido succínico, 16 790 g de 1,4-

butanodiol, 26,75 g de glicerina y 2,0 g de una solución etanólica al 80 % en peso de titanato de diisopropiltrietaolamina (Tyzor TE, que contiene 8,2 % en peso de titanio).

5 Ejemplo 7 - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende una mezcla de titanato y circonato con una relación de  $Ti/(Zr+Ti)$  en peso = 0,25

10 El ejemplo 6 se repitió mediante la adición de 25,3 g (correspondientes a 189 ppm de metal con respecto a la cantidad de poli(succinato de 1,4-butileno), que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido succínico suministrado al reactor) de una mezcla de 7,6 g de titanato de tetra-*n*-butilo y 17,7 g de circonato de tetra-*n*-butilo a la etapa de policondensación, en vez de 21,25 g de titanato de tetra-*n*-butilo, obteniéndose así una relación de  $Ti/(Zr+Ti)$  en peso de 0,25 durante la etapa de policondensación, teniendo en cuenta el titanio introducido con el catalizador para esterificación.

15 Ejemplo 8 - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende una mezcla de titanato y circonato con una relación de  $Ti/(Zr+Ti)$  en peso = 0,33

20 El ejemplo 6 se repitió mediante la adición de 24,62 g (correspondientes a 177 ppm de metal con respecto a la cantidad de poli(succinato de 1,4-butileno), que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido succínico suministrado al reactor) de una mezcla de 9,85 g de titanato de tetra-*n*-butilo y 14,77 g de circonato de tetra-*n*-butilo a la etapa de policondensación, en vez de 21,25 g de titanato de tetra-*n*-butilo, obteniéndose así una relación de  $Ti/(Zr+Ti)$  en peso de 0,33, teniendo en cuenta el titanio introducido con el catalizador para esterificación.

25 Ejemplo 9 - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende una mezcla de titanato y circonato con una relación de  $Ti/(Zr+Ti)$  en peso = 0,03

30 El ejemplo 6 se repitió mediante la adición de 38,13 g de una mezcla de 0,63 g de titanato de tetra-*n*-butilo y 37,5 g de circonato de tetra-*n*-butilo (correspondientes a 314 ppm de metal con respecto a la cantidad de poli(succinato de 1,4-butileno), que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido succínico suministrado al reactor) a la etapa de policondensación, en vez de 21,25 g de titanato de tetra-*n*-butilo, obteniéndose así una relación de  $Ti/(Zr+Ti)$  en peso de 0,03, teniendo en cuenta el titanio introducido con el catalizador para esterificación.  
Ejemplo 10 - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende una mezcla de titanato y circonato con una relación de  $Ti/(Zr+Ti)$  en peso = 0,03

35 El ejemplo 6 se repitió mediante la adición de 27,5 g (correspondientes a 228 ppm de metal con respecto a la cantidad de poli(succinato de 1,4-butileno), que se podría obtener en teoría al convertir la totalidad del ácido succínico suministrado al reactor) de circonato de tetra-*n*-butilo a la etapa de policondensación, en vez de 21,25 g de titanato de tetra-*n*-butilo, obteniéndose así una relación de  $Ti/(Zr+Ti)$  en peso de 0,03, teniendo en cuenta el titanio introducido con el catalizador para esterificación. Ejemplo 11 (comparativo) - Preparación de un poli(succinato de 1,4-butileno) usando un catalizador para policondensación que comprende solo circonato

40 El ejemplo 5 se repitió mediante el suministro de monómeros a la etapa de esterificación en una relación molar de diol / ácido dicarboxílico (MGR) de 1,3, en vez de 1,08. Así, se añadieron 17 150 g de ácido succínico, 16 790 g de 1,4-butanodiol, 26,75 g de glicerina y 1,55 g de circonato de tetra-*n*-butilo.

45 Las muestras de los poliésteres según los ejemplos 1-11 se obtuvieron al inicio de la etapa de descarga del reactor (IS) y al final de la etapa (FS) para determinar su MFR, el contenido de oligómeros y el contenido de grupos ácidos terminales (CEG), de acuerdo con los métodos descritos en la presente solicitud (tabla 1).

TABLA 1 - Ejemplos 1-10

Ejemplo	MGR	Ti/(Ti+Zr) (peso/peso)	Moles de metal / toneladas de poliéster	Tiempo de reacción (horas: minutos)	Oligómeros (%)	MFR (g/10 min. 190 °C y 2,16 kg)		CEG (meq/kg)		□ MFR (%)	□ CEG (%)
						IS	FS	IS	FS		
1 (comparativo)	1,08	1	2,62	06:15	5,1	10	19	42	97	90	131
2	1,08	0,0 2	2,92	07:00	2,4	11	11,5	36	38	5	6
3	1,08	0,2 5	2,63	06:30	2,8	9	13	36	51	44	42
4 (comparativo)	1,08	0,4 2	2,63	06:10	6,4	12	17,5	33	55	46	67
5 (comparativo)	1,08	0	2,63	10:00	-	>40	-	-	-	-	-
6 (comparativo)	1,3	1	2,62	07:00	7,6	8,5	14,5	36	70	71	94
7	1,3	0,2 5	2,63	06:20	2,1	11	11	30	36	0	20
8	1,3	0,3 3	2,63	06:40	5,5	11	15	25	42	36	68
9	1,3	0,0 3	3,61	7:50	2,5	9,5	12,5	37	49	31	32
10	1,3	0,0 3	2,63	10:00	3,1	10	10,7	21	31	7	15
11 (comparativo)	1,3	0	2,63	10:00	0,7	>20	-	-	-	-	-

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de poliésteres alifáticos que comprenden:
- 5 un componente dicarboxílico que comprende  
 a) 100 % mol de unidades que derivan de al menos un ácido dicarboxílico alifático,  
 b) un componente de diol que comprende unidades que derivan de al menos un diol alifático;  
 comprendiendo dicho procedimiento un paso de esterificación y un paso siguiente de policondensación,  
 10 caracterizado por que dicho paso de policondensación se realiza en presencia de un catalizador que comprende una  
 mezcla de al menos un compuesto a base de titanio y al menos un compuesto a base de circonio, en la que la relación  
 de Ti/(Ti+Zr) en peso es igual o mayor que 0,01 e igual o menor que 0,40.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho diol alifático se selecciona de entre 1,2-etanodiol, 1,2-  
 15 propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-  
 nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol,  
 neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexanodiol,  
 ciclohexanometanodiol, pentaeritritol, glicerol, poliglicerol, trimetilolpropano, polialquilenglicoles con peso molecular de  
 100-4 000 y mezclas de los mismos.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 2, en el que dicho ácido dicarboxílico alifático se  
 20 selecciona de entre ácidos dicarboxílicos saturados de C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>, sus ésteres alquilicos de C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, sus sales y mezclas  
 de los mismos.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 43, en el que en dicho paso de esterificación, la  
 25 relación molar entre los dioles alifáticos y los ácidos dicarboxílicos, sus ésteres y sus sales está comprendida entre 1  
 y 2,5.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, en el que el paso de esterificación se realiza a un  
 30 temperatura de 200-250 °C y a una presión de 0,7-1,5 bar.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, en el que el paso de esterificación se realiza en  
 presencia de un catalizador organometálico seleccionado de entre los compuestos organometálicos de estaño, titanio,  
 circonio, antimonio, cobalto, plomo, aluminio, cinc y mezclas de los mismos.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho catalizador organometálico está presente, en el paso de  
 35 esterificación, en una concentración de 12-120 ppm de metal, con respecto a la cantidad de poliéster teóricamente  
 obtenible por conversión de la totalidad del ácido dicarboxílico suministrado al procedimiento.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, en el que dicho compuesto a base de titanio del  
 40 paso de policondensación es un titanato con la fórmula general Ti(OR)<sub>4</sub>, en la que el R es un grupo ligando que  
 comprende uno o más átomos de carbono, oxígeno, fósforo, sílice y/o hidrógeno.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho R se selecciona de entre H, trietanolamina, ácido cítrico,  
 45 ácido glicólico, ácido málico, ácido succínico, etanodiamina, restos alquilicos lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9, en el que dicho compuesto a base de circonio  
 de la fase de policondensación es un circonato con la fórmula general Zr(OR)<sub>4</sub>, en la que el R es un grupo ligando que  
 comprende uno o más átomos de carbono, oxígeno, fósforo, sílice y/o hidrógeno.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho R se selecciona de entre H, trietanolamina, ácido cítrico,  
 50 ácido glicólico, ácido málico, ácido succínico, etanodiamina, restos alquilicos lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11, en el que dicho catalizador de policondensación  
 comprende una mezcla de titanato de tetra-*n*-butilo y circonato de tetra-*n*-butilo.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 12, en el que dicho paso de policondensación se  
 55 realiza a un temperatura de 220-250 °C y a una presión <5 mbar.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13, en el que dicho paso de policondensación se  
 60 realiza en presencia de una cantidad total de catalizador a base de titanio y circonio de 80-500 ppm de metal, con  
 respecto a la cantidad de poliéster teóricamente obtenible por conversión de la totalidad del ácido dicarboxílico  
 suministrado al procedimiento.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 14, que comprende, luego del paso de  
 65 policondensación, uno o más pasos de extensión de cadena, procedimiento reactivo y/o extrusión reactiva.

16. Uso de un catalizador que comprende una mezcla de al menos un compuesto a base de titanio y al menos un compuesto a base de circonio, en la que la relación de  $Ti/(Ti+Zr)$  en peso es igual o mayor que 0,01 e igual o menor que 0,4, para producir poliésteres que comprenden:

- 5
- a) un componente dicarboxílico que comprende 100 % mol de unidades que derivan de al menos un ácido dicarboxílico alifático,
  - b) un componente de diol que comprende unidades que derivan de al menos un diol alifático.