

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 856**

51 Int. Cl.:

C08G 63/672 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08G 63/84 (2006.01)

C08G 63/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2015** **PCT/FR2015/052901**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016** **WO16066956**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2015** **E 15797131 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2022** **EP 3212692**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un poliéster que contiene al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol con coloración mejorada**

30 Prioridad:

29.10.2014 FR 1460403

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JACQUEL, NICOLAS;
SAINT-LOUP, RENÉ;
FENOUILLOT-RIMLINGER, FRANÇOISE;
PASCAULT, JEAN-PIERRE y
ROUSSEAU, ALAIN

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 923 856 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de un poliéster que contiene al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol con coloración mejorada

Campo de la invención

La presente invención está relacionada con un procedimiento de fabricación de poliéster que comprende al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, con la ayuda de un sistema catalítico que permite reducir la coloración del poliéster así formado. La invención también tiene por objeto una composición de poliéster que comprende dicho sistema catalítico.

Antecedentes tecnológicos de la invención

Debido a sus numerosas ventajas, los materiales de plástico se han vuelto imprescindibles para la fabricación en serie de objetos. En efecto, debido a su carácter termoplástico, puede fabricarse a un alto ritmo cualquier clase de objetos a partir de estos materiales de plástico.

Determinados poliésteres aromáticos son termoplásticos y tienen propiedades térmicas que permiten usarlos directamente para la fabricación de materiales. Comprenden unidades de diol alifático y de diácido aromático. De entre estos poliésteres aromáticos, pueden mencionarse el poli(tereftalato de etileno) (PET), que es un poliéster que comprende unidades de etilenglicol y de ácido tereftálico, que sirve, por ejemplo, para la fabricación de recipientes, de envases o incluso de fibras textiles. El PET puede ser un polímero transparente y, así, ser útil para la fabricación de objetos cuyas propiedades ópticas son importantes. También puede ser opaco y blanco, en el caso en que este polímero sea semicristalino, si la cristalinidad y el tamaño de los cristales son importantes. Por tanto, en los dos casos es necesario que el PET presente una coloración lo más baja posible.

Por "unidades monoméricas" se entiende, según la invención, unidades comprendidas en el poliéster, que pueden obtenerse tras polimerización de un monómero. En lo que se refiere a las unidades de etilenglicol y de ácido tereftálico comprendidas en el PET, pueden obtenerse o bien mediante reacción de esterificación de etilenglicol y de ácido tereftálico, o bien mediante una reacción de transesterificación de etilenglicol y de éster de ácido tereftálico.

El desarrollo de poliésteres procedentes de recursos biológicos renovables a corto plazo, se ha convertido en un imperativo ecológico y económico, a la vista del agotamiento y el aumento de los precios de los recursos fósiles, tales como el petróleo. Por tanto, una de las preocupaciones importantes en la actualidad, en el campo de los poliésteres, es proporcionar poliésteres de origen natural (de fuentes biológicas). Esto es particularmente cierto para los poliésteres que comprenden unidades de diol alifático y de ácido aromático. Así, grupos como Danone o Coca-Cola comercializan en la actualidad botellas de bebida de PET parcialmente de fuentes biológicas, fabricándose este PET a partir de etilenglicol de fuentes biológicas. Un inconveniente de este PET es que solo se obtiene parcialmente de fuentes biológicas, ya que el ácido tereftálico, por su parte, procede, generalmente, de recursos fósiles. No obstante, recientemente se han desarrollado procedimientos de síntesis de ácido tereftálico de fuentes biológicas y de éster de ácido tereftálico de fuentes biológicas, lo cual permite la fabricación de PET totalmente de fuentes biológicas. Así, puede mencionarse la solicitud WO 2013/034743 A1, que describe, concretamente, tales PET.

No obstante, para algunas aplicaciones o en determinadas condiciones de uso, estos poliésteres no presentan todas las propiedades requeridas. Es por lo que se han desarrollado PET modificados con glicol (PETg). Son, generalmente, poliésteres que comprenden, además de las unidades de etilenglicol y de ácido tereftálico, unidades de ciclohexanodimetanol (CHDM). La introducción de este diol en el PET le permite adaptar las propiedades a la aplicación pretendida, por ejemplo, mejorar su resistencia al choque o sus propiedades ópticas, concretamente, cuando el PETg es amorfo.

También se han desarrollado otros PET modificados, introduciendo en el poliéster unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, concretamente, isosorbida (PEIT). Estos poliésteres modificados presentan temperaturas de transición vítrea más altas que los PET no modificados o los PETg que comprenden CHDM. Además, los 1,4: 3,6-dianhidrohexitales presentan la ventaja de poder obtenerse a partir de recursos renovables, tales como el almidón. Estos poliésteres modificados son, concretamente, útiles para la fabricación de botellas, de películas, de láminas gruesas, de fibras o de artículos que necesitan propiedades ópticas elevadas. No obstante, un problema de estos PEIT es que pueden presentar una coloración generalmente importante, generalmente superior a las de los PETg o los PET, y esto aunque las cantidades de isosorbida usadas en la fabricación del poliéster sean muy bajas.

Con vistas a resolver este problema de alta coloración, ya se ha descrito un procedimiento de preparación de PEIT, mediante polimerización en estado fundido, en la solicitud de patente US-2006/0173154 A1. Este procedimiento comprende una primera etapa de esterificación y una segunda etapa de policondensación, en donde se usa durante la etapa de esterificación un antioxidante primario, así como un antioxidante secundario durante la etapa de

policondensación. En los ejemplos, se usa un sistema catalítico que comprende catalizadores a base de germanio y a base de cobalto.

En las solicitudes de patente WO2013/183873 y WO2013/183874 se describen procedimientos de fabricación de poliésteres, que comprenden una etapa de esterificación de monómeros que comprenden ácido tereftálico, CHDM, isosorbida y compuesto de diol adicional, en presencia de un catalizador de esterificación que es un compuesto a base de cinc. Este catalizador permite mejorar la cinética de reacción de polimerización y/o aumentar la viscosidad del polímero obtenido a partir de este procedimiento. En los procedimientos que se muestran a modo de ejemplo en estas dos solicitudes, se introduce, durante la etapa de policondensación, un catalizador a base de germanio.

El solicitante ha podido constatar, realizando estudios sobre los catalizadores de polimerización para la fabricación de poliésteres que contienen unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (véanse los ejemplos a continuación), que los poliésteres obtenidos a partir de estos procedimientos no son completamente satisfactorios, concretamente, en cuanto a la coloración. Esta coloración puede ser o bien muy amarilla, como es el caso cuando se usa exclusivamente un catalizador de policondensación a base de germanio, o bien gris, cuando se usa un sistema catalítico que comprende catalizadores a base de germanio y a base de cobalto. Por tanto, sigue existiendo una necesidad de encontrar nuevos procedimientos de fabricación de poliésteres que contengan unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol cuya coloración se mejore.

Sumario de la invención

Así, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un poliéster que contiene al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, que comprende al menos:

- una etapa de introducción en un reactor, de monómeros que comprenden al menos un monómero (A) que es un diácido o un diéster, y al menos un monómero (B) que es un 1,4: 3,6-dianhidrohexitol;
- una etapa de introducción en el reactor, de un sistema catalítico que comprende o bien un catalizador que comprende el elemento germanio y un catalizador que comprende el elemento aluminio, o bien un catalizador que comprende los elementos germanio y aluminio, o bien una mezcla de estos catalizadores;
- una etapa de polimerización de dichos monómeros, para formar el poliéster;
- una etapa de recuperación de una composición de poliéster, que comprende el poliéster y el sistema catalítico.

Ya se han descrito sistemas catalíticos que asocian un catalizador a base de germanio con un catalizador a base de aluminio, para la fabricación de poliésteres de tipo PET, en la solicitud WO 2004/048437. En esta solicitud se comparan los colores de un poliéster obtenido a partir de un catalizador a base de germanio, con un poliéster obtenido a partir de un sistema catalítico que comprende un catalizador a base de germanio, un catalizador a base de aluminio y un catalizador a base de litio. Si se reduce el tiempo de policondensación de manera muy importante, la coloración del poliéster no se mejora. Por el contrario, el poliéster obtenido es incluso más amarillo o, en el caso en que se añada un catalizador a base de cobalto en el sistema catalítico, más oscuro.

De manera sorprendente, como se demuestra en los ejemplos, el poliéster recuperado al final del procedimiento según la invención, presenta una coloración menor que la de un poliéster obtenido a partir de un procedimiento similar, que difiere en cuanto al sistema catalítico usado.

Descripción detallada de la invención

La invención trata sobre un procedimiento de fabricación de un poliéster que contiene al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol.

Este procedimiento comprende una etapa de introducción en un reactor de monómeros. Los monómeros introducidos en el reactor comprenden al menos un monómero (A) que es un diácido o un diéster, y al menos un monómero (B) que es un 1,4: 3,6-dianhidrohexitol.

Por diácido o diéster se entiende, según la invención, un diácido carboxílico o diéster de ácido carboxílico.

Según un modo de realización preferido, el monómero (A) es un diácido o una mezcla de diácidos. Determinados diácidos, tales como el ácido ftálico o el ácido maleico, también pueden presentarse en forma de anhídrido.

El diácido puede ser un diácido aromático, un diácido alifático o una mezcla de estos diácidos.

Preferiblemente, el diácido es aromático. Puede elegirse de entre ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,4-naftaleno-dicarboxílico, un ácido furanodicarboxílico y una mezcla de estos diácidos. Preferiblemente, el ácido aromático es ácido tereftálico. El monómero (A) también puede ser un diácido alifático o una mezcla de estos diácidos. El diácido alifático puede ser un diácido alifático saturado o insaturado.

El diácido alifático saturado puede ser lineal, ramificado o cíclico. En lo que se refiere al diácido alifático saturado lineal, puede elegirse de entre ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y sus mezclas. Preferiblemente, el diácido alifático saturado lineal se elige de entre ácido succínico, ácido adípico y su mezcla, muy preferiblemente ácido succínico. Como diácido alifático cíclico saturado, puede mencionarse el ácido 1,4-ciclohexanodioico.

El monómero (A) también puede ser un diácido alifático insaturado, tal como el ácido fumárico o el ácido maleico o el ácido itacónico o una mezcla de estos diácidos.

En lo que se refiere al caso en que el monómero (A) sea un diéster (o una mezcla de diésteres), el diéster es, preferiblemente, un diéster metílico y/o etílico. El diéster puede elegirse de entre los diésteres de los diácidos anteriormente mencionados. Preferiblemente, el diéster es un diéster de diácido aromático, preferiblemente un diéster de ácido tereftálico, de ácido isoftálico, de ácido ftálico, de ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, de ácido 1,4-naftaleno-dicarboxílico, de ácido furanodicarboxílico o una mezcla de estos diésteres, muy preferiblemente un diéster de ácido tereftálico.

Según la invención, también puede usarse, como monómeros (A), una mezcla de diácido(s) y de diéster(es).

El monómero (B) es un 1,4: 3,6-dianhidrohexitol. Como se explicó anteriormente, los 1,4: 3,6-dianhidrohexitoles tienen el inconveniente de provocar la coloración del poliéster, cuando se usan los monómeros y los procedimientos de fabricación habitualmente usados para su fabricación. El 1,4: 3,6-dianhidrohexitol puede ser isosorbida, isomanida, isoidida o una de sus mezclas, preferiblemente es isosorbida. La isosorbida, la isomanida y la isoidida pueden obtenerse, respectivamente, mediante deshidratación de sorbitol, manitol e iditol. En lo que se refiere a la isosorbida, se comercializa por el solicitante con el nombre de marca POLYSORB® P.

Preferiblemente, los monómeros introducidos en el reactor comprenden, además, un diol (C), diferente de los 1,4: 3,6-dianhidrohexitoles.

El diol (C) puede ser:

- un diol alifático, concretamente, un diol alifático lineal (C1), un diol cicloalifático (C2), un diol alifático ramificado (C3) o;
- un diol aromático (C4);
- o una mezcla de estos dioles.

El diol (C1) se elige, ventajosamente, de entre etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol o una mezcla de estos dioles, preferiblemente etilenglicol, 1,4-butanodiol y una mezcla de estos dioles, muy preferiblemente etilenglicol.

El diol (C2) puede ser ciclobutanodiol, por ejemplo, tetrametilciclobutanodiol, bis-hidroximetil-triciclodecano o ciclohexanodimetanol, concretamente, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol o 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles o de isómeros de estos dioles. En efecto, estos dioles pueden estar en configuración cis o trans. Cuando existen diferentes isómeros para un mismo monómero, salvo que se precise explícitamente, cuando se habla de este monómero, puede tratarse de un isómero de este monómero o de una mezcla de isómeros.

Por su parte, el diol (C3) puede ser 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, propilenglicol, neopentilglicol o una mezcla de estos dioles.

El diol (C) se elige, ventajosamente, de entre los dioles alifáticos, preferiblemente, se elige de entre etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol y las mezclas de estos dioles, muy preferiblemente, etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y las mezclas de estos dioles, de manera muy preferida, etilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y la mezcla de estos dioles.

Según una primera variante ventajosa, en donde se introduce en el reactor el diol (C), el monómero (A) es el ácido tereftálico, el monómero (B) es la isosorbida y el monómero (C) es el etilenglicol.

Según una segunda variante ventajosa, en donde se introduce en el reactor el diol (C), el monómero (A) es el ácido tereftálico, el monómero (B) es la isosorbida y el diol (C) es una mezcla de etilenglicol y de 1,4-ciclohexanodimetanol.

5 Ventajosamente, el porcentaje molar de monómeros (A), con respecto al número total de moles de monómeros (A), (B) y, dado el caso, (C), va del 25 al 50 %, preferiblemente del 33 al 49 %, muy preferiblemente del 40 al 48 %.

10 Preferiblemente, cuando se introducen monómeros (C) en el reactor, el porcentaje molar de (B), con respecto al número total de moles de monómeros (B) y (C), va del 1 al 50 %, preferiblemente del 2 al 30 %, muy preferiblemente del 5 al 20 %.

Los monómeros (B) y (C) pueden introducirse en el reactor, en forma de una disolución acuosa.

15 También pueden añadirse monómeros diferentes de los monómeros (A), (B) y, dado el caso, (C), denominados “monómeros adicionales”.

20 Puede tratarse de monómeros de hidroxiácidos portadores de una función hidróxido y de una función ácido carboxílico. A título de ejemplo, el hidroxiácido puede ser el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido hidroxibutírico, el ácido hidroxipropiónico, el ácido hidroxivalérico, el ácido 7-hidroxiheptanoico, el ácido 8-hidroxi-octanoico, el ácido 9-hidroxi-nonanoico, el ácido hidroximetilfuranocarboxílico, el ácido hidroxibenzoico o una mezcla de estos hidroxiácidos. También pueden mencionarse como monómero adicional que puede usarse las dilactonas, tales como la glicolida o la lactida.

25 Preferiblemente, la cantidad de monómeros de hidroxiácido es, con respecto a la suma total de los monómeros, inferior al 10 % en moles. Los monómeros introducidos en el reactor pueden carecer de monómeros de hidroxiácido.

30 Los monómeros adicionales también pueden comprender monómeros extensores de cadena, que, por su parte, se introducen, generalmente, en el reactor antes de o durante la formación del poliéster fabricado durante la etapa de polimerización, o incluso antes de una segunda etapa, denominada “etapa de polimerización posterior”, que consiste en hacer reaccionar el poliéster formado durante la etapa de polimerización, con el monómero extensor de cadena. Esta etapa de polimerización posterior puede ser, concretamente, una etapa de extrusión reactiva del monómero extensor de cadena, con el poliéster recuperado tras la etapa de polimerización.

35 Por “monómeros extensores de cadena” se entiende un monómero que comprende dos funciones distintas de las funciones hidroxilo, ácido carboxílico y éster de ácido carboxílico, y susceptible de reaccionar con estas mismas funciones. Las funciones pueden ser funciones isocianato, isocianurato, lactama, lactona, carbonato, epoxi, oxazolina e imida, pudiendo dichas funciones ser idénticas o diferentes. A título de monómeros extensores de

40 cadena que pueden usarse en la presente invención, pueden mencionarse:

- los diisocianatos, preferiblemente, metilendifenil-diisocianato (MDI), isoforona-diisocianato (IPDI), dicitlohexilmetano-diisocianato (H12MDI), tolueno-diisocianato (TDI), naftaleno-diisocianato (NDI), hexametileno-diisocianato (HMDI) o lisina-diisocianato (LDI), el diisocianato alifático, con un peso molecular

45 de 600 g/mol, obtenido a partir de dímeros de diácido graso (diisocianato DDI@1410),

- los dímeros, trímeros y tetrámeros de diisocianatos,

50 - los prepolímeros denominados “libres de isocianato”, resultantes de una reacción de un diol o de una amina, sobre un diisocianato, en condiciones tales, que el prepolímero contiene una función isocianato en cada uno de sus extremos (polímero α,ω -funcional o telequélido), sin que pueda detectarse diisocianato libre,

- los dialquilcarbonatos, concretamente, los dialquilcarbonatos de dianhidrohexitoles y, en particular, los dialquilcarbonatos de isosorbida,

55

- las dicarbamoilcaprolactamas, preferiblemente, la 1,1'-carbonil-bis-caprolactama, las dicarbamoilcaprolactonas,

- los diepóxidos,

60 - los compuestos que incluyen una función epóxido y una función halogenuro, preferiblemente la epiclorhidrina,

- los compuestos heterocíclicos, preferiblemente, las bis-oxazolininas, las bis-oxazolin-5-onas y las bis-azalactonas,

65 - los derivados de diésteres metilénicos o etilénicos, preferiblemente, los derivados de carbonatos de metilo o de etilo,

- cualquier mezcla de al menos dos cualesquiera de los productos anteriormente mencionados.

Preferiblemente, la cantidad de monómeros extensores de cadena es, con respecto a la suma total de los monómeros introducidos, inferior al 10 % en moles. Los monómeros introducidos en el reactor pueden carecer de monómero extensor de cadena.

Los monómeros adicionales también pueden ser monómeros polifuncionales. Por “monómeros polifuncionales”, se denomina un monómero susceptible de reaccionar con las funciones hidróxido y/o ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico, y cuya funcionalidad es superior a 2. Los monómeros polifuncionales pueden introducirse en el reactor antes de la etapa de polimerización o de polimerización posterior, tal como se describió anteriormente (sustituyendo, entonces, el monómero polifuncional al monómero extensor de cadena), preferiblemente antes de la etapa de polimerización. Las funciones reactivas de estos agentes de ramificación, pueden ser funciones hidróxido, ácido carboxílico, anhídrido, isocianato, isocianurato, caprolactama, caprolactona, carbonato, epoxi, oxazolina e imida, pudiendo dichas funciones ser idénticas o diferentes, preferiblemente, ácido carboxílico, hidróxido, epóxido o isocianato, muy preferiblemente, ácido carboxílico o hidróxido. La funcionalidad de estos agentes de ramificación puede ser de 3 a 6, preferiblemente de 3 a 4. De entre los agentes de ramificaciones habitualmente usados, pueden mencionarse: el ácido málico, el ácido cítrico o isocítrico, el ácido tártrico, el ácido trimésico, el ácido tricarbálico, el ácido ciclopentano-tetracarboxílico, el anhídrido trimelítico, el mono o dianhídrido piromelítico, el glicerol, el pentaeritritol, el dipentaeritritol, el monoanhidrosorbitol, el monoanhidromanitol, los aceites epoxidados, el ácido dihidroxiesteárico, el trimetilolpropano, éteres de estos polioles como, por ejemplo, el propoxilato de glicerol (comercializado con el nombre Voranol 450 por Dow Chemical), polímeros que presentan funciones epoxídicas laterales, los triisocianatos, los tetraisocianatos, así como los homopolímeros respectivos de los di, tri y tetraisocianatos existentes, los polianhídridos, los alcoxisilanos, preferiblemente el tetraetoxisilano.

Preferiblemente, la cantidad de monómeros polifuncionales es, con respecto a la suma total de los monómeros, inferior al 10 % en moles. Los monómeros introducidos en el reactor pueden carecer de monómeros polifuncionales.

Ventajosamente, con respecto a la totalidad de los monómeros introducidos en el reactor, la cantidad molar de monómero adicional es inferior al 20 %, preferiblemente inferior al 10 %, incluso inferior al 5 %. Los monómeros introducidos en el reactor pueden carecer de monómeros adicionales.

El procedimiento según la invención, también comprende una etapa de introducción en el reactor, de un sistema catalítico que comprende:

- o bien un catalizador que comprende el elemento germanio, y un catalizador que comprende el elemento aluminio;
- o bien un catalizador que comprende los elementos germanio y aluminio;
- o bien una mezcla de estos catalizadores.

Según la primera variante, en lo que se refiere al catalizador que comprende el elemento germanio, puede elegirse de entre los siguientes compuestos: las sales de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como formiato, acetato, propionato, butirato, oxalato, acrilato, metacrilato, las sales de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como benzoato, las sales de ácidos carboxílicos halogenados, tales como tricloracetato, trifluoroacetato, las sales de hidroxicarbonatos, tales como lactato, citrato, oxalato, las sales minerales, tales como carbonato, sulfato, nitrato, fosfato, fosfonato, fosfinato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, hidrogenofosfato, sulfito, tiosulfato, clorhidrato, bromhidrato, cloruro, clorato, bromuro, bromato, los organosulfonatos, tales como 1-propano-sulfonato, 1-pentano-sulfonato, naftaleno-sulfonato, los sulfatos orgánicos, tales como laurilsulfato, los alcóxidos, tales como metoxi, etoxi, propoxi, iso-propoxi, butoxi, los acetilacetatos, los óxidos, los óxidos mixtos que comprenden otros metales, o los hidróxidos, preferiblemente el dióxido de germanio.

El catalizador que comprende el elemento aluminio puede elegirse de entre los siguientes compuestos: las sales de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como formiato, acetato, propionato, butirato, oxalato, acrilato, metacrilato, las sales de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como benzoato, las sales de ácidos carboxílicos halogenados, tales como tricloracetato, trifluoroacetato, las sales de hidroxicarbonatos, tales como lactato, citrato, oxalato, las sales minerales, tales como carbonato, sulfato, nitrato, fosfato, fosfonato, fosfinato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, hidrogenofosfato, sulfito, tiosulfato, clorhidrato, bromhidrato, cloruro, clorato, bromuro, bromato, los organosulfonatos, tales como 1-propano-sulfonato, 1-pentano-sulfonato, naftaleno-sulfonato, los sulfatos orgánicos, tales como laurilsulfato, los alcóxidos, tales como metoxi, etoxi, propoxi, iso-propoxi, butoxi, los acetilacetatos, los óxidos, los óxidos mixtos que comprenden otros metales, o los hidróxidos, preferiblemente el trietóxido de aluminio.

Según la segunda variante, el sistema catalítico comprende un catalizador que comprende los elementos germanio y aluminio, por ejemplo, comprende un óxido mixto de aluminio y de germanio.

Según una tercera variante, el sistema catalítico comprende una mezcla de los catalizadores descritos en las dos variantes anteriores.

El sistema catalítico puede elegirse de manera que la relación molar de elementos Ge: Al va de 0,05:1 a 500:1, ventajosamente de 0,2 a 300:1, preferiblemente de 0,33:1 a 1,25:1. Se precisa que esta relación de elementos solo tiene en cuenta los metales comprendidos en el sistema catalítico.

Según las variantes primera y tercera, los catalizadores pueden elegirse y estar presentes en cantidades tales, que la relación molar de elementos Ge: Al es la descrita anteriormente.

Según la segunda variante, el catalizador que comprende el elemento germanio y aluminio, se elige de tal manera, que la relación molar de elementos Ge:Al es la descrita anteriormente.

El sistema catalítico puede comprender, además, metales adicionales.

Según un modo de realización ventajoso de la invención, el sistema catalítico comprende el elemento cobalto, es decir, que:

- el sistema catalítico comprende, además, un catalizador adicional que comprende el elemento cobalto;
- o al menos uno de los catalizadores que comprenden el elemento germanio y/o el elemento aluminio comprende, además, el elemento cobalto.

El uso de un sistema catalítico que comprende el elemento cobalto, permite, concretamente, obtener composiciones de poliéster que presentan una coloración b^* mejorada.

A título de ejemplo de catalizador adicional que comprende el elemento cobalto, pueden mencionarse los siguientes compuestos: las sales de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como formiato, acetato, propionato, butirato, oxalato, acrilato, metacrilato, las sales de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como benzoato, las sales de ácidos carboxílicos halogenados, tales como tricloracetato, trifluoroacetato, las sales de hidroxicarbonatos, tales como lactato, citrato, oxalato, las sales minerales, tales como carbonato, sulfato, nitrato, fosfato, fosfonato, fosfinato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, hidrogenofosfato, sulfito, tiosulfato, clorhidrato, bromhidrato, cloruro, clorato, bromuro, bromato, los organosulfonatos, tales como 1-propano-sulfonato, 1-pentano-sulfonato, naftaleno-sulfonato, los sulfatos orgánicos, tales como laurilsulfato, los alcóxidos, tales como metoxi, etoxi, propoxi, iso-propoxi, butoxi, los acetilacetatonatos, los óxidos, los óxidos mixtos que comprenden otros metales, o los hidróxidos, preferiblemente el acetato de cobalto.

Cuando al menos uno de los catalizadores que comprenden el elemento germanio y/o el elemento aluminio, comprende, además, el elemento cobalto, este catalizador puede ser un óxido mixto de aluminio, de germanio y de cobalto; un óxido mixto de aluminio y de cobalto; o un óxido mixto de germanio y de cobalto.

Por motivos de simplicidad y disponibilidad de los catalizadores, se prefiere usar un sistema catalítico de un sistema catalítico que comprende un catalizador que comprende el elemento germanio, y un catalizador que comprende el elemento aluminio. Ventajosamente, la cantidad másica total de metal comprendido en el sistema catalítico introducido en el reactor, respecto a la cantidad másica total de polímero obtenido, va de 50 a 500 ppm.

El sistema catalítico puede introducirse en el reactor antes de o durante la etapa de polimerización, preferiblemente antes de la etapa de polimerización. Puede introducirse mediante diferentes fases de introducción, por ejemplo, introduciendo diferentes catalizadores en diferentes momentos. Preferiblemente, cuando el sistema catalítico comprende diferentes catalizadores, se introducen de manera simultánea en el reactor, muy preferiblemente, de manera simultánea y antes de la etapa de polimerización. El o los catalizadores pueden usarse en el estado o en forma de disolución/disoluciones, concretamente, acuosa(s) o alcohólica(s), preferiblemente en forma de disolución en un monómero tal como etilenglicol, en donde se diluye(n) o dispersa(n) el o los catalizadores.

El procedimiento según la invención, también comprende una etapa de polimerización de los monómeros, para formar el poliéster. Ventajosamente, esta etapa de polimerización se hace en estado fundido, es decir, manteniendo el medio de reacción en estado fundido en el reactor, en ausencia de disolvente. Esta etapa de polimerización puede hacerse mediante aporte de calor de calor. Esta etapa de polimerización también puede hacerse a vacío.

Preferiblemente, la etapa de polimerización de los monómeros, comprende:

- una primera fase, durante la cual se agita el medio de reacción, a una temperatura que va de 220 a 310 °C, con el fin de formar oligómeros, ventajosamente de 245 a 275 °C;

- una segunda fase, durante la cual se agitan los oligómeros formados a vacío, a una temperatura que va de 240 a 330 °C, con el fin de formar el poliéster, ventajosamente de 255 a 275 °C.

El medio de reacción puede agitarse mediante cualquier tipo de agitador habitualmente usado para la síntesis de poliésteres. La velocidad de agitación puede mantenerse constante durante la etapa de polimerización o la velocidad de agitación puede reducirse a lo largo de la reacción, a medida que aumenta la viscosidad del poliéster.

La primera fase puede hacerse a presión atmosférica o a presión, generalmente a una presión que va de 1,1 a 10 bar.

Los oligómeros formados durante la primera fase, presentan, generalmente, un peso molecular promedio en número, inferior a 5.000 g/mol, con frecuencia inferior a 4.000 g/mol. Generalmente presentan un índice de viscosidad inferior a 20 ml/g.

El seguimiento de esta primera fase puede hacerse controlando la evolución de la cantidad de destilados extraídos del reactor.

En lo que se refiere a la segunda fase de la etapa de polimerización, se hace a vacío, preferiblemente a una presión inferior a 10 mbar, muy preferiblemente inferior a 1 mbar.

El seguimiento de la reacción de polimerización puede hacerse controlando la evolución de la cantidad de par, medida con el agitador o mediante cualquier otro sistema que permita evaluar la viscosidad del medio de reacción fundido.

Ventajosamente, el sistema catalítico, que comprende el o los catalizadores anteriormente descritos, se introduce en el reactor antes de la primera fase de la etapa de polimerización.

Preferiblemente, el procedimiento comprende una etapa de desoxigenación del reactor realizada previamente a la etapa de polimerización de los monómeros y, concretamente, antes de la primera fase de formación de los oligómeros, ventajosamente, poniendo el reactor bajo atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno. Esta etapa de desoxigenación se realiza, generalmente, a baja temperatura, es decir, con frecuencia a una temperatura inferior a 100 °C. Esto puede hacerse realizando, al menos una vez, una secuencia de una fase de vacío, por ejemplo, entre 100 y 700 mbar, en el reactor, seguida por una fase de introducción de un gas inerte en el reactor, por ejemplo, entre 1,2 y 2 bares. Este ciclo de vacío-introducción de gas inerte, puede hacerse, por ejemplo, de 3 a 5 veces. Preferiblemente, este ciclo de vacío-nitrógeno se realiza a una temperatura de entre 60 y 80 °C, con el fin de que los reactivos y, concretamente, los monómeros (B), se fundan totalmente. Esta etapa de desoxigenación presenta la ventaja de mejorar adicionalmente las propiedades de coloración del poliéster obtenido al final del procedimiento.

Cuando se pone el reactor a vacío, concretamente, durante la segunda fase de polimerización de los oligómeros, debe observarse que una pequeña parte de los monómeros puede extraerse del reactor y, por tanto, perderse. Se trata, en particular, de una pequeña parte de los monómeros más volátiles y en exceso. Esta pérdida de monómeros también puede dar lugar al arrastre de una ligera pérdida de catalizador.

Además, también pueden introducirse en el reactor, antes de la etapa de polimerización, aditivos denominados "aditivos de polimerización".

De entre los aditivos de polimerización, pueden mencionarse los antioxidantes que permiten reducir adicionalmente la coloración del poliéster obtenido. Los antioxidantes pueden ser antioxidantes primarios y/o secundarios. El antioxidante primario puede ser un fenol con impedimento estérico, tal como los compuestos Hostanox® 0 3, Hostanox® 0 10, Hostanox® 0 16, Ultrinox® 210, Ultrinox® 276, Dovernox® 10, Dovernox® 76, Dovernox® 3114, Irganox® 1010, Irganox® 1076 o un fosfonato tal como Irgamod® 195. El antioxidante secundario puede ser compuestos fosforados trivalentes, tales como Ultrinox® 626, Doverphos® S-9228, Hostanox® P-EPQ o Irgafos 168.

También es posible introducir, como aditivo de polimerización en el reactor, al menos un compuesto susceptible de limitar las reacciones parásitas de eterificación, tal como acetato de sodio, hidróxido de tetrametilamonio o hidróxido de tetraetilamonio.

El procedimiento según la invención, también comprende una etapa de recuperación de una composición de poliéster, que comprende el poliéster y el sistema catalítico. Puede recuperarse esta composición extrayéndola del reactor, en forma de una varilla de polímero fundido. Después del enfriamiento, puede transformarse esta varilla en gránulos usando las técnicas clásicas de granulación.

El poliéster obtenido al final de la etapa de policondensación puede ser, después del enfriamiento, semicristalino o amorfo.

El procedimiento según la invención, también puede comprender, después de la etapa de recuperación de la composición de poliéster, una etapa de policondensación en estado sólido (PCS). El experto en la técnica puede realizar fácilmente esta etapa de PCS a partir de poliésteres semicristalinos.

La invención también tiene por objeto la composición de poliéster, susceptible de obtenerse según el procedimiento de la invención, en donde el poliéster contiene al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, comprendiendo la composición, además, un sistema catalítico que comprende o bien un catalizador que comprende el elemento germanio y un catalizador que comprende el elemento aluminio, o bien un catalizador que comprende los elementos germanio y aluminio, o bien una mezcla de estos catalizadores

El sistema catalítico comprendido en la composición de poliéster, es idéntico al descrito anteriormente para el procedimiento según la invención. Así, en la composición de poliéster según la invención, los metales comprendidos en el sistema catalítico pueden presentar una relación molar de elementos Ge:Al que va de 0,05:1 a 500:1, ventajosamente de 0,2 a 300:1, preferiblemente de 0,33:1 a 1,25:1.

Las cantidades de catalizador en la composición de poliéster también están próximas, pero pueden ser ligeramente inferiores, a las introducidas en el reactor, debido a la eventual pérdida por arrastre de catalizador descrita anteriormente. No obstante, puede considerarse que estas pérdidas son relativamente bajas. La cantidad másica total de metal comprendido en el sistema catalítico de la composición de poliéster, respecto a la cantidad másica total de poliéster, va generalmente de 30 a 500 ppm.

Las cantidades de metal de los catalizadores comprendidas en el poliéster, pueden determinarse mediante análisis elemental.

Por "unidades monoméricas" se entiende, según la invención, unidades comprendidas en el poliéster, que pueden obtenerse tras polimerización de un monómero. A título de ejemplo, en lo que se refiere a las unidades de etilenglicol y de ácido tereftálico comprendidas en un PET, pueden obtenerse o bien mediante reacción de esterificación de etilenglicol y de ácido tereftálico, o bien mediante una reacción de transesterificación de etilenglicol y de éster de ácido tereftálico.

El poliéster comprendido en la composición según la invención, puede comprender, con respecto a la totalidad de las unidades de dioles (B) y, dado el caso, (C), del poliéster, del 0,1 al 100 % de unidades de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol (el 100 % es el caso en que no se emplea ningún monómero (C) durante el procedimiento), ventajosamente del 1 al 50 %, preferiblemente del 2 al 30 %, muy preferiblemente del 5 al 20 %.

Según una primera variante muy preferida, el poliéster comprendido en la composición comprende, con respecto a la suma de las unidades monoméricas:

- del 45 al 55 % de unidades de ácido tereftálico;
- del 1 al 25 % de isosorbida;
- del 20 al 54 % de etilenglicol.

Según una segunda variante muy preferida, el poliéster comprendido en la composición comprende, con respecto a la suma de las unidades monoméricas:

- del 45 al 55 % de unidades de ácido tereftálico;
- del 1 al 25 % de unidades de isosorbida;
- del 1 al 53 % de unidades de etilenglicol;
- del 1 al 53 % de unidades de 1,4-ciclohexanodimetanol.

Generalmente, el número de unidades de diácido y el número de unidades de dioles, son sustancialmente idénticos. La relación de unidades de dioles/unidades de diácido comprendidas en el poliéster, puede ir de 1,15/1 a 0,85/1, con frecuencia de 1,08/1 a 0,92/1.

Las cantidades de diferentes unidades en el poliéster, pueden determinarse mediante ^1H -RMN.

El experto en la técnica puede encontrar fácilmente las condiciones de análisis para determinar las cantidades de cada una de las unidades del poliéster. Por ejemplo, a partir de un espectro de RMN de un poli(tereftalato de etileno-co-isosorbida), los desplazamientos químicos relativos al etilenglicol están comprendidos entre 4,4 y 5,0 ppm, los desplazamientos químicos relativos al ciclo de tereftalato están comprendidos entre 7,8 y 8,4 ppm y los

desplazamientos químicos relativos a la isosorbida están comprendidos entre 4,1 y 5,8 ppm. La integración de cada señal permite determinar la cantidad de cada unidad del poliéster.

Preferiblemente, la composición de poliéster presenta una claridad L^* superior a 45, preferiblemente superior a 55.

En el caso en que se realice una etapa de policondensación en estado sólido, la claridad L^* puede alcanzar, o incluso superar, 65.

Preferiblemente, la composición de poliéster presenta una coloración b^* comprendida entre -10 y 10, preferiblemente entre -6 y 6. Este parámetro permite cuantificar la coloración que va del azul (si b^* es negativo) al amarillo (si b^* es positivo).

Los parámetros L^* y b^* pueden determinarse con la ayuda de un espectrofotómetro, usando el modelo de CIE Lab.

La composición de poliéster puede presentar una viscosidad relativa superior a 35 ml/g, preferiblemente superior a 50 ml/g. El índice de viscosidad puede determinarse según el método descrito en la parte de ejemplos.

El peso molecular promedio en número del poliéster comprendido en la composición de poliéster según la invención, puede ir de 5.000 a 50.000 g/mol.

El peso molecular del poliéster puede determinarse mediante los métodos habituales, como, por ejemplo, mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC) en una mezcla de cloroformo y de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol en una relación en volumen de 98/2. La detección de la señal puede efectuarse, entonces, mediante un refractómetro diferencial, calibrado con patrones de poli(metacrilato de metilo).

Preferiblemente, la temperatura de transición vítrea del poliéster es superior o igual a 80 °C. La temperatura de transición vítrea del poliéster puede medirse mediante los métodos habituales, concretamente, usando la calorimetría diferencial de barrido (DSC), usando una velocidad de calentamiento de 10 K/min. El protocolo experimental se detalla en la parte de ejemplos a continuación. Ventajosamente, el poliéster presenta una temperatura de transición vítrea que va de 80 a 190 °C.

La invención también trata sobre una composición que comprende el poliéster según la invención, y al menos un aditivo o al menos un polímero adicional o al menos una mezcla de los mismos.

La composición de poliéster según la invención, puede comprender los aditivos de polimerización eventualmente usados durante el procedimiento. También puede comprender otros aditivos y/o polímeros adicionales que se añaden, generalmente, durante una etapa de mezclado termomecánico posterior.

A título de ejemplo de aditivo, pueden mencionarse las cargas o las fibras de naturaleza orgánica o inorgánica, nanométricas o no, funcionalizadas o no. Puede tratarse de sílices, zeolitas, fibras o esferas de vidrio, arcillas, mica, titanatos, silicatos, grafito, carbonato de calcio, nanotubos de carbono, fibras de madera, fibras de carbono, fibras de polímero, proteínas, fibras celulósicas, fibras lignocelulósicas y almidón granular no desestructurado. Estas cargas o fibras pueden permitir mejorar la dureza, la rigidez o la permeabilidad al agua o a los gases. La composición puede comprender del 0,1 al 75 % en peso de cargas y/o fibras con respecto al peso total de la composición, por ejemplo, del 0,5 al 50 %. El aditivo útil para la composición según la invención, también puede comprender agentes opacificantes, colorantes y pigmentos. Pueden elegirse de entre el acetato de cobalto y los siguientes compuestos: HS-325 Sandoplast® RED BB (que es un compuesto que porta una función azo, también conocido con el nombre de Solvent Red 195), HS-510 Sandoplast® Blue 2B que es una antraquinona, Polysynthren® Blue R y Clariant® RSB Violet.

La composición también puede comprender como aditivo un agente de procesamiento, o *processing aid*, para reducir la presión en la herramienta de puesta en práctica. También puede usarse un agente de desmoldeo que permite reducir la adhesión a los materiales de conformación del poliéster, tales como los moldes o los cilindros de calandrias. Estos agentes pueden seleccionarse de entre los ésteres y las amidas de ácido graso, las sales metálicas, los jabones, las parafinas o las ceras hidrocarbonadas. Ejemplos particulares de estos agentes son el estearato de cinc, el estearato de calcio, el estearato de aluminio, la estearamida, la erucamida, la behenamida, las ceras de abeja o de *candelilla*.

La composición según la invención, también puede comprender otros aditivos, tales como los agentes estabilizantes, por ejemplo, los agentes estabilizantes frente a la luz, los agentes estabilizantes frente a UV y los agentes estabilizantes térmicos, los agentes fluidificantes, los agentes retardadores de la llama y los agentes antiestáticos.

La composición puede comprender, además, un polímero adicional, diferente del poliéster según la invención. Este polímero puede elegirse de entre poliamidas, poliésteres distintos del poliéster según la invención, poliestireno, copolímeros de estireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, poli(metacrilatos de metilo), copolímeros acrílicos, poli(éter-imidas), poli(óxidos de fenileno), tales como poli(óxido de 2,6-dimetilfenileno), poli(sulfatos de fenileno), poli(éster-carbonatos), policarbonatos, polisulfonas, poli(éter-sulfonas), poli(éter-cetonas) y las mezclas de estos polímeros.

La composición también puede comprender como polímero adicional un polímero que permite mejorar las propiedades frente al choque del polímero, concretamente poliolefinas funcionales, tales como los polímeros y copolímeros de etileno o de propileno funcionalizados, copolímeros de núcleo-cubierta o copolímeros de bloque.

La composición según la invención, también puede comprender polímeros de origen natural, tales como almidón, celulosa, quitosanos, alginatos, proteínas, tales como el gluten, proteínas de guisantes, caseína, colágeno, gelatina, lignina, pudiendo estos polímeros de origen natural estar o no, física o químicamente modificados. El almidón puede usarse en forma desestructurada o plastificada. En el último caso, el plastificante puede ser agua o un poliol, concretamente, glicerol, poliglicerol, isosorbida, sorbitanos, sorbitol, manitol o incluso urea. Para preparar la composición, puede usarse, concretamente, el procedimiento descrito en el documento WO 2010/010282 A1.

La composición según la invención, puede fabricarse mediante los métodos habituales de transformación de los termoplásticos. Estos métodos habituales comprenden al menos una etapa de mezclado en estado fundido o ablandado de los polímeros y una etapa de recuperación de la composición. Puede realizarse este procedimiento en mezcladoras internas de palas o de rotores, mezcladoras externas, prensas extrusoras de un único husillo, de doble husillo corrotatorias o contrarrotatorias. No obstante, se prefiere realizar este mezclado mediante extrusión, concretamente, usando una prensa extrusora corrotatoria.

El mezclado de los constituyentes de la composición puede hacerse bajo atmósfera inerte.

En el caso de una prensa extrusora, los diferentes constituyentes de la composición pueden introducirse con la ayuda de tolvas de introducción situadas a lo largo de la prensa extrusora.

La invención también trata sobre un artículo que comprende el poliéster o la composición según la invención.

Este artículo puede ser de cualquier tipo y obtenerse usando las técnicas habituales de transformación.

Puede tratarse, por ejemplo, de fibras o de hilos útiles para la industria textil o para otras industrias. Estas fibras o hilos pueden tejerse para formar tejidos o incluso no tejidos.

El artículo según la invención, también puede ser una película, una lámina. Estas películas o láminas pueden fabricarse mediante técnicas de calandrado, de colada por extrusión de películas, de soplado por extrusión de fundas.

El artículo según la invención, también puede ser un recipiente para transportar gases, líquidos y/o sólidos. Puede tratarse de biberones, cantimploras, botellas, por ejemplo, botellas de agua con gas o no, botellas de zumo, botellas de refresco, bombonas, botellas de bebidas alcohólicas, frascos, por ejemplo, frascos de medicamento, frascos de productos cosméticos, platos, por ejemplo, para platos cocinados, platos para microondas o incluso tapas. Estos recipientes pueden ser de cualquier tamaño. Pueden fabricarse mediante soplado por extrusión, termoconformación o soplado por inyección.

Estos artículos también pueden ser artículos ópticos, es decir, artículos que necesitan buenas propiedades ópticas, tales como lentillas, discos, paneles transparentes o translúcidos, fibras ópticas, películas para las pantallas de LCD o incluso acristalamientos. Estos artículos ópticos presentan la ventaja de poder colocarse en la proximidad de fuentes de luz y, por tanto, de calor, al tiempo que conservan una excelente estabilidad dimensional y una buena resistencia frente a la luz.

Los artículos también pueden ser artículos de múltiples capas, de las que al menos una capa comprende el polímero o la composición según la invención. Estos artículos pueden fabricarse mediante un procedimiento que comprende una etapa de coextrusión, en el caso en que los materiales de las diferentes capas se pongan en contacto en el estado fundido. A título de ejemplo, pueden mencionarse las técnicas de coextrusión de tubo, coextrusión de perfil, de coextrusión por soplado (en inglés, "blowmolding") de botella, de frasco o de depósito, generalmente, agrupadas en el término de coextrusión por soplado de cuerpos huecos, coextrusión por inflado, también denominada soplado de funda (en inglés, "film blowing"), y coextrusión en plano (en inglés, "cast coextrusion").

También pueden fabricarse según un procedimiento que comprende una etapa de aplicación de una capa de poliéster en estado fundido sobre una capa a base de polímero orgánico, de metal o de composición adhesiva en estado sólido. Esta etapa puede realizarse mediante prensado, mediante sobremoldeo, estratificación o laminado (en inglés, "lamination"), extrusión-laminado, recubrimiento (en inglés, "coating"), extrusión-recubrimiento o revestimiento.

La invención también trata sobre el uso del sistema catalítico anteriormente descrito en un procedimiento de polimerización para reducir la coloración de un poliéster que contiene al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol.

Se precisa que todos los modos de realización anteriormente descritos, que se refieren al procedimiento y a la composición de poliéster según la invención, son aplicables al uso según la invención.

Ahora va a ilustrarse la invención en los siguientes ejemplos. Se precisa que estos ejemplos no limitan en absoluto la presente invención.

Ejemplos

Las propiedades de los polímeros se estudiaron con las siguientes técnicas:

La viscosidad reducida en disolución se evaluó con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde, a 25 °C, en una mezcla equimásica de fenol y de ortodichlorobenceno, tras disolución del polímero a 130 °C, con agitación. Para estas mediciones, la concentración de polímero introducida es de 5 g/l.

El color del polímero se midió en los gránulos, con la ayuda de un espectrofotómetro Konica Minolta CM-2300d.

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

Monómeros

Monómero (A): Ácido tereftálico (pureza 99+%) de Accros

Monómero (B): Isosorbida (pureza >99,5 %) Polysorb® P de Roquette Frères

Monómero (C): Etilenglicol (pureza >99,8 %) de Sigma-Aldrich

Catalizadores

Butóxido de titanio (>97 %) de Sigma Aldrich

Dióxido de germanio (>99,99 %) de Sigma Aldrich

Trióxido de aluminio (>97 %) de Sigma Aldrich

Óxido de hidróxido de n-butil-estaño (95 %) de ABCR GmbH

Trióxido de molibdeno (>99,5 %) de Sigma Aldrich

Acetato de cobalto tetrahidratado (99,999 %) de Sigma Aldrich

Aditivos de polimerización

Irgamod® 195 de BASF SE: Antioxidante

Irganox 1010 de BASF SE: Antioxidante

Hostanox PEPQ de Clariant: Antioxidante

Ácido fosfórico (99,999+%) de Sigma Aldrich: Antioxidante

Acetato de sodio trihidratado (pureza >99,0 %): aditivo de polimerización que limita las reacciones de eterificación

Hidróxido de tetraetilamonio, en disolución al 40 % en agua, de Sigma Aldrich: aditivo de polimerización que limita las reacciones de eterificación

Preparación de los poliésteres:

Ejemplo 1:

En un reactor de 7,5 l, se añaden 893,8 g (14,4 mol) de etilenglicol, 701,1 g (4,8 mol) de isosorbida, 2.656,1 g (16,0 mol) de ácido tereftálico, 0,181 g de acetato de sodio y 0,707 g de Irgamod 195. También se introducen 0,394 g de dióxido de germanio (es decir, Ge = 80 ppm) y 1,216 g de trióxido de aluminio (es decir, Al = 60 ppm) como catalizadores.

Para extraer el oxígeno residual de los cristales de isosorbida, se efectúan 4 ciclos de vacío-nitrógeno, a entre 60 y 80 °C. A continuación, se calienta la mezcla de reacción a 260 °C (4 °C/min) a 5,7 bares de presión y con agitación constante (150 rpm). La tasa de esterificación se estima a partir de la cantidad de destilado recogida. Después, se

reduce la presión a 0,7 mbar en 90 minutos y se lleva la temperatura a 270 °C. Se mantienen estas condiciones de vacío y de temperatura, hasta obtener un aumento del par de 15 Nm con respecto al par inicial. El tiempo de policondensación necesario se notifica en la tabla, a continuación. Por último, se vierte una varilla de polímero por la válvula de fondo del reactor, se enfría en un recipiente de agua termostata y se corta en forma de gránulos de aproximadamente 15 mg.

La resina de poli(tereftalato de etileno-co-isosorbida) así obtenida, tiene una viscosidad reducida en disolución, de 55,8 ml/g, y un peso molecular en número, de 10.300 g.mol⁻¹. Los gránulos de polímero obtenidos son de color amarillo pálido y presentan las siguientes características de coloración: L* = 56,7, a* = 0,0 y b* = 9,4.

Ejemplos 2-6 y contraejemplos 1-7:

Para la serie de Ejemplos de 2 a 13, se usaron condiciones de síntesis idénticas, con la excepción de la naturaleza y de las proporciones de catalizadores. Estas condiciones se facilitan en la Tabla 1.

Tabla 1: Resumen de los ensayos de fabricación de poli(tereftalato de etileno-co-isosorbida)

	Sistema catalítico						t _{poli.} (min)	η _{red} (ml/g)	Color			
	M1 (ppm)	M2 (ppm)	M3 (ppm)	M4 (ppm)	M5 (ppm)	M6 (ppm)				L*	a*	b*
CEj1	Ge	80	-	-	-	-	288	56,2	Amarillo	52,3	0,7	12,6
Ej1	Ge	80	Al	60	-	-	260	55,8	Amarillo pálido	56,7	0,0	9,4
Ej2	Ge	120	Al	45	-	-	240	54,9	Amarillo pálido	60,9	0,2	9,8
CEj2	Ge	200	-	-	-	-	223	54,6	Amarillo	59,0	0,4	11,2
Ej3	Ge	200	Al	60	-	-	207	54,8	Amarillo pálido	61,0	0,0	9,4
Ej4	Ge	200	Al	150	-	-	213	53,4	Amarillo pálido	60,8	0,1	7,4
CEj3	Ge	80	Co	30	-	-	287	56,2	Gris	45,2	0,3	3,9
CEj4	Ge	200	Co	30	-	-	222	54,1	Gris	44,9	0,3	3,8
CEj5	Ge	80	Mo	106	-	-	200	52,2	Negro	37,5	0,2	-0,5
CEj6	Ti	8	Al	60	-	-	310	53,8	Naranja	54,3	1,8	13,6
CEj7	Sn	120	Al	60	-	-	173	55,9	Naranja oscuro	49,1	2,9	11,2
Ej5	Ge	80	Al	60	Co	15	256	55,5	Gris	45,9	0,5	5,7
Ej6	Ge	80	Al	60	Co	30	254	51,8	Gris	46,8	0,5	2,0

Ejemplo 7:

En un reactor de 7,5 l, se añaden 422,1 g (6,8 mol) de etilenglicol, 418,2 g (2,9 mol) de isosorbida, 1.143,6 g (7,9 mol) de 1,4-ciclohexanodimetanol, 2.656,0 g (16,0 mol) de ácido tereftálico, 0,60 g de hidróxido de tetraetilamonio y 1,94 g de Irganox 1010. También se introducen 0,703 g de dióxido de germanio (es decir, Ge = 126 ppm) y 0,538 g de acetato de cobalto tetrahidratado (33 ppm) como catalizadores.

Para extraer el oxígeno residual de los cristales de isosorbida, se efectúan 4 ciclos de vacío-nitrógeno, a entre 60 y 80 °C. A continuación, se calienta la mezcla de reacción a 250 °C (4 °C/min), a 2,5 bares de presión y con agitación constante (150 rpm). La tasa de esterificación se estima a partir de la cantidad de destilado recogida. Después, se reduce la presión a presión atmosférica en 30 min. A presión atmosférica, se añaden 0,71 g de trióxido de aluminio (es decir, Al=30 ppm), 0,42 g de ácido fosfórico y 1,95 g de Hostanox PEPQ en el reactor. A continuación, se reduce la presión a 0,7 mbar en 30 minutos y se lleva la temperatura a 265 °C. Se mantienen estas condiciones de vacío y de temperatura durante 220 min, hasta obtener un aumento del par de 12 Nm con respecto al par inicial. Por último, se vierte una varilla de polímero por la válvula de fondo del reactor, se enfría en un recipiente de agua termostata y se corta en forma de gránulos de aproximadamente 15 mg.

La resina así obtenida tiene una viscosidad reducida en disolución de 61,5 ml/g. Los gránulos de polímero obtenidos son grises y presentan las siguientes características de coloración: L* = 48,8 a* = -0,4 y b* = 0,3.

Los ejemplos muestran que el uso de aluminio como complemento del germanio, permite reducir, de manera importante, la coloración del polímero final (a η_{red} constante). Esto es notable, comparando los ensayos CEj1 con Ej1, para los cuales se observa un aumento del parámetro L*, así como una disminución de los parámetros a* y b*. Las mismas observaciones realizadas con tasas más altas de catalizadores de 200 ppm de Ge (Cej2, Ej3, Ej4) o con Co, además de Ge y de Al (Ej6 y CEj3), conducen a observaciones similares en cuanto a coloración.

Los ensayos CEj 5, Cej6 y Cej7 muestran el interés de la mezcla de Ge/Al con respecto a otras mezclas de metales:

- La mezcla de Ge/Mo (CEj. 5), que es otro sistema catalítico usado en el documento WO 2004/048437, conduce a un polímero negro.

- En el Ejemplo CEj6, la adición del aluminio al titanio no permite obtener una sinergia catalítica comparable al par Ge/Al, la polimerización es mucho más larga y el polímero final presenta mucho color. Se precisa que 8 ppm de Ti es una cantidad habitual usada para la síntesis de PET.

- 5
- Finalmente, el ensayo CEj7 muestra que el uso de estaño, en combinación con el aluminio, tampoco permite obtener un polímero con una baja coloración.

10 El Ejemplo 7 muestra otra manera de llevar a cabo la invención, esta vez usando una mezcla de dioles que comprende etilenglicol, isosorbida y ciclohexanodimetanol.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un poliéster que contiene al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, que comprende al menos:
 - una etapa de introducción en un reactor, de monómeros que comprenden al menos un monómero (A) que es un diácido o un diéster, y al menos un monómero (B) que es un 1,4: 3,6-dianhidrohexitol;
 - una etapa de introducción en el reactor de un sistema catalítico que comprende o bien un catalizador que comprende el elemento germanio y un catalizador que comprende el elemento aluminio, o bien un catalizador que comprende los elementos germanio y aluminio, o bien una mezcla de estos catalizadores;
 - una etapa de polimerización de dichos monómeros, para formar el poliéster;
 - una etapa de recuperación de una composición de poliéster, que comprende el poliéster y el sistema catalítico.
2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, caracterizado por que el monómero (A) es un monómero aromático, preferiblemente, elegido de entre ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,4-naftaleno-dicarboxílico, un ácido furanodicarboxílico, una mezcla de estos diácidos, un diéster de estos diácidos y una mezcla de estos diésteres.
3. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 2, caracterizado por que el monómero (A) es el ácido tereftálico o un diéster de ácido tereftálico.
4. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dichos monómeros comprenden, además, al menos un diol (C), diferente de los 1,4: 3,6-dianhidrohexitales, concretamente, un diol elegido de entre los dioles alifáticos, preferiblemente, uno elegido de entre etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4- ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol y una mezcla de estos dioles, muy preferiblemente, etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y una mezcla de estos dioles, de manera muy preferida, etilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y una mezcla de estos dioles.
5. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la etapa de polimerización de dichos monómeros comprende:
 - una primera fase, durante la cual se agita el medio de reacción, a una temperatura que va de 220 a 310 °C, con el fin de formar oligómeros, ventajosamente de 245 a 275 °C;
 - una segunda fase, durante la cual se agitan los oligómeros formados a vacío, a una temperatura que va de 240 a 330 °C, con el fin de formar el poliéster, ventajosamente de 255 a 275 °C.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el sistema catalítico se introduce en el reactor antes de la etapa de polimerización.
7. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el sistema catalítico se elige de manera que la relación molar de elementos Ge:Al va de 0,05:1 a 500:1, ventajosamente de 0,2 a 300:1, preferiblemente de 0,33:1 a 1,25:1.
8. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el sistema catalítico comprende, además, un catalizador adicional que comprende el elemento cobalto o al menos uno de los catalizadores que comprenden el elemento germanio, y/o el elemento aluminio comprende, además, el elemento cobalto.
9. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la cantidad másica total de metal comprendido en el sistema catalítico, respecto a la cantidad másica total de polímero obtenido, va de 50 a 500 ppm.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se realiza una etapa de desoxigenación del reactor, previamente a la etapa de polimerización de los monómeros, ventajosamente, poniendo el reactor bajo atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno, por ejemplo, realizando al menos una vez una secuencia de una fase de vacío en el reactor, seguida por una fase de introducción de un gas inerte en el reactor.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el porcentaje molar de monómero (A) con respecto al número total de moles de monómeros (A), (B) y, dado el caso, (C), va del 25 al 50 %, preferiblemente del 33 al 49 %, muy preferiblemente del 40 al 48 %.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el 1,4: 3,6-dianhidrohexitol es isosorbida.
- 5 13. Composición de poliéster que comprende:
 - un poliéster que contiene al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol y que comprende al menos un monómero (A) que es un diácido o un diéster y
 - un sistema catalítico que comprende o bien un catalizador que comprende el elemento germanio y un catalizador que comprende el elemento aluminio, o bien un catalizador que comprende los elementos germanio y aluminio, o bien una mezcla de estos catalizadores.10
14. Composición de poliéster según la reivindicación 13, **caracterizada por que** presenta una claridad L* superior a 45, preferiblemente superior a 55, determinándose el parámetro L* con la ayuda de un espectrofotómetro, usando el modelo de CIE Lab.
- 15 15. Composición de poliéster según las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizada por que** presenta una coloración b* de entre - 10 y 10, preferiblemente entre - 6 y 6, determinándose el parámetro b* con la ayuda de un espectrofotómetro, usando el modelo de CIE Lab.
- 20 16. Composición de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizada por que** presenta una viscosidad reducida, superior a 35 ml/g, preferiblemente superior a 50 ml/g, evaluándose la viscosidad reducida con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde, a 25 °C, en una mezcla equimásica de fenol y de orto-diclorobenceno, tras disolución del polímero a 130 °C, con agitación, siendo la concentración del polímero de 5 g/l.
- 25 17. Artículo que comprende la composición de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16.
18. Uso de un sistema catalítico que comprende un catalizador que comprende el elemento germanio y un catalizador que comprende el elemento aluminio, de un catalizador que comprende los elementos germanio y aluminio, o de una mezcla de estos catalizadores, para reducir la coloración de un poliéster que contiene al menos una unidad de 1,4: 3,6-dianhidrohexitol.
- 30