

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 959 202**

51 Int. Cl.:

C08G 63/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2017 PCT/EP2017/054623**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.09.2017 WO17148931**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2017 E 17710673 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2023 EP 3423509**

54 Título: **Procedimiento de eliminación de tetrahydrofurano**

30 Prioridad:

01.03.2016 EP 16157987

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

21.02.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BASTIOLI, CATIA;
CAPUZZI, LUIGI y
RALLIS, ANGELOS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 959 202 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 eliminación de tetrahidrofurano

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de tetrahidrofurano de poliésteres o copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno y de composiciones que comprenden dichos poliésteres o copoliésteres.

10 Los poliésteres y copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno, tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de 1,4-butileno-co-adipato de 1,4-butileno) actualmente se utilizan ampliamente debido a sus excelentes propiedades mecánicas y su trabajabilidad en todos los campos en los que se utilizan los materiales de polímero termoplástico, tales como los de fibras, artículos moldeados y artículos soplados y de película.

15 El documento n.º JP S51 28196 da a conocer un procedimiento para la eliminación de tetrahidrofurano de poli(tereftalato de butileno) granular, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de puesta en contacto de un flujo de gas inerte caliente con el poli(tereftalato de butileno) y la separación del flujo de gas que contiene tetrahidrofurano, obteniendo de esta manera un poli(tereftalato de butileno) que presenta un contenido reducido de tetrahidrofurano.

20 Es conocido que, durante la síntesis de poliésteres de este tipo, que comprende la reacción de condensación de 1,4-butanodiol con diácidos o sus derivados, puede formarse tetrahidrofurano (THF), derivado principalmente de la reacción de deshidratación del 1,4-butanodiol durante la síntesis del poliéster.

25
$$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} \rightarrow \text{THF} + \text{H}_2\text{O}$$

y la degradación de los grupos hidroxibutilo terminales formados durante la síntesis del poliéster mismo (reacción de "backbiting"):

30
$$\text{poliéster-C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH} \rightarrow \text{THF} + \text{poliéster-C}(\text{O})\text{OH}$$

dependiendo de las condiciones de reacción utilizadas.

35 La producción de THF durante el procedimiento de síntesis de dichos poliésteres y copoliésteres por una parte conduce a un consumo no deseado de 1,4-butanodiol y, por la otra, a la necesidad de desarrollar tratamientos adecuados para eliminarlo. En general, el THF formado se elimina y se recupera de los procedimientos de síntesis mediante fraccionamiento, junto con los componentes volátiles producidos durante la síntesis de dichos poliésteres, principalmente durante las etapas de esterificación/transesterificación en dichos procedimientos. Aunque dichos tratamientos resultan en su eliminación, los poliésteres y copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno todavía contienen cantidades residuales de THF. Además de lo anterior, las etapas calientes de procesamiento de dichos poliésteres y copoliésteres pueden estimular reacciones subsiguientes de degradación, con la formación adicional de THF.

45 La presencia de THF es un factor que potencialmente podría impedir la utilización de dichos poliésteres y copoliésteres, principalmente en el sector de los materiales que entran en contacto con alimentos, los cuales pueden absorber el THF de los materiales con los que entran en contacto y para el que, por ejemplo, el Reglamento UE 10/2011 establece un contenido máximo de THF en los alimentos de 0,6 mg/kg de alimento.

50 Por lo tanto, existe una necesidad de disponer de poliésteres y copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno que presenten un contenido bajo de THF y, por lo tanto, de métodos adecuados para la eliminación del mismo.

55 La presente invención satisface dicha necesidad mediante un procedimiento simple y eficiente de eliminación del tetrahidrofurano en poliésteres y copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno y de composiciones que los contienen después de la etapa de policondensación o copolimerización. Dichos poliésteres y copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno o composiciones que los contienen, debido a su contenido muy bajo en THF, pueden utilizarse ventajosamente para preparar artículos, por ejemplo termoformados o moldeados, para la utilización en contacto con alimentos.

60 La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación del tetrahidrofurano de poliésteres o copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno y de composiciones que los comprenden, según se define en las reivindicaciones.

65 La presente exposición se refiere, además, a poliésteres y copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno y composiciones que las contienen que pueden obtenerse mediante dicho procedimiento.

Entre las ventajas del procedimiento según la presente invención está el hecho de que puede llevarse a cabo continuamente o por lotes, dependiendo, por ejemplo, de los requisitos del procedimiento, garantizando en ambos casos simplicidad operativa y alta eficiencia.

5 El procedimiento según la presente invención también puede llevarse a cabo utilizando diferentes bienes de equipo o un único bien de equipo, o en diferentes partes del mismo equipo. En aras de la simplicidad de la descripción, en el resto de la solicitud se hará referencia a operaciones del procedimiento con referencia a un único bien de equipo; no obstante, se entenderá que también incluye la posibilidad de llevarlas a cabo en diferentes bienes de equipo o en diferentes partes del mismo equipo.

10 En la situación en la que el procedimiento según la presente invención se lleve a cabo de una manera continua, sus operaciones también podrían llevarse a cabo utilizando dos o más bienes de equipo, que pueden operar simultánea o alternativamente, en serie o en paralelo, haciendo posible de esta manera la parada de unos de los bienes de equipo en caso necesario sin interrumpir el procedimiento. En donde no se indique explícitamente lo contrario, en la presente
15 invención, en donde se hace referencia a una operación, se entenderá que están incluidas configuraciones del procedimiento que comprenden un único bien de equipo y configuraciones del mismo que comprenden dos o más bienes de equipo situadas en serie o en paralelo.

20 El procedimiento según la presente invención puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado para la puesta en contacto de un flujo gaseoso con dichos poliésteres o copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno o composiciones que contienen dichos poliésteres y copoliésteres y separar el flujo gaseoso que contiene tetrahidrofurano respecto de los poliésteres, copoliésteres o composiciones que los contienen que presentan un contenido residual de tetrahidrofurano inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 6 ppm, más preferentemente inferior a 4 ppm y todavía más preferentemente de 3 ppm o inferior.

25 Son ejemplos de equipos que pueden utilizarse para llevar a cabo el procedimiento según la presente invención, unidades de secado verticales, horizontales o inclinadas, del tipo de tambor giratorio o de lecho fluidizado, preferentemente hornos de secado de cinta vibratoria, tanques, columnas de lecho fijo, semifluido o fluido, y difusores. El experto en la materia podrá seleccionar los equipos más apropiados para los requisitos del procedimiento basándose, por ejemplo, en la capacidad de producción requerida, la forma física de los materiales que deben tratarse,
30 o la posibilidad de que sean poliésteres, copoliésteres o composiciones que los contienen.

35 Gracias a su simplicidad y eficiencia, dicho procedimiento puede aplicarse a poliésteres y copoliésteres y composiciones que los contienen, en la forma de gránulos, polvos, escamas, partículas, virutas, granos, fragmentos, hojuelas o laminillas de cualquier forma que pueda obtenerse mediante una operación de molienda, y en la forma de artículos manufacturados acabados, por ejemplo piezas moldeadas, que comprendan dichos poliésteres y copoliésteres, y composiciones que los contienen.

40 En aras de la simplicidad de la descripción, en el resto de la solicitud, a menos que se especifique lo contrario, se hará referencia al procedimiento de eliminación del THF de poliésteres que contienen unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno, aunque sin embargo se entenderá que el procedimiento según la presente invención también puede implementarse con respecto a copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno y composiciones que comprenden dichos poliésteres y copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno. En la presente invención, al hacer referencia a la implementación del procedimiento en
45 poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno, se pretende que estén incluidas las formas de implementarlo en poliésteres en forma de gránulos, polvos, escamas, partículas, virutas, granos, trozos, fragmentos, hojuelas o laminillas de cualquier forma que puedan obtenerse mediante una operación de molienda, así como artículos manufacturados acabados, por ejemplo, piezas moldeadas.

50 En la etapa 2 del procedimiento, los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno se ponen en contacto con un flujo gaseoso bajo condiciones que causan la transferencia del tetrahidrofurano al flujo gaseoso.

55 El flujo gaseoso puede estar formado de cualquier gas o mezcla de gases, de manera que no comprometa las propiedades de los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno, tales como, por ejemplo, aire, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, helio y mezclas de los mismos. En una realización preferente de la presente invención, el flujo gaseoso comprende aire, nitrógeno, argón o helio, más preferentemente aire, preferentemente con un contenido de humedad absoluta inferior a 100 g de H₂O por kg de aire seco, preferentemente inferior a 20 g de H₂O por kg de aire seco, y todavía más preferentemente, inferior a 5 g de H₂O por kg de aire seco, con el fin de limitar cualquier fenómeno de hidrólisis de poliésteres.
60

Los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno se ponen en contacto con dicho flujo gaseoso a una temperatura de entre e60 °C y 150 °C, preferentemente de entre 70 °C y 145 °C, más preferentemente de entre 80 °C y 140 °C, todavía más preferentemente de entre 90 °C y 130 °C. Las temperaturas excesivamente elevadas pueden causar la degradación a través de un envejecimiento acelerado, mientras que las
65 temperaturas inferiores a dicho intervalo podrían no garantizar una eliminación eficaz del THF.

Según la invención, dichas condiciones de temperaturas se producen mediante calentamiento del flujo gaseoso antes de ponerlo en contacto con los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno. Además de lo anterior, dichas condiciones de temperatura pueden producirse mediante el calentamiento indirecto de dichos poliésteres mediante, por ejemplo, uno o más intercambiadores de calor.

Con respecto a la presión impuesta durante la etapa 2 del procedimiento según la presente invención, esta está comprendida entre 800 mbar y 5 bar, preferentemente entre 900 mbar y 2 bar, todavía más preferentemente entre 1 y 1,5 bar. Las presiones que son excesivamente altas o las presiones inferiores a dicho intervalo de hecho no garantizan una cinética eficaz para la eliminación del THF.

Durante la etapa 2 del procedimiento según la presente invención, el contacto tiene lugar entre el flujo gaseoso, al que se transfiere el tetrahidrofurano, y el poliéster que comprende unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno. Dicho contacto puede provocarse de cualquiera de las maneras conocidas por el experto en la materia para poner en contacto íntimo un flujo gaseoso con la superficie de un sólido. En particular, en el procedimiento según la presente invención, el contacto entre el flujo gaseoso y los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno puede tener en contacto tanto bajo condiciones de convección naturales como bajo condiciones de convección forzada. La convección natural se utiliza ventajosamente en el caso de que dichos poliésteres presenten una relación elevada de superficie/masa, mientras que en el caso de una relación de superficie/masa reducida, preferentemente se utiliza la convección forzada, por ejemplo el soplado del flujo gaseoso en la forma de un flujo a través de un lecho (que puede ser fijo o fluido), o cualquier otro tipo de capa que comprenda dichos poliésteres.

Durante el contacto con el flujo gaseoso, los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno en cualquier forma en que estén presentes se ponen en movimiento para optimizar el contacto con dicho flujo y para prevenir la formación de gradientes dentro de su volumen. Dicho movimiento puede conseguirse mediante cualquiera de los métodos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante la remezcla continua o por lotes de los poliésteres.

Tal como es conocido, cuanto más íntimo y uniforme sea dicho contacto, más eficiente será la transferencia del tetrahidrofurano. Dependiendo de los requisitos de proceso, el experto en la materia podrá identificar las condiciones y la disposición relativa entre el flujo gaseoso y los poliésteres, por ejemplo, garantizando que no se formen caminos preferentes para el flujo gaseoso. En una realización preferente, el procedimiento se lleva a cabo en modo por lotes. Aunque llevar a cabo el procedimiento en modo continuo debe resultar preferente en términos de productividad, el procedimiento resulta igualmente eficiente y simple de operar incluso en modo por lotes. Según dicha realización, la etapa 1 de contacto entre el flujo gaseoso y los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno tiene lugar en un bien de equipo, por ejemplo un secador, que comprende un recipiente que presenta por lo menos una carcasa para dichos poliésteres, por lo menos un punto de entrada y por lo menos un punto de salida para el flujo gaseoso. Dichos puntos de entrada para el flujo gaseoso también pueden ubicarse en diferentes puntos en el recipiente, por ejemplo a diferentes alturas en el caso de un equipo vertical, de manera que se minimice el consumo del flujo gaseoso y se mejore la eficiencia de eliminación del tetrahidrofurano. En el caso de que haya varios puntos de entrada para el flujo gaseoso, este también puede inyectarse a diferentes temperaturas y caudales, en cualquier caso, garantizando que se mantienen las condiciones operativas deseadas para la etapa 1.

De acuerdo con dicha realización, los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno se alimentan en primer lugar en el recipiente y después se ponen en contacto bajo condiciones deseadas de temperatura y presión con el flujo gaseoso, que a continuación se alimenta continuamente al recipiente a través de por lo menos un punto de entrada y se extrae (etapa 3) continuamente desde por lo menos un punto de salida de manera que se reduzca el contenido de tetrahidrofurano en dichos poliésteres hasta cantidades inferiores a 10 ppm, preferentemente inferiores a 6 ppm, más preferentemente inferiores a 4 ppm y todavía más preferentemente, de 3 ppm o inferiores.

Con el fin de estimular el contacto íntimo con el flujo gaseoso y evitar la formación de gradientes de concentración de THF dentro de la masa de poliésteres que comprende unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno, una parte de la misma, preferentemente entre 10 % y 30 % en peso, puede extraerse ventajosamente por un punto en el recipiente (por ejemplo, el fondo) y alimentarse de vuelta en otro punto (por ejemplo, desde el tope), creando de esta manera un movimiento contra corriente de los poliésteres con respecto al flujo gaseoso.

Preferentemente, el nivel al que se llena el recipiente que contiene los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno se mantiene a 0,95 o menos, más preferentemente menos de 0,90, todavía más preferentemente 0,40 o inferior, todavía más preferentemente 0,30 o menos, todavía más preferentemente 0,25 o menos, determinado como la proporción entre el volumen del recipiente ocupado por dicho poliéster y el volumen total del recipiente mismo.

Una vez se ha llegado a esta condición, se interrumpe la alimentación del flujo gaseoso y se descargan los poliésteres al exterior del recipiente (etapa 4).

El experto en la materia será capaz de determinar el tiempo necesario para alcanzar dicha condición mediante la determinación del contenido residual de THF en el poliéster. El THF en el poliéster puede determinarse utilizando análisis de cromatografía de gases del espacio de cabeza, tal como, por ejemplo, en el método descrito posteriormente en la presente solicitud.

En otra realización de la invención, el procedimiento de eliminación de THF se lleva a cabo en modo continuo, normalmente en un bien de equipo, por ejemplo un secador continuo o horno de secado de cinta, provisto de por lo menos un punto de entrada y un punto de salida para los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno y por lo menos un punto de entrada y por lo menos un punto de salida para el flujo gaseoso.

En dicha realización, los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno se alimentan continuamente a una tasa de alimentación que garantice tiempos de residencia suficientes en el equipo y el avance a lo largo de la dirección longitudinal del mismo.

En el caso de procedimientos realizados en modo continuo, el nivel al que se llena el equipo que contiene los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno se controla basándose en el tiempo de residencia promedio necesario para obtener la reducción deseada del contenido de THF.

El flujo gaseoso se alimenta continuamente al equipo mediante uno o más puntos de entrada y entra en contacto con dichos poliésteres, por ejemplo transversalmente a la dirección de movimiento de estos últimos. Nuevamente en este caso, tal como en la realización por lotes, los puntos de entrada para el flujo gaseoso también pueden posicionarse en diferentes puntos en el equipo, por ejemplo a lo largo de la línea de avance que conecta el punto de entrada y el punto de salida para los poliésteres, de manera que se minimice el consumo de flujo gaseoso y se mejore la eficiencia de la eliminación de tetrahidrofurano.

En el caso de que haya varios puntos de entrada para el flujo gaseoso, este también puede inyectarse a diferentes temperaturas y caudales, en cualquier caso, garantizando que se mantienen las condiciones operativas deseadas para la etapa 2.

El experto en la materia podrá determinar la tasa de alimentación y la tasa de progreso adecuadas para llevar a cabo el procedimiento, por ejemplo mediante la medición del contenido de tetrahidrofurano residual en los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno.

El flujo gaseoso separado en la etapa 3 del procedimiento según la presente invención contiene el tetrahidrofurano eliminado de los poliésteres o copoliésteres o composiciones que los contienen.

Dicho flujo gaseoso que contiene tetrahidrofurano puede utilizarse ventajosamente en un ciclo abierto y después pasarse a un sistema para la inactivación, recuperación, combustión o purificación del tetrahidrofurano, o en un ciclo cerrado, en ese caso poniéndose en contacto parcial o totalmente de nuevo con los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno, mediante un sistema de reciclado adecuado. Preferentemente, el flujo gaseoso que contiene tetrahidrofurano se utiliza en un ciclo abierto.

El procedimiento de la invención implica la eliminación del THF de los poliésteres o copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno y posteriormente, de las composiciones que los contienen.

Según una realización todavía más preferente, el procedimiento de la invención está de acuerdo con la reivindicación 1 y comprende las etapas siguientes:

1. puesta en contacto de un flujo gaseoso con poliésteres o copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno a una temperatura de entre 60 °C y 150°C, preferentemente de entre 70 °C y 145 °C, más preferentemente de entre 80 °C y 140 °C, aún todavía más preferentemente de entre 90 °C y 130 °C, a una presión absoluta de entre 800 mbar y 5 bar, preferentemente de entre 900 mbar y 2 bar, todavía más preferentemente de entre 1 y 1,5 bar.
2. separación del flujo gaseoso que contiene tetrahidrofurano respecto de dichos poliésteres o copoliésteres;
3. recuperación de los poliésteres o copoliésteres con un contenido de tetrahidrofurano residual inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 6 ppm, más preferentemente inferior a 4 ppm, y todavía más preferentemente de 3 ppm o inferior;
4. preparación de una composición que comprende dichos poliésteres o copoliésteres, y
5. tratamiento de la composición de acuerdo con las etapas 1 a 3.

Una vez se ha conseguido del contenido de tetrahidrofurano deseado, los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno pueden someterse preferentemente a una etapa de enfriamiento antes del uso subsiguiente, en donde dicha etapa de enfriamiento se lleva a cabo a una temperatura inferior a la utilizada en la etapa 1, preferentemente inferior a 35 °C, durante un tiempo preferentemente de entre 24 y 72 horas, más preferentemente inferior a 48 horas.

Los poliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno obtenidas mediante el procedimiento según la presente invención pueden utilizarse, por ejemplo, en el sector de los materiales para el contacto con alimentos, sin los impedimentos asociados a la contaminación de estos últimos.

La presente exposición se refiere, además, a poliésteres y copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno y composiciones que las contienen que pueden obtenerse mediante dicho procedimiento. La presente exposición se refiere, además, a poliésteres, copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno y composiciones que las contienen que presentan un contenido de tetrahidrofurano inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 6 ppm, más preferentemente inferior a 4 ppm y todavía más preferentemente de 3 ppm o inferior.

La presente exposición se refiere, además, a artículos para el uso en contacto con alimentos, preferentemente termoformados o moldeados, obtenibles a partir de dichos poliésteres, copoliésteres y composiciones que los contienen que presenta un contenido residual de tetrahidrofurano inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 6 ppm, más preferentemente inferior a 4 ppm y todavía más preferentemente de 3 ppm o inferior.

Los poliésteres y copoliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno, es decir, en las que el 1,4-butanodiol se ha condensado con un diácido, un éster o una sal del mismo. Dicho diácido puede ser alifático y/o aromático y preferentemente se selecciona del grupo que comprende ácidos dicarboxílicos aromáticos del tipo ácido ftálico, compuestos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos, ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados, y sus ésteres, sales y mezclas. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos del tipo ácido ftálico preferentemente son ácido tereftálico o ácido isoftálico, más preferentemente ácido tereftálico, o sus ésteres, sales y mezclas. Los compuestos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos preferentemente son ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido 2,4-furandicarboxílico, ácido 2,3-furandicarboxílico, ácido 3,4-furandicarboxílico; más preferentemente, ácido 2,5-furandicarboxílicos, o sus ésteres, sales y mezclas.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados se seleccionan preferentemente de ácido dicarboxílicos saturados C₂-C₂₄, preferentemente C₄-C₁₃, más preferentemente C₄-C₁₁, y sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄ (preferentemente C₁-C₄), y sales y mezclas de los mismos. Preferentemente, los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados se seleccionan de: ácido succínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido brasílico y los ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de los mismos, sus sales y mezclas.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados se seleccionan preferentemente de ácido itacónico, ácido fumárico, ácido 4-metilén-pimélico, ácido 3,4-bis(metilén)nonandioico, ácido 5-metilén-nonandioico, y sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄, preferentemente C₁-C₄, y sus sales y mezclas.

En una realización de la presente invención, las unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno se derivan de la condensación de 1,4-butanodiol con mezclas que contienen dos o más diácidos, preferentemente del tipo indicado anteriormente.

En una realización preferente, dichas unidades de dicarboxilato de 1,4-butileno se derivan de mezclas de diácidos aromáticos y diácidos alifáticos seleccionados de:

A) mezclas de diácidos aromáticos y diácidos alifáticos que comprenden, con respecto al contenido de diácidos total:

- 0 % a 40 % en moles, preferentemente 0 % a 20 %, de uno o más diácidos aromáticos, o sus ésteres o sales,
- 60 % a 100 % en moles, preferentemente 80 % a 100 %, de uno o más diácidos alifáticos, o sus ésteres o sales,

B) mezclas de diácidos aromáticos y diácidos alifáticos que comprenden, con respecto al contenido de diácidos total:

- 40 % a 95 % en moles, preferentemente 45 % a 80 %, de uno o más diácidos aromáticos, o sus ésteres o sales,
- 5 % a 60 % en moles, preferentemente 20 % a 55 %, de uno o más diácidos alifáticos, o sus ésteres o sales,

C) mezclas de diácidos aromáticos y diácidos alifáticos que comprenden, con respecto al contenido de diácidos total:

- 95 % a 100 % en moles, preferentemente 97 % a 100 %, de uno o más diácidos aromáticos, o sus ésteres o sales,
- 0,5 % en moles, preferentemente 0 % a 3 %, de uno o más diácidos alifáticos, o sus ésteres o sales.

En otra realización preferente, dichas unidades de dicarboxilato de 1,4-butileno se derivan de mezclas que comprenden por lo menos dos diácidos aromáticos, que a su vez comprenden, con respecto al contenido total de diácidos aromáticos:

- 5 - entre 1 % y 99 % en moles, preferentemente entre 5 % y 95 %, y más preferentemente entre 10 % y 80 %, de ácido tereftálico, o sus ésteres o sus sales,
- entre 99 % y 1 % en moles, preferentemente entre 95 % y 5 %, y más preferentemente entre 90 % y 20 %, de ácido 2,5-furandicarboxílico, o sus ésteres o sus sales.

10 En otra realización preferente de la presente invención, dichas unidades de dicarboxilato de 1,4-butileno se derivan de mezclas que comprenden por lo menos dos diácidos alifáticos saturados que, a su vez, comprenden por lo menos 50 % en moles, preferentemente más de 60 % en moles, más preferentemente más de 65 % en moles con respecto al contenido total de diácidos alifáticos de uno o más diácidos alifáticos saturados seleccionados del grupo que comprende ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido brasílico, o sus ésteres C₁-C₂₄, preferentemente C₁-C₄, y sus mezclas.

15 En el caso de los copoliésteres, estos preferentemente comprenden más de 5 % en moles, más preferentemente más de 10 % en moles, todavía más preferentemente más de 25 % en moles de unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno. Además de las unidades de dicarboxilato de 1,4-butileno, dichos copoliésteres preferentemente comprenden unidades de dicarboxilato de alquileno en las que el grupo alquileno deriva de la condensación de uno o más dioles diferentes de 1,4-butanodiol preferentemente seleccionados del grupo que comprende dioles alifáticos saturados y dioles alifáticos insaturados, dioles aromáticos y sus mezclas. Más preferentemente, los dioles alifáticos saturados se seleccionan del grupo que comprende 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonaodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroinitol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol, dialquilenglicoles y polialquilenglicoles que presentan un peso molecular de entre 100 y 4000, tal como, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol y sus mezclas. Los dioles alifáticos insaturados se seleccionan más preferentemente del grupo que comprende cis-2-butén-1,4-diol, trans-2-butén-1,4-diol, 2-butín-1,4-diol, cis-2-pentén-1,5-diol, trans-2-pentén-1,5-diol, 2-pentín-1,5-diol, cis-2-hexén-1,6-diol, trans-2-hexén-1,6-diol, 2-hexín-1,6-diol, cis-3-hexén-1,6-diol, trans-3-hexén-1,6-diol, 3-hexín-1,6-diol y sus mezclas.

20 Los dioles aromáticos, por el contrario, se seleccionan más preferentemente del grupo que comprende 2,5-furanodimetanol, 2,4-furanodimetanol, 2,3-furanodimetanol, 3,4-furanodimetanol, más preferentemente 2,5-furanodimetanol y sus mezclas.

25 Respecto a los diácidos de las unidades de copoliéster repetidas diferentes de la unidad de dicarboxilato de 1,4-butileno, estos se seleccionan preferentemente de los diácidos anteriormente indicados para la unidad de dicarboxilato de 1,4-butileno misma.

30 Además de las unidades de dicarboxilato de 1,4-butileno y cualesquiera unidades diferentes de dicarboxilato de alquileno, los poliésteres y copoliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención preferentemente comprenden unidades repetidas derivadas de por lo menos un hidroxiaácido en una cantidad de entre 0 % y 49 %, preferentemente de entre 0 % y 30 % en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico. Son ejemplos de hidroxiaácidos convenientes, ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxiheptanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o láctidos. Los hidroxiaácidos pueden insertarse en la cadena sin modificación o también podrían haberse causado previamente que reaccionasen con diácidos o dioles.

35 Las moléculas largas con dos grupos funcionales que incluyen grupos funcionales no en la posición terminal también pueden encontrarse presentes en los poliésteres y copoliésteres según la presente invención, en cantidades no superiores a 10 % en moles con respecto a los moles totales de los componentes dicarboxílicos totales. Son ejemplos los ácidos de dímero, el ácido ricinoleico y los ácidos que incorporan grupos epoxi, incluyendo los polioxiéteres que presentan un peso molecular entre 200 y 10.000. También pueden encontrarse presentes diaminas, aminoácidos y aminoalcoholes en porcentajes de hasta 30 % en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico total.

40 Durante la preparación de los poliésteres y copoliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención, también pueden añadirse ventajosamente una o más moléculas que presentan múltiples grupos funcionales, en cantidades de entre 0,1 % y 3 % en moles con respecto a los moles totales del componente dicarboxílico (y cualesquiera hidroxiaácidos) con el fin de obtener productos ramificados. Son ejemplos de dichas moléculas, glicerol, pentaeritrol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritrol, triglicéridos de ácido y poliglicérols.

45 El peso molecular (Mn) de los poliésteres y copoliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención es preferentemente superior a 10.000 y preferentemente superior a 30.000. Respecto al índice de

dispersidad de los pesos moleculares, respecto a Mw/Mn, este índice es, por el contrario, preferentemente de entre 1,5 y 10, más preferentemente de entre 1,6 y 5, y todavía más preferentemente de entre 1,8 y 2,7.

5 Los pesos moleculares Mn y Mw pueden medirse mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). La medición puede llevarse a cabo con el sistema cromatográfico mantenido a 40 °C, utilizando un juego de tres columnas en serie (diámetro de partícula: 5 µm y porosidades de 500 Å, 10.000 Å y 100.000 Å, respectivamente), un detector de índice de refracción, cloroformo como eluyente (caudal: 1 ml/min) y la utilización de poliestireno como el patrón de referencia.

10 El contenido de grupos de ácido terminal en los poliésteres y copoliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención es preferentemente de entre 10 y 100, preferentemente de entre 20 y 60 meq/kg.

15 El contenido de grupos de ácido terminal puede medirse de la manera siguiente: se introducen 1,5 a 3 g del poliéster o copoliéster que debe analizarse en un matraz de 100 ml junto con 60 ml de cloroformo. Después de la disolución completa del poliéster, se añaden 25 ml de 2-propanol, junto con 1 ml de agua desionizada inmediatamente antes del análisis. La solución obtenida de esta manera se titula frente a una solución previamente estandarizada de NaOH en etanol. Se utiliza un indicador apropiado para determinar el punto final de valoración, tal como, por ejemplo, un electrodo de vidrio para las valoraciones basadas en ácido en solventes no acuosos. El contenido de grupos ácidos terminales se calcula basándose en el consumo de solución de NaOH en etanol utilizando la ecuación a continuación:

$$20 \quad \text{Contenido de grupos ácido terminales (meq/kg de polímero)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

en la que:

25 V_{eq} =ml de solución de NaOH en etanol en el punto final de la valoración de la muestra;
 V_b =ml de solución de NaOH en etanol requeridos para alcanzar un pH=9,5 durante la titulación de blanco;
 T=concentración de la solución de NaOH en etanol expresada en moles/litro;
 P=peso de la muestra, en gramos.

30 Preferentemente, los poliésteres y copoliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención presentan una viscosidad inherente (medida utilizando un viscosímetro de Ubbelohde para soluciones en CHCl₃ de concentración igual a 0,2 g/dl a 25 °C) superior a 0,3 dl/g, preferentemente de entre 0,3 y 2 dl/g, más preferentemente de entre 0,4 y 1,1 dl/g.

35 Preferentemente, los poliésteres según la presente invención son biodegradables. En el sentido de la presente invención, la expresión "poliésteres biodegradables" se refiere a poliésteres biodegradables de acuerdo con la norma EN 13432.

Los poliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención pueden sintetizarse de acuerdo con cualquiera de los procedimientos conocidos del estado de la técnica. En particular, pueden obtenerse ventajosamente mediante una reacción de policondensación.

40 Ventajosamente, el procedimiento de síntesis puede llevarse a cabo en la presencia de un catalizador adecuado. A título de ejemplo, son catalizadores adecuados los compuestos organometálicos de estaño (por ejemplo, los derivados del ácido estanoico), los compuestos de titanio (por ejemplo, ortobutiltitanato), los compuestos de aluminio (por ejemplo, el trisopropilo de Al) o los compuestos que contienen antimonio, zinc, zirconio o mezclas de los mismos.

45 Son ejemplos típicos de poliésteres y copoliésteres obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención, 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(adipato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,2-etileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,2-etileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-succinato de 1,2-etileno), 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(brasilato 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 1,2-etileno-co-1,4-tereftalato de butileno), poli(sebacato de 1,2-etileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,2-etileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(brasilato de 1,2-etileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,2-etileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,2-etileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,2-etileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,2-etileno), 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(brasilato 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 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato sebacato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato azelato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato y brasilato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato succinato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(sebacato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(azelato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(brasilato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(succinato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), poli(tereftalato de 1,4-butileno), poli(2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de 1,2-etileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de 1,3-propileno-co-tereftalato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de 1,3-propileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de 1,2-etileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno) poli(tereftalato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,2-etileno), y sus copolímeros en bloque o aleatorios. En una realización preferente, los poliésteres y copoliésteres según la presente invención se seleccionan preferentemente de poli(succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de 1,4-butileno), poli(2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno).

La presente exposición se refiere, además, a composiciones que comprenden poliésteres o copoliésteres que incorporan unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno que pueden obtenerse de dicho procedimiento para la eliminación del THF. Dichas composiciones pueden incluir uno o más componentes poliméricos y otro u otros aditivos, tanto orgánicos como inorgánicos.

Respecto a dicho otro u otros componentes poliméricos, estos se seleccionan preferentemente del grupo que comprende polímeros de vinilo clorado, por ejemplo PVC, elastómeros termoplásticos, por ejemplo cauchos de nitrilo y cauchos de SBR, poliésteres de hidroxilácido, tales como, por ejemplo, ácido poliláctico (PLA), poli(tereftalato de etileno), poli(2,5-furandicarboxilato de etileno), succinato de polietileno, sebacato de polietileno y poliamidas. Las composiciones que comprenden ácido poliláctico y poli(adipato de 1,4-butileno-co-tereftalato de 1,4-butileno) resultan particularmente preferentes.

Respecto a dicho otro u otros aditivos, estos pueden ser orgánicos, tal como, por ejemplo, almidón o celulosa, o inorgánicos, tal como, por ejemplo, carbonato cálcico, mica, talco o dióxido de titanio.

A continuación, la invención se ilustra mediante ejemplos, los cuales pretenden ser de naturaleza ilustrativa y no limitativa de la invención.

Ejemplos

Análisis de THF

Se molió en un molino una alícuota de 4 a 6 g de la muestra que debía analizarse, con un tamiz de 500 µm (tamaño medio de partícula de aproximadamente 200 µm en el percentil 50), trabajando en nitrógeno líquido.

Se introdujo una cantidad adecuada de la muestra que se había pesado (normalmente de aproximadamente 1 g para las muestras de las que ya se había eliminado el THF y de 50 a 100 mg para las muestras de las que todavía no se había eliminado el THF) en una botella con un espacio de cabeza de 20 ml; se añadió el patrón interno (5 µl de una solución al 0,2 % (p/v) de 2-metil-THF en 2-octanol) y la botella se selló con un tapón dotado de una membrana perforable de PTFE/caucho de silicona.

La botella se acondicionó a 125 °C durante 30 minutos, seguido de la inyección de 100 µl del espacio de cabeza en el CG-EM utilizando una jeringa para gases.

La CG estaba dotada de una columna de tipo ZB-624 de 30 m x 0,32 mm x 1,0 µm y se llevó a cabo la cuantificación mediante calibración frente a un patrón interno operando en modo de control selectivo de iones (SIM, por sus siglas en inglés) y utilizando las proporciones m/z=71 + 72 + 86.

Configuración del CG: 50 °C (isoterma 5'), rampa de calentamiento: 6 °C/min hasta 80 °C, seguido de 20 °C/min hasta 220 °C.

Portador: He, 1,0 ml/min

Volumen de inyección: 100 µl a 250 °C.

EJEMPLO 1 (eliminación de THF mediante convección forzada de gránulos en movimiento en un ciclo abierto)

Eliminación del THF de un poliéster de tereftalato de polibutileno alifático-aromático-co-adipato de butileno.

Equipo

1. Secador Piovan modelo DPM605 (capacidad de la tolva=70 litros);
2. Cargador neumático Piovan modelo S52 (capacidad de succión=4 litros);

Material gaseoso: aire (humedad relativa: 0,4 %);

Caudal gaseoso en la tolva=75 m³/h;

Temperatura del flujo gaseoso administrado en la tolva: 93°C (T de configuración);

Material: 50 kg de gránulos de un poliéster alifático-aromático que contiene 48 % en moles de unidades de tereftalato de 1,4-butileno con un índice de flujo de fusión (MFR, por sus siglas) (190 °C, 2,16 kg)=5,2/10 min (medida antes del secado a 90 °C durante 1 hora.

THF inicial en el material (valor medio de 3 muestras): 300 ppm.

Todo el material (50 kg) se introdujo en la tolva del equipo y se inició el procedimiento de desvolatilización a la T de configuración. El flujo gaseoso que comprendía aire se inyectó en el fondo de la tolva y se distribuyó sobre la masa de gránulos. Dicha masa de gránulos resultó uniformemente penetrada por el flujo de aire caliente que fluía hacia arriba a través de la tolva, que salió por su descarga y posterior eliminación desde la parte superior de la tolva. Se calentaba continuamente nuevo aire fresco hasta la temperatura configurada y se inyectó al interior de la tolva. Durante el procedimiento de desvolatilización, el cargador neumático sacó 3,3 kg de gránulos del fondo de la tolva a lo largo de 110 segundos y los devolvió a su parte superior. Esta operación produjo un movimiento casi continuo de los gránulos dentro de la tolva, en una dirección hacia abajo, en contracorriente al flujo gaseoso.

Se llevó a cabo el procedimiento durante un tiempo total de 48 horas, después de las cuales se determinó el contenido final de THF de los gránulos y se encontró que era de 0,5 ppm (valor medio de 2 muestras).

Al final del procedimiento de eliminación del THF, se redujo la temperatura a 35 °C y se mantuvieron las condiciones de flujo gaseoso durante 12 horas.

El poliéster desvolatilizado se indicará en lo sucesivo como "poliéster AARR1".

Preparación de una composición que comprende el poliéster AARR1

Se utilizó el poliéster AARR1 para fabricar una composición ("Composición 1") mediante alimentación de 10,1 kg/hora de una premezcla de polímero que comprendía 36,2 % en peso de poliéster AARR1, 62,2 % de ácido poliláctico Naturewoks INGENIO 3251D, 0,95 % de talco y 0,65 % de dióxido de titanio en un extrusor de doble husillo San Giorgio MCM-25HT LID 25 mm D mediante una unidad de dosificación gravimétrica con los parámetros operativos siguientes:

RPM: 150

Perfil térmico 50-150-200 x 9 - 155 x 3 °C

Desgasificación por vacío: -0,9 bar

sistema 4x LID1 orificio de 4 mm.

La presión de cabeza era de entre 10 y 20 bar; el par era de entre 40 y 50 bar y la temperatura del fundido en el cabezal del extrusor era de entre 155 °C y 160 °C.

El extruido obtenido de esta manera seguidamente se enfrió en un baño de agua (23 °C) y se eliminó el agua superficial con una corriente de aire. Seguidamente, las barras se cortaron en cilindros pequeños utilizando un cortador de cuchilla.

La composición 1 presentaba un contenido de THF de 11 ppm y un flujo de extruido MFR=19 g/10 min.

Eliminación del THF de la composición 1

Equipo:

1. Secador Piovan modelo DPM605 (capacidad de la tolva=70 litros);

2. Cargador neumático Piovan modelo S52 (capacidad de succión=4 litros);

Material gaseoso: aire (humedad relativa: 0,4 %);

Caudal gaseoso en la tolva=75 m³/h;

Temperatura del flujo gaseoso inyectado al interior de la tolva: 93°C (T de configuración);

Material: 50 kg del producto "Composición 1" en la forma de gránulos

THF inicial en el material (valor medio de 2 muestras): 11 ppm.

Todo el material (50 kg) se introdujo en la tolva del equipo y se inició el procedimiento de desvolatilización a la T de configuración. El flujo gaseoso que comprendía aire se inyectó por el fondo de la tolva y se distribuyó sobre la masa de gránulos. Dicha masa de gránulos resultó uniformemente penetrada por el flujo de aire caliente que fluía hacia arriba a través de la tolva, que salió por su descarga y posterior eliminación desde la parte superior de la tolva. Se calentaba continuamente nuevo aire fresco hasta la temperatura configurada y se inyectaba al interior de la tolva. Durante el procedimiento de desvolatilización, el cargador neumático sacó 3,3 kg de gránulos del fondo de la tolva a

lo largo de 110 segundos y los devolvió a la tolva por su parte superior. Esta operación produjo un movimiento casi continuo de los gránulos dentro de la tolva, en una dirección hacia abajo, en contracorriente al flujo gaseoso.

5 Se llevó a cabo el procedimiento durante un tiempo de precalentamiento de 12 horas + 48 horas a la T de configuración, al final de las cuales se determinó el contenido final de THF de los gránulos y se encontró que era de 1,8 ppm (valor medio de 2 muestras).

10 Al final del procedimiento de eliminación de THF, se secó la muestra a 55 °C durante 24 horas, manteniendo las condiciones de flujo gaseoso durante 12 horas.

EJEMPLO 2 (eliminación del THF mediante convección forzada de gránulos en movimiento en un ciclo abierto)

Eliminación del THF de un poliéster de tereftalato de polibutileno alifático-aromático-co-adipato de butileno.

15 Equipo

1. Secador Piovan modelo DPM605 (capacidad de la tolva=70 litros);

2. Cargador neumático Piovan modelo S52 (capacidad de succión=4 litros);

Material gaseoso: aire (humedad relativa: 0,4 %);

20 Caudal gaseoso en la tolva=75 m³/h;

Temperatura del flujo gaseoso administrado en la tolva: 93°C (T de configuración);

Material: 50 kg de gránulos de un poliéster alifático-aromático que contiene 48 % en moles de unidades de tereftalato de 1,4-butileno con un índice de flujo de fusión (MFR) (190 °C, 2,16 kg)=6 g/10 min (medida antes del secado a 90 °C durante 1 hora).

25 THF inicial en el material (valor medio de 3 muestras): 9,7 ppm.

30 Todo el material (50 kg) se introdujo en la tolva del equipo y se inició el procedimiento de desvolatilización a la T de configuración. El flujo gaseoso que comprendía aire se inyectó por el fondo de la tolva y se distribuyó sobre la masa de gránulos. Dicha masa de gránulos resultó uniformemente penetrada por el flujo de aire caliente que fluía hacia arriba a través de la tolva, que salió por su descarga y posterior eliminación desde la parte superior de la tolva. Se calentaba continuamente nuevo aire fresco hasta la temperatura configurada y se inyectaba al interior de la tolva. Durante el procedimiento de desvolatilización, el cargador neumático sacó 3,3 kg de gránulos del fondo de la tolva a lo largo de 110 segundos y los devolvió a la tolva por su parte superior. Esta operación produjo un movimiento casi continuo de los gránulos dentro de la tolva, en una dirección hacia abajo, en contracorriente al flujo gaseoso.

35 Se llevó a cabo el procedimiento durante un tiempo total de 48 horas, después de las cuales se determinó el contenido final de THF de los gránulos y se encontró que era de 0,6 ppm (valor medio de 2 muestras).

40 Al final del procedimiento de eliminación del THF, se redujo la temperatura a 35 °C y se mantuvieron las condiciones de flujo gaseoso durante 12 horas.

El poliéster desvolatilizado se indicará en lo sucesivo como "poliéster AARR2".

45 Preparación de una composición que comprende el poliéster AARR2

Se utilizó el poliéster AARR2 para fabricar una composición ("Composición 2") mediante alimentación de 10,1 kg/hora de una premezcla de polímero que comprendía 36,2 % en peso de poliéster AARR2, 62,2 % de ácido poliláctico Naturewoks INGEO 3251D, 0,95 % de talco y 0,65 % de dióxido de titanio en un extrusor de doble husillo San Giorgio MCM-25HT LID 25 mm D mediante una unidad de dosificación gravimétrica con los parámetros operativos siguientes:

50 RPM: 150

Perfil térmico 50-150-200 x 9 - 155 x 3 °C

Desgasificación por vacío: -0,9 bar

55 sistema 4x LID1 orificio de 4 mm.

La presión de cabeza era de entre 10 y 20 bar; el par era de entre 40 y 50 bar y la temperatura del fundido en el cabezal del extrusor era de entre 155 °C y 160 °C.

60 El extruido obtenido de esta manera seguidamente se enfrió en un baño de agua (23 °C) y se eliminó el agua superficial con una corriente de aire. Seguidamente, las barras se cortaron en cilindros pequeños utilizando un cortador de cuchilla.

La composición 2 presentaba un contenido de THF de 15 ppm y un índice de flujo de fusión MFR=18,5 g/10 min.

65 Eliminación del THF de la composición 2

Equipo:

1. Secador Piovan modelo DPM605 (capacidad de la tolva=70 litros);
 2. Cargador neumático Piovan modelo S52 (capacidad de succión=4 litros);
- 5 Material gaseoso: aire (humedad relativa: 0,4 %);
Caudal gaseoso en la tolva=75 m³/h;
Temperatura del flujo gaseoso inyectado al interior de la tolva: 93°C (T de configuración);
Material: 50 kg del producto "Composición 2" en la forma de gránulos (dimensión media de los gránulos=3,4 mm;
densidad aparente de los gránulos=0,82 kg/litro);
- 10 THF inicial en el material (valor medio de 2 muestras): 15 ppm.

15 Todo el material (50 kg) se introdujo en la tolva del equipo y se inició el procedimiento de desvolatilización a la T de configuración. El flujo gaseoso que comprendía aire se inyectó por el fondo de la tolva y se distribuyó sobre la masa de gránulos. Dicha masa de gránulos resultó uniformemente penetrada por el flujo de aire caliente que fluía hacia arriba a través de la tolva, que salió por su descarga y posterior eliminación desde la parte superior de la tolva. Se calentaba continuamente nuevo aire fresco hasta la temperatura configurada y se inyectaba al interior de la tolva. Durante el procedimiento de desvolatilización, el cargador neumático sacó 3,3 kg de gránulos del fondo de la tolva a lo largo de 110 segundos y los devolvió a la tolva por su parte superior. Esta operación produjo un movimiento casi continuo de los gránulos dentro de la tolva, en una dirección hacia abajo, en contracorriente al flujo gaseoso.

20 Se llevó a cabo el procedimiento durante un tiempo de precalentamiento de 12 horas + 48 horas a la T de configuración, al final de las cuales se determinó el contenido final de THF de los gránulos y se encontró que era de 2,0 ppm (valor medio de 2 muestras).

25 Al final del procedimiento de eliminación de THF, se secó la muestra a 55 °C durante 24 horas, manteniendo las condiciones de flujo gaseoso durante 12 horas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación del tetrahidrofurano de poliésteres o copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno, o de composiciones que los comprenden en la forma de gránulos, polvos, virutas, partículas, granos, trozos, fragmentos, hojuelas o laminillas de cualquier forma obtenidos mediante una operación de molienda, así como artículos manufacturados acabados, que comprende las etapas siguientes:
 1. proporcionar poliésteres o copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno, mediante una reacción de policondensación, o composiciones que los comprenden, en donde dichos poliésteres o copoliésteres presentan un peso molecular Mn superior a 30.000 y una viscosidad inherente de entre 0,3 y 2 g/dl, en donde dicho Mn y dicha viscosidad inherente se miden tal como se define en la descripción;
 2. poner en contacto un flujo gaseoso con dichos poliésteres o copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno, o con composiciones que los comprenden, a una temperatura comprendida en el intervalo de entre 60 °C y 150 °C, a una presión absoluta de entre 800 mbar y 5 bar, en el que dicho flujo gaseoso se calienta antes de ponerlo en contacto con dichos poliésteres, copoliésteres o sus composiciones, y dichos poliésteres, copoliésteres o sus composiciones se ponen en movimiento para optimizar el contacto con dicho flujo gaseoso;
 3. separar el flujo gaseoso que contiene tetrahidrofurano respecto de los poliésteres o copoliésteres o composiciones que lo contienen, y
 4. recuperar los poliésteres o copoliésteres, o composiciones que los contienen, con un contenido de tetrahidrofurano residual inferior a 10 ppm.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, al final de la etapa 3, el contenido de tetrahidrofurano es inferior a 6 ppm.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que, al final de la etapa 3, el contenido de tetrahidrofurano es inferior a 4 ppm.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, al final de la etapa 3, el contenido de tetrahidrofurano es de 3 ppm o inferior.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el flujo gaseoso se pone en contacto con los poliésteres, copoliésteres o sus composiciones a una temperatura comprendida en el intervalo de entre 70 °C y 145 °C.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el flujo gaseoso se pone en contacto con los poliésteres, copoliésteres o sus composiciones a una temperatura comprendida en el intervalo de entre 80 °C y 140 °C.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el flujo gaseoso se pone en contacto con los poliésteres, copoliésteres o sus composiciones a una temperatura comprendida en el intervalo de entre 90 °C y 130 °C.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el flujo gaseoso se pone en contacto con los poliésteres, copoliésteres o sus composiciones a una presión absoluta de entre 900 mbar y 2 bar.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el flujo gaseoso se pone en contacto con los poliésteres, copoliésteres o sus composiciones a una presión absoluta de entre 1 bar y 1,5 bar.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, llevado a cabo en uno o más secadores verticales, horizontales o inclinados de tambor giratorio o lecho fluidizado, horno de secado de cinta, recipiente, columnas de lecho fijo, semifluido o fluidizado, o difusores.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho flujo gaseoso comprende aire, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, helio y mezclas de los mismos.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho flujo gaseoso está compuesto por aire.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dichos poliésteres y copoliésteres que comprenden unidades repetidas de dicarboxilato de 1,4-butileno se seleccionan de poli(succinato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-tereftalato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,4-butileno-co-2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de 1,4-butileno) y poli(2,5-furandicarboxilato de 1,4-butileno).