



(51) МПК

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(52) СПК

C08G 63/78 (2017.08); C08G 63/16 (2017.08); C08L 67/02 (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2015136801, 27.11.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.11.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.03.2013 ЕР 13159394.9

(43) Дата публикации заявки: 21.04.2017 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 25.10.2018

(15) Информация о коррекции:
Версия коррекции №1 (W1 C2)(48) Коррекция опубликована:
17.12.2018 Бюл. № 35(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 15.10.2015(86) Заявка РСТ:
ЕР 2013/074882 (27.11.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/139602 (18.09.2014)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

КОСТА Либорио Ивано (CH),
НИЗИНГ Филип (CH),
ТАНЧИНИ Франческа (CH),
ПФИСТЕР Давид (CH),
СТОРТИ Джузеппе (CH),
МОРБИДЕЛЛИ Массимо (CH)

(73) Патентообладатель(и):

ЗУЛЬЦЕР ХЕМТЕХ АГ (CH)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2010/077133 A1, 08.07.2010. US
2010/0174044 A1, 08.07.2010. US 2009/0124763
A1, 14.05.2009. KR 1020120107573 A,
04.10.2012. RU 2606515 C2, 10.01.2017.

RU 2670758 C9

RU 2670758 C9

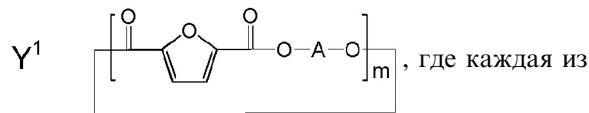
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЭФИРНОГО ПОЛИМЕРА, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ
ПОЛИЭФИРНЫЙ ПОЛИМЕР, СОДЕРЖАЩИЙ ФУРАНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ, И ПОЛУЧАЕМАЯ ПРИ
ЭТОМ КОМПОЗИЦИЯ ПОЛИЭФИРНОГО ПОЛИМЕРА, А ТАКЖЕ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

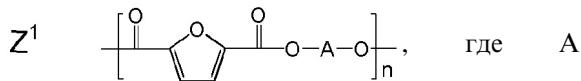
Настоящее изобретение относится к способу получения композиции полиэфирного полимера, включающей полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, отличающийся тем, что указанный способ включает стадию взаимодействия циклического полиэфирного

олигомера, в присутствии катализатора, на стадии полимеризации с раскрытием кольца в условиях температуры реакции и длительности реакции, достаточных для получения полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья, где либо: (I) циклический полиэфирный олигомер

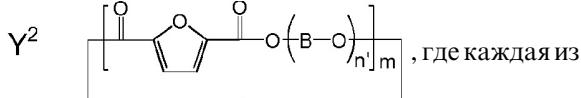
включает



групп А представляет собой необязательно замещенную линейную или разветвленную алкильную группу, и m обозначает целое число от 1 до 20, предпочтительно, от 2 до 15, и наиболее предпочтительно, от 3 до 10, и полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает структуру

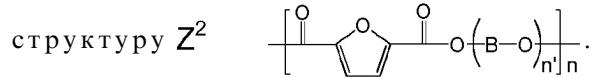


определен ранее и n обозначает целое число от 10 до 1000000; либо (II) циклический полиэфирный олигомер включает структуру



групп В представляет собой необязательно замещенную линейную или разветвленную алкильную группу и n' обозначает целое число от 1 до 20, предпочтительно, от 2 до 10, и т

определен ранее, и полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает



Также описана композиция полиэфирного полимера для применения в процессах экструзии, инжекционного формования или формования раздувом, получаемая по указанному способу, где указанная композиция полиэфирного полимера включает полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья и включающий либо структуру Z^1 , либо Z^2 , и циклический полиэфирный олигомер, включающий структуру Y^1 или Y^2 , предпочтительно в концентрации менее 5, более предпочтительно менее 1, и еще более предпочтительно менее 0,5 вес.% в составе данной композиции. Технический результат – упрощение способа получения композиции полиэфирного полимера, не имеющей длительного срока проведения полимеризации и тенденции к образованию больших количеств летучих побочных продуктов. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 11 ил., 2 пр.



(51) Int. Cl.

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

Note: Bibliography reflects the latest situation

(52) CPC

C08G 63/78 (2017.08); C08G 63/16 (2017.08); C08L 67/02 (2017.08)

(21)(22) Application: 2015136801, 27.11.2013

(24) Effective date for property rights:
27.11.2013

Priority:

(30) Convention priority:
15.03.2013 EP 13159394.9

(43) Application published: 21.04.2017 Bull. № 12

(45) Date of publication: 25.10.2018

(15) Correction information:
Corrected version no1 (W1 C2)(48) Corrigendum issued on:
17.12.2018 Bull. № 35

(85) Commencement of national phase: 15.10.2015

(86) PCT application:
EP 2013/074882 (27.11.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/139602 (18.09.2014)Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

KOSTA Liborio Ivano (CH),
NIZING Filip (CH),
TANCHINI Francheska (CH),
PFISTER David (CH),
STORTI Dzhuzeppe (CH),
MORBIDELLI Massimo (CH)

(73) Proprietor(s):

ZULTSER KHEMTEKH AG (CH)

RU 2670758 C9

RU 2670758 C9

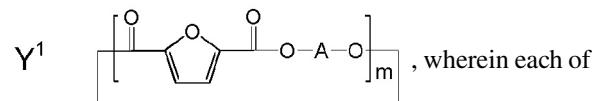
(54) PROCESS TO PREPARE A POLYESTER POLYMER COMPOSITION COMPRISING A POLYESTER POLYMER HAVING FURANIC UNITS AND A POLYESTER POLYMER COMPOSITION OBTAINABLE THEREBY AND THE USE THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

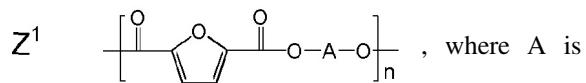
SUBSTANCE: present invention relates to a process for the preparation of a polyester polymer composition comprising a polyester polymer containing furanic units, characterized in that said method comprises a step of reacting a cyclic polyester oligomer in the presence of a catalyst, in a ring-opening polymerization step under reaction temperature conditions and reaction times sufficient to produce a polyester polymer containing

furanic units, wherein either: (I) the cyclic polyester oligomer includes the structure

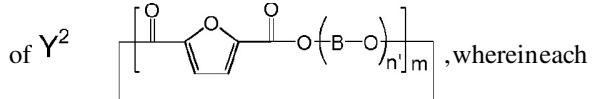


the A groups is an optionally substituted linear or branched alkyl group and m is an integer from 1 to 20, preferably from 2 to 15, and most preferably from 3 to

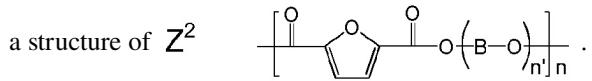
10, and the polyester polymer containing furan units includes a structure of



defined earlier and n is an integer from 10 to 1,000,000; or (II) the cyclic polyester oligomer includes a structure



of the B groups is an optionally substituted linear or branched alkyl group and n' is an integer from 1 to 20, preferably from 2 to 10, and m is previously defined, and a polyester polymer containing furan units includes



Also described is a polyester polymer composition for use in extrusion, injection molding or blow molding processes produced by said process, wherein said polyester polymer composition comprises a polyester polymer containing furanic units and comprising either Z^1 , or Z^2 , and a cyclic polyester oligomer comprising a Y^1 or Y^2 , preferably at a concentration of less than 5, more preferably less than 1, and even more preferably less than 0.5 % by weight in the composition.

EFFECT: simplifying the process for producing a polyester polymer composition having no long polymerization time and a tendency to form large amounts of volatile by-products.

15 cl, 11 dwg, 2 ex

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу получения композиции полиэфирного полимера, включающей полиэфирный полимер, который содержит фурановые звенья, а также к указанной композиции полиэфирного полимера, получаемой согласно 5 указанному способу, и к использованию указанной композиции в процессах экструзии, инжекционного формования и формования раздувом.

Полиэфиры представляют собой важный класс коммерчески применимых полимеров с полезными физическими и механическими свойствами, подходящими для разного рода их применения. Полиэфиры находят широкое применение, в частности, в качестве 10 волокон, покрытий, пленок или в составе композитов. Большая часть промышленных полиэфиров, таких как полиэтилентерефталат (ПЭТ (PET)), полибутилентерефталат (ПБТ (PBT)) и полиакрилаты, получают на основе мономеров, добываемых из нефтехимического сырья. В связи с ограниченными нефтяными ресурсами, колебаниями 15 в цене на нефть, политической нестабильностью в некоторых регионах ее добычи, а также с усилением внимания к вопросам охраны окружающей среды, растет интерес к 20 полиэфирам биологической природы, получаемым из возобновляемых источников.

В настоящее время в варианте коммерческого и пилотного производства используется всего несколько полиэфиров на биологической основе. Репрезентативные примеры 25 природных полиэфиров включают полигидроксиалканоаты (ПГА (PHA)), которые представляют собой линейные полиэфиры, получаемые в результате микробной ферментации сахаров или липидов. Однако ПГА не получили широкое промышленное применение из-за свойственных им ограничений по выходу продукции и по проблемам, 30 связанным с обработкой в процессе производства.

Другим примером получаемого в варианте коммерчески применимого

25 производственного процесса полусинтетического полиэфира биологического происхождения является полимолочная кислота (ПМК (PLA)), которая может быть получена в результате поликонденсации молочной кислоты или полимеризации с раскрытием кольца циклического диэфирного лактида. Хотя в настоящее время известно множество вариантов применения ПМК, это соединение, будучи алифатическим 30 полиэфиром, неприемлемо для использования его с целью замещения ароматических полиэфиров нефтехимической природы, в таких процессах, как экструзия при повышенной температуре или формование или производство бутылей. Поскольку основная часть строительных блоков биологической природы получена из 35 неароматических соединений, таких как сахара или крахмал, то подавляющее большинство полимеров биологической природы отличается этим недостатком. Примеры других такого рода алифатических полимеров биологического происхождения включают полибутиленсукцинат (ПБС (PBS)) или полимеры, построенные на основе себациновой или адипиновой кислот.

По указанным причинам, поиск полимеров биологического происхождения,

40 содержащих ароматические строительные блоки, представляет в настоящее время особый интерес. Перспективным в этом отношении классом ароматических мономеров биологической природы являются фураны, такие как фуран-2,5-дикарбоновая кислота (ФДК (FDA)), 5-(гидроксиметил)фуран-2-карбоновая кислота (ГМФК (HMFA)) и 2,5-бис(гидроксиметил)фуран (БГМФ (BHMF)), которые могут быть получены из 45 интермедиатов фурфурола (2-фуранкарбоксальдегид) и 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоксальдегида (ГМФ (HMF)), которые могут быть получены при кислотном катализе в реакции термической дегидратации пентоз (C5) и гексоз (C6). Химическая близость фуранового кольца и фенильного кольца позволяет замещать фенильные

полимеры, такие как полиэтилентерефталат (ПЭТ (PET)), полимерами на основе фурана.

Получение полиэфиров из фурановых строительных блоков в ходе реакций поликонденсации, осуществляемых при нагревании смеси двухатомных спиртов и двухатомных кислот или диэфиров при высоких температурах в присутствии

- 5 металлогорганического или кислотного катализатора, известно и описано, например, в US 2551731 и US 8143355 B2. Для того, чтобы эта равновесная реакция проходила в направлении получения полимера, необходимо удалять образуемые в ходе реакции воду или побочные продукты, такие как спирт, что достигается в типичном случае при пониженном давлении или в потоке газа при повышенных температурах. В этой связи,
- 10 в процесс требуется включать сложную и дорогостоящую реакцию и соответствующее оборудование для деволатилизации (удаления летучих продуктов), эффективное для целей завершения реакции, так как необходима деволатилизация значительных количеств летучих соединений от высоковязкого расплава полимера, которая позволяла бы удалить и далее конденсировать эти летучие соединения. Поскольку, если указанные
- 15 реакции поликонденсации и деволатилизации будут недостаточно эффективны, не удастся получить высокомолекулярный полиэфир, обладающий полезными механическими и другими свойствами.

При этом, высокие температуры и длительное время выдерживания, необходимые для проведения полимеризации и деволатилизации, ведут зачастую к нежелательным

- 20 побочным реакциям, таким как разложение мономера, олигомера или полимера, образование межмолекулярных связей, ведущее к появлению разветвленных форм, и окисление конечного продукта с развитием соответствующей окраски. Кроме того, значительные количества летучих органических соединений, таких как спиртовые побочные продукты, не могут быть просто удалены в атмосферу, их необходимо
- 25 восстановить для введения в рецикл с целью получения нового мономера или для запуска термального рецикла. Указанные процессы восстановления и рецикла, направленные на получение нового мономера, ведут к повышению стоимости хранения и транспортировки, если установка для полимеризации не встроена в единую цепь процесса производства мономера.

- 30 В заключение, следует отметить, что было бы желательно иметь способ получения полиэфиров из фурановых строительных блоков, в случае которых не образуются большие количества воды или побочные спиртовые продукты и где, соответственно, отсутствует необходимость в проведении сложной реакции и в применении высокоэффективного оборудования для деволатилизации или жестких
- 35 высокотемпературных условий с последующей стадией деволатилизации для достижения полной полимеризации и в итоге получения из фурановых строительных блоков высокомолекулярных полимеров, содержащих фурановые звенья.

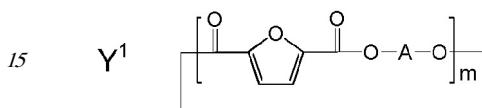
КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

- С учетом достигнутого в настоящее время уровня техники, целью настоящего
- 40 изобретения стала разработка упрощенного способа получения композиции полиэфирного полимера, включающей полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, и который не имеет указанных выше недостатков, в особенности, в том, что касается длительного срока проведения полимеризации, тенденции к образованию больших количеств летучих побочных продуктов, таких как вода или спирт,
- 45 сопряженных с необходимостью использования сложных и дорогостоящих высокоэффективных систем деволатилизации, что особенно справедливо для варианта получения высокомолекулярных полиэфирных полимеров. С указанной целью связана задача устранения термического разложения и обесцвечивания полимера в результате

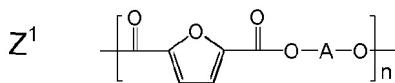
жестких условий полимеризации и деволатилизации, проводимых при высоких температурах и в течение длительного периода времени. Другие объекты настоящего изобретения относятся к композиции полиэфирного полимера, получаемой в рамках указанного способа, и к применению указанного полиэфирного полимера в процессах 5 экструзии, инжекционного формования и формования раздувом.

Согласно настоящему изобретению, указанные цели могут быть достигнуты за счет применения способа получения композиции полиэфирного полимера, включающей полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, где указанный способ включает стадию взаимодействия циклического полиэфирного олигомера в присутствии

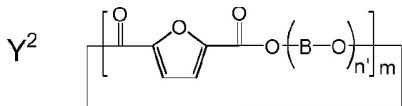
10 катализатора на стадии полимеризации с раскрытием кольца, где температурные условия реакции и длительность реакции позволяют получать полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, и где либо (I) циклический полиэфирный олигомер включает структуру Y1,



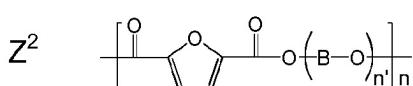
где каждая из групп А представляет собой необязательно замещенную линейную, 20 разветвленную или циклическую алкильную, фенильную, арильную или алкиларильную группу, и m обозначает целое число от 1 до 20, предпочтительно от 2 до 15, наиболее 25 предпочтительно, от 3 до 10, и полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает структуру:



25 где А определен выше и n обозначает целое число от 10 до 1000000, или (II) циклический полиэфирный олигомер включает структуру:



30 где каждая из групп В представляет собой необязательно замещенную линейную, разветвленную или циклическую алкильную, фенильную, арильную или алкиларильную группу, n' обозначает целое число от 1 до 20, предпочтительно от 2 до 10 и m принимает значения от 1 до 20, предпочтительно от 2 до 15, наиболее предпочтительно, от 3 до 10, и m определен ранее, и полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает структуру:



где В, n' и n определены выше.

Согласно настоящему изобретению, указанные выше другие цели достигаются прежде

40 всего за счет композиции полиэфирного полимера, получаемой по указанному выше способу, где указанная композиция полиэфирного полимера включает: полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья и включающий либо структуру Z1, либо Z2, и циклический полиэфирный олигомер, включающий либо структуру Y1, либо Y2, предпочтительно в концентрации менее 5, более предпочтительно менее 1, и еще более 45 предпочтительно менее 0,5 вес.%, в составе указанной композиции.

Указанная композиция полиэфирного полимера применяется, в соответствии с настоящим изобретением, в процессах экструзии, инжекционного формования или формования раздувом.

Настоящее изобретение позволяет достичь указанных выше целей и дает решение проблемы за счет циклического полиэфирного олигомера, включающего либо структуру Y1, либо Y2. Указанные циклические олигомеры предпочтительно получают в рамках реакции конденсации, приводящей к высокой степени конверсии и при удалении примесей 5 линейных соединений, так что в этом случае отсутствуют карбоновая кислота или свободные OH группы, как в случае мономеров, таких как 2,5-фурандикарбоновая кислота или этиленгликоль, пропандиол или бутандиол. В этой связи последующая реакция циклических олигомеров по настоящему изобретению с образованием 10 высокомолекулярного полимера не будет высвобождать больших количеств воды, как это имеет место в случае рассматриваемых мономеров. Указанные циклические олигомеры также не содержат сложных эфиров летучих монофункциональных спиртов, таких как диметиловый или диэтиловый эфир 2,5-фурандикарбоновой кислоты. В этой связи последующая реакция рассматриваемых циклических олигомеров по настоящему 15 изобретению с образованием высокомолекулярного полимера не будет высвобождать больших количеств летучих побочных продуктов спиртовой природы, как это происходит в случае мономеров.

Отсутствие больших количеств летучих соединений, воды или спиртовых компонентов, в ходе производства при полимеризации и любой последующей стадии 20 деволатилизации позволяет упростить применяемые системы деволатилизации и смягчить условия применяемого способа деволатилизации, поскольку лишь относительно небольшие количества летучих соединений будут присутствовать в полимерной 25 композиции, получаемой после полимеризации циклического олигомера. В частности, в связи со своим молекулярным весом, циклический олигомер не очень летуч. Кроме того, поскольку циклический олигомер не содержит свободные кислотные и/или гидроксильные группы, остаточные количества непрореагировавшего циклического 30 олигомера не будут оказывать отрицательного влияния на химические свойства, цвет и термостабильность полимерной композиции. Таким образом, благодаря соответствующей форме и природе, циклический полиэфирный олигомер позволяет получать высокомолекулярный полимер в относительно мягких условиях, как по фактору длительности реакции, так и температурным условиям, причем применительно 35 и к реакции полимеризации, и к стадии деволатилизации, что позволяет избежать значительного термического разложения полимерной композиции.

Неожиданно все эти результаты были получены без затрат на разработку особых условий реакции и оборудования для деволатилизации, включающего применение 40 вакуума и/или потока инертного газа при повышенных температурах в течение длительного периода времени. Согласно настоящему изобретению, все описанные здесь реакции и операции, включающие образование значительных количеств летучих соединений, таких как вода и спирты, отводятся в направлении к стадии продукции циклического полиэфирного олигомера, и таким образом, лишь небольшие количества 45 таких летучих соединений будут генерироваться в процессе полимеризации. При этом удаление и восстановление и/или рециклическая обработка таких видов встроена в производственную линию процесса получения олигомера. Этот подход также устраняет необходимость транспортировки таких материалов между установками получения мономера и полимера, которые могут быть географически удалены друг от друга.

В предпочтительном варианте осуществления данного способа, температура реакции составляет от 30 до 350, предпочтительно от 80 до 300, наиболее предпочтительно, от 110 до 280°C, и длительность реакции на стадии полимеризации с раскрытием кольца составляет от 10 до 300, предпочтительно, от 20 до 240, и наиболее предпочтительно,

от 30 до 180 минут. Было обнаружено, что такие показатели длительности реакции и температур достаточны для получения высокомолекулярного полимера, и при этом позволяют избежать значительного термического разложения, ведущего к нежелательному обесцвечиванию, обрыву цепи или разветвлению.

5 В конкретном предпочтительном варианте осуществления данного способа, используемый катализатор выбран из основания, предпочтительно алкоксида металла, или катализатора на основе кислоты Льюиса, а стадия полимеризации с раскрытием кольца предпочтительно проводится в присутствии инициатора, содержащего по меньшей мере одну или более гидроксильных групп. Применение таких катализаторов 10 и инициаторов позволяет получать композиции высокомолекулярного полиэфирного полимера в относительно мягких условиях, применительно к температуре реакции и ее длительности. Это также повышает производительность процесса и минимизирует разложение и обесцвечивание продукта.

15 В более конкретном предпочтительном варианте осуществления данного способа, используемый катализатор представляет собой катализатор на основе кислоты Льюиса и предпочтительно это алкоксид или карбоксилат олова, цинка или алюминия или титана, и инициатор, если он присутствует, выбран из группы, состоящей из воды, 1-оканола, 2-этилгексанола, 1-деканола, изодецилового спирта, 1-ундеканола, 1-додеканола, 2-метил-2-пропанола, 4-фенил-2-бутанола, 1,3-пропандиола и 20 пентаэритрита. В еще более конкретном варианте осуществления данного способа, катализатор на основе кислоты Льюиса представляет собой октоат олова и инициатор представляет собой либо 1-октанол, либо 2-этилгексанол. Было обнаружено, что такого рода катализаторы и инициаторы особенно эффективны в способе по настоящему изобретению.

25 В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению, используемый катализатор присутствует в количестве, относительно массы циклического полиэфирного олигомера, на уровне от 1 ч.млн. до 1 масс.%, предпочтительно, от 10 до 1000 ч./млн., более предпочтительно, от 50 до 500 ч./млн. Использование катализатора в таком диапазоне значений позволяет, как было показано, проводить полимеризацию 30 с раскрытием кольца в относительно мягких условиях, применительно к температуре реакции и ее длительности, избегая при этом катализа нежелательных побочных реакций в ходе этого процесса. Кроме того, удается также избежать контаминации композиции полиэфирного полимера, получаемой в качестве продукта, большими количествами непогашенных остатков катализатора, что могло бы привести к разложению и/или 35 обесцвечиванию на последующей стадии термической обработки, такой как экструзия или формовка. Кроме того, при этом достигается эффективный баланс между стоимостью и выходом продукта.

Аналогично, в другом предпочтительном варианте осуществления данного способа, инициатор, если он присутствует, используется в количестве, составляющем от 1 до 40 100, предпочтительно от 10 до 50 ммоль на кг циклического полиэфирного олигомера. Такие значения позволяют достичь высокой продуктивности при реализации этого способа, при минимизации побочных реакций, контаминации получаемого в виде композиции полиэфирного полимера продукта, а также снижения потребления исходного материала, и, соответственно, затрат.

45 В еще одном предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению, стадию полимеризации с раскрытием кольца проводят в циркуляционном реакторе и реакторе идеального вытеснения, где один или оба этих реактора предпочтительно оснащены статическими элементами для перемешивания. В случае

циркуляционного реактора, добавляемый циклический олигомер и катализатор тщательно смешивают с частично полимеризованным продуктом, который уже находится в реакторе и уже прошел начальную полимеризацию. В альтернативном варианте, циклический олигомер и катализатор заранее перемешивают в проточном 5 аппарате, и полученную смесь затем вносят в циркуляционный реактор. Один из благоприятных результатов такого подхода определяется тем фактом, что реологические характеристики реакционной смеси меняются в реакторе циркуляционного типа весьма постепенно, что позволяет контролировать поток жидкости в реакторе. При этом отсутствуют крупные скачки в значениях вязкости на коротких участках и тепло, 10 высвобождаемое в ходе реакции, распределяется равномерно по реактору. Из-за повышенной скорости тока жидкости и наличия в предпочтительном варианте перемешивающих элементов, значительно повышается скорость отвода тепла из реактора, что также способствует контролю условий реакции. Более конкретно, сочетание высокой скорости потока и перемешивающих элементов приводит к усилению 15 гомогенности температурных условий, и, соответственно, к более равномерному распределению тепла (оцениваемого по значениям температур) в циркуляционном реакторе. Это также сужает разброс значений по длительности процесса распределения. При этом в данном процессе устраняются горячие пятна, что снижает обесцвечивание полимера.

20 Предварительно полимеризованную реакционную смесь постоянно отводят из циркуляционного реактора и непрерывно подают в реактор идеального вытеснения, где она подвергается дальнейшей полимеризации до уровня конверсии, равного по меньшей мере 90%. В случае реактора идеального вытеснения, который предпочтительно оснащен статическими перемешивающими элементами и/или устройством для 25 теплообмена, полимеризация может быть проведена с достижением высокой скорости конверсии. Использование статических перемешивающих элементов и/или устройств для теплообмена в реакторе идеального вытеснения типа обеспечивает более интенсивное перемешивание и гомогенное распределение тепла (оцениваемое по значениям температуры). В этой связи, в данном случае могут жестко контролироваться 30 такие показатели, как распределение по молекулярному весу, уровень конверсии и распределение по длительности процесса. Кроме того, температурный профиль реакции вдоль реактора идеального вытеснения может контролироваться с высокой степенью точности, позволяя оптимизировать весь процесс полимеризации.

35 В другом предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению, указанный способ дополнительно включает последующую стадию деволатилизации, на которой удаляют непрореагировавшие олигомер или другие летучие компоненты, и где остается композиция полиэфирного полимера. Предпочтительно, стадия деволатилизации проводится с использованием расплавленной массы в условиях вакуума и/или в потоке инертного газа. Низкомолекулярные остатки, включающие 40 любые непрореагировавшие мономерные или олигомерные соединения, которые присутствуют в композициях полиэфирного полимера, могут привести к обесцвечиванию и/или снижению молекулярного веса на последующей стадии термической обработки, такой как экструзия или формовка. Указанные низкомолекулярные остаточные примеси могут также вызвать осаждение в ходе формовки или даже привести к ухудшению 45 механических свойств композиции полиэфирного полимера при высоких концентрациях. Хотя способ по настоящему изобретению характеризуется в основном такими положительными качествами, как высокий уровень конверсии и отсутствие образования больших количеств летучих компонентов в ходе всего процесса, тем не менее, в

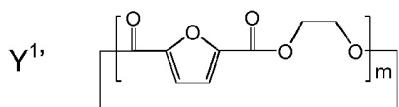
циклическом полиэфирном олигомере могут присутствовать их небольшие количества в виде примесей и/или они могут образоваться на стадии полимеризации с раскрытием кольца. В этой связи, такого рода летучие продукты, а также все возможные остатки непрореагировавшего олигомера, имеющие достаточно низкий молекулярный вес,

5 следует удалять на стадии деволатилизации, проводимой после стадии полимеризации с раскрытием кольца. Следует отметить, что одно из преимуществ настоящего изобретения определяется тем, что здесь в качестве реагирующих компонентов в типичном случае используются циклические полиэфирные олигомеры, имеющие достаточно высокий молекулярный вес, и такие высокомолекулярные соединения не 10 будут создавать выраженных проблем, связанных с разложением, обесцвечиванием или осаждением, если они остаются в композиции готового продукта в неизмененном состоянии.

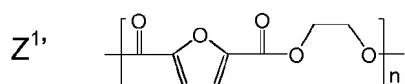
В аналогичном предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению, стадию деволатилизации проводят в одном или нескольких экструдерах,

15 предпочтительно, в двухшнековых экструдерах, пленочных испарителях, испарителях с падающей пленкой, роторных испарителях, роторных дисковых испарителях, центрифужных испарителях, плоских листотрубных испарителях, статических камерах расширения, включающих специальные механизмы для распределения, или с использованием их сочетаний. Такое оборудование для деволатилизации позволяет 20 эффективно удалять остаточные количества циклического олигомера и других летучих компонентов от высоковязкой расплавленной массы полимеров.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению, циклический полиэфирный олигомер, включающий структуру Y1, описывается следующей формулой:

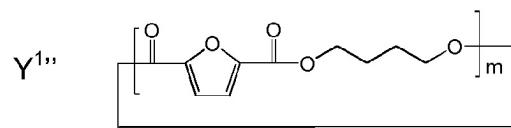


где m определен ранее, и полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья и включающий структуру Z1, описывается соответствующей формулой:

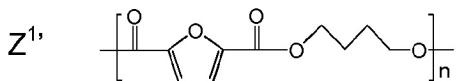


где n определен ранее. Преимуществом этого способа является возможность получать поли(2,5-этиленфурандикарбоксилат) (ПЭФ (PEF)), который представляет собой гетероциклический гомолог самого важного коммерческого полиэфира, поли(этилентерефталата) (ПЭТ (PET)). В настоящее время, проводятся пилотные исследования ПЭФ (PEF), в которых показана возможность потенциального применения этого соединения в качестве альтернативы биологической природы, относительно ПЭТ (PET), в производстве упаковочных изделий и бутылей.

40 В другом предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению, циклический полиэфирный олигомер, включающий структуру Y1, описывается следующей формулой:



где m определен ранее, и полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья и включающий структуру Z1, описывается следующей формулой:



где n определен ранее. Преимуществом этого способа является возможность получать 5 поли(2,5-бутиленфурандикарбоксилат) (ПБФ (PBF)), который представляет собой гетероциклический гомолог другого самого важного коммерческого полиэфира, поли (бутилентерефталата) (ПБТ (PBT)). ПБТ (PBT) характеризуется прекрасными 10 механическими и электрическими свойствами с сильной хемостойкостью, в связи с чем ПБФ (PBF) вызывает повышенный интерес как альтернативное соединение биологической природы.

Что касается двух указанных выше предпочтительных вариантов осуществления 15 способа по настоящему изобретению, имеющих характерные, общие для них преимущества, то следует отметить предпочтительный для них обоих вариант композиции полиэфирного полимера, где: либо (A) полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает как более специфичную для него структуру Z1', и циклический полиэфирный олигомер включает более специфично структуру Y1', либо 20 (B) полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает более специфичную для него структуру Z1'' и циклический полиэфирный олигомер включает более специфично структуру Y1''.

Другой предпочтительный вариант композиции полиэфирного полимера по 25 настоящему изобретению включает такой вариант, в котором полиэфирный полимер обладает полидисперсностью на уровне менее чем 3, предпочтительно, менее чем 2,5 и наиболее предпочтительно, менее чем 2,1.

Другие аспекты настоящего изобретения включают применение композиции 25 полиэфирного полимера по настоящему изобретению в процессах экструзии, инжекционного формования или формования раздувом. Такие варианты применения позволяют использовать указанные выше преимущества, определяемые как самой композицией, так и способом по настоящему изобретению.

Для любого специалиста со средним уровнем знаний в данной области очевидно, 30 что при осуществлении настоящего изобретения возможно сочетание различных заявленных в нем положений, как и возможно использование различных вариантов осуществления настоящего изобретения, без ограничения его преимуществ, если такие сочетания технически возможны. В сочетании такого рода, принцип любого положения может быть объединен с принципом, составляющим суть другой одной или даже 35 нескольких положений. При таком сочетании принципиальных положений, суть любого рассматриваемого процесса может быть объединена с сутью другого одного или нескольких положений, относящихся к способу, или сутью одного или нескольких положений, относящихся к композиции, или с сутью объединения одного или нескольких положений, относящихся к способу или к композиции. Аналогично, принцип любого 40 положения, относящегося к композиции, может быть объединен с сутью одного или нескольких положений, относящихся к композиции, или с сутью одного или нескольких положений, относящихся к способу, или с сутью объединения одного или нескольких положений, относящихся к способу или к системным положениям.

Для любого специалиста со средним уровнем знаний в данной области очевидно, 45 что возможно также сочетание принципов, характерных для различных вариантов осуществления настоящего изобретения, без какого-либо ограничения его эффективности, если только такие сочетания технически легко осуществимы.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Ниже настоящее изобретение описывается более подробно применительно к

различным вариантам его осуществления, а также со ссылкой на соответствующие чертежи. На приведенных ниже схемах показано:

Фиг. 1 проиллюстрирована схема реакции синтеза полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья и включающего структуру Z1 из циклического 5 полиэфирного олигомера Y1.

Фиг. 2 проиллюстрирована схема реакции синтеза полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья и включающего структуру Z2 из циклического 10 полиэфирного олигомера Y2.

Фиг. 3 проиллюстрирована схема реакции синтеза полиэфирного полимера, 15 содержащего фурановые звенья и включающего структуру Z1' из циклического полиэфирного олигомера Y1'.

Фиг. 4 проиллюстрирована схема реакции синтеза полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья и включающего структуру Z1'' из циклического 20 полиэфирного олигомера Y1''.

Фиг. 5 показана схема (не масштабная) устройства, подходящего для осуществления способа по настоящему изобретению с целью получения композиции полиэфирного полимера, содержащей фурановые звенья, из соответствующего циклического 25 полиэфирного олигомера.

Фиг. 6 Пример 1: Спектр 1Н ЯМР (400 МГц, д-ТФУ, 25°C) для композиции 20 полиэфирного полимера (Вариант Z1').

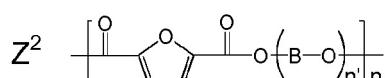
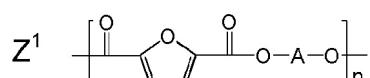
Фиг. 7 Пример 1: а) Показатели ДСК для композиции циклического олигомера (Вариант Y1') в диапазоне температур от 50 до 250°C (скан данных для 2-ого нагревания); б) Показатели ДСК для композиции циклического полимера (Вариант Z1') в диапазоне температур от 30 до 250°C (скан данных для 2-го нагревания).

Фиг. 8 Пример 2: Спектр 1Н ЯМР (400 МГц, д-ТФУ, 25°C) для композиции 25 полиэфирного полимера (Вариант Z1'').

Фиг. 9 Пример 2: а) Показатели ДСК для композиции циклического олигомера (Вариант Y1'') в диапазоне температур от 25 до 200°C (скан данных для 2-ого нагревания); б) Показатели ДСК для композиции циклического полимера (Вариант 30 Z1'') в диапазоне температур от 0 до 200°C (скан данных для 2-го нагревания).

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу получения композиции полиэфирного полимера, включающей полиэфирный полимер, который содержит фурановые звенья, где указанный полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает 35 структуру Z1 или Z2:



где n' обозначает целое число от 1 до 20, предпочтительно от 2 до 10, и n обозначает целое число от 10 до 1000000.

Состав композиции полиэфирного полимера по настоящему изобретению особо не ограничивается, так что указанная композиция может включать другие компоненты, 45 дополнительно к полиэфирному полимеру, содержащему фурановые звенья и включающему структуру Z1 или Z2. Так, например, композиция полиэфирного полимера может дополнительно включать небольшие количества одного или нескольких непрореагировавших и/или не удаленных реакционных компонентов, таких как

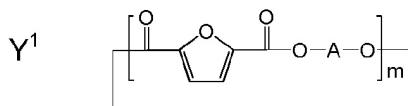
циклический олигомер, катализатор, инициатор, гаситель катализатора, концевой агент или растворитель. Кроме того, композиция полиэфирного полимера может дополнительно включать небольшие количества примесей, вошедшие в реакционную смесь в качестве примеси одного из реакционных компонентов или образованные в

- 5 ходе побочной реакции на стадии полимеризации с раскрытием кольца или на необязательной дополнительной стадии, такой как последующая стадия деволатилизации. И, наконец, композиция полиэфирного полимера может вдобавок включать дополнительные компоненты, такие как типичные полимерные добавки, вносимые к полимерам в ходе процесса их получения, типа пластификаторов,
- 10 модификаторов потока, агентов, влияющих на высвобождение, или стабилизаторов, препятствующих окислению, термическому разложению, световому или УФ облучению. Для любого специалиста в данной области очевидно, что смеси с другими полимерами, получаемые с целью объединения полезных свойств разных полимеров, также входят в область настоящего изобретения.

- 15 Одно из преимуществ композиции полиэфирного полимера по настоящему изобретению связано с тем, что, в отличие от практикуемых в настоящее время способов получения полиэфиров, таких как непосредственная реакция мономеров дикислоты и диола или ацидола, композиция по настоящему изобретению будет содержать лишь малые количества или вовсе не будет содержать остаточных количеств таких мономеров
- 20 дикислоты, диола или ацидола. В одном варианте осуществления настоящего изобретения, содержание мономеров дикислоты, диола или ацидола составляет менее 1 вес.%, предпочтительно, менее 0,5 вес.%, более предпочтительно, менее 0,1 вес.%, и наиболее предпочтительно, эти количества не выявляются методами ИК-Фурье (FTIR) или ЯМР спектроскопии или при экстракции растворимых соединений с последующим
- 25 анализом методами ГХ-МС или ВЭЖХ. Согласно настоящему изобретению, содержание мономеров дикислоты, диола или ацидола соотносится к их количеству, выявляемому путем экстракции растворимых соединений с последующим анализом по процедуре ГХ-МС.

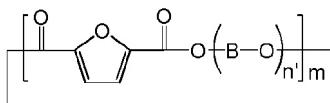
- Способ по настоящему изобретению включает стадию взаимодействия циклического
- 30 полиэфирного олигомера в присутствии катализатора на стадии полимеризации с раскрытием кольца в условиях реакции, включающих температуру и ее длительность, достаточных для достижения хорошего выхода полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья и включающего структуру Z1 или Z2.

- В одном варианте осуществления настоящего изобретения, указанный циклический
- 35 полиэфирный олигомер включает структуру Y1



- где каждая из групп А представляет собой необязательно замещенную линейную,
- 40 разветвленную или циклическую алкильную, фенильную, арильную или алкиларильную группу, и m обозначает целое число от 1 до 20, предпочтительно от 2 до 15, наиболее предпочтительно, от 3 до 10, и полиэфирный полимер включает структуру Z1, где А определен ранее, и n обозначает целое число от 10 до 1000000, как это показано на схеме реакции на фиг. 1.

- 45 В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения, указанный циклический полиэфирный олигомер включает структуру Y2



где каждая из групп В представляет собой необязательно замещенную линейную, 5 разветвленную или циклическую алкильную, фенильную, арильную или алкиларильную группу, и m обозначает целое число от 1 до 20, предпочтительно от 2 до 15, наиболее предпочтительно, от 3 до 10, и полиэфирный полимер включает структуру Z2, где B, n' и m определены ранее, как это показано на схеме реакции на фиг. 2.

На фиг. 3 показана схема реакции синтеза конкретного полиэфирного полимера, 10 содержащего фурановые звенья и включающего структуру Z1' из циклического полиэфирного олигомера Y1', и на фиг. 4 показана схема реакции синтеза конкретного полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья и включающего структуру Z1'' из циклического полиэфирного олигомера Y1'', где m и n определены ранее для случая обоих чертежей.

Состав циклического полиэфирного олигомера по настоящему изобретению особо 15 не ограничивается, так что он может включать другие компоненты, кроме указанных выше структур Y1, Y2, Y1' или Y1''. Так, например, циклический полиэфирный олигомер может содержать низкие количества примесей, таких как линейные олигомеры, остаточные количества катализаторов, вода, растворитель или непрореагировавшие 20 реагенты: дикислота, диол или ацидол, используемые при получении циклического полиэфирного олигомера. Количество этих примесей в циклическом полиэфирном олигомере будет составлять предпочтительно менее 10, более предпочтительно менее 5, и наиболее предпочтительно менее 1 масс.%, относительно общей массы циклического полиэфирного олигомера.

Процессы полимеризации с раскрытием кольца хорошо известны в данной области 25 и описаны, например, в Handbook of Ring-Opening Polymerization, by P. Dubois, O. Coulembier, and J.-M. Roquez, Published in 2009 by Wiley-VCH, Weinheim 25 (ISBN 978-3-527-31953-4) или в Ring-Opening Polymerization: Kinetics, Mechanisms, and Synthesis, ACS Symposium Series 286, by J.E. McGrath, published in 1985 by ACS (ISBN-13: 978-0894645464).

Если не указано иное, в способах по настоящему изобретению могут использоваться 30 стандартные процессы полимеризации с раскрытием кольца и известные в данной области различные рабочие параметры и условия, с получением в результате соответствующей ожидаемой пользы от применения циклических полиэфирных олигомеров, включающих структуры Y1, Y2, Y1' или Y1''.

Условия проведения реакции, такие как температура и длительность реакции, 35 являются достаточными для получения хорошего выхода полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья, в результате проведения стадии полимеризации с раскрытием кольца и особо не ограничиваются. Термин «достаточный», применительно к данным условиям, означает, что температура и длительность реакции являются достаточными для проведения полимеризации с раскрытием кольца, таким образом, 40 что на основе используемых циклических олигомеров образуется полимер, характеризующийся указанными выше значениями n. Для любого специалиста в данной области очевидно, что соответствующие конкретные значения температуры и длительности реакции могут в некоторых пределах варьироваться, за счет 45 взаимодействия между этими параметрами температуры и длительности реакции.

Так, например, повышение температуры реакции может привести к тому, что рассматриваемая реакция может завершиться в более короткие сроки, или увеличение длительности реакции позволит снизить используемые в реакции температурные условия.

Сниженные температуры в проводимой реакции и/или более короткая длительность ее проведения могут быть использованы в том случае, если планируется получить полиэфирный полимер с меньшим молекулярным весом и/или будет приемлем сниженный уровень конверсии циклического полиэфирного олигомера в полимер.

5 Альтернативно, будут приемлемы более высокие температуры в проводимой реакции и/или большая длительность реакции, если следует получить полиэфирный полимер с более высоким молекулярным весом и/или желательна более высокая степень конверсии циклического полиэфирного олигомера.

К тому же, использование более эффективного катализатора или более высокой 10 концентрации катализатора или использование факультативного инициатора может дать возможность смягчить используемые в реакции условия (например, снизить температурный режим реакции или сократить ее длительность). И наоборот, в случае наличия примесей, в особенности, примесей гасителя катализатора или агента, используемого для обрыва цепи, могут потребоваться более жесткие условия реакции.

15 В одном варианте осуществления настоящего изобретения, температура реакции составляет от 25 до 350, предпочтительно, от 80 до 300, и наиболее предпочтительно, от 110 до 280°C, и длительность проведения реакции варьирует от 10 до 300, предпочтительно, от 20 до 240, и наиболее предпочтительно, от 30 до 180 минут. В некоторых конкретных вариантах осуществления настоящего изобретения, могут 20 использоваться различные конкретные сочетания значений температуры и длительности реакции путем объединения указанных здесь их диапазонов.

В рамках осуществления настоящего изобретения, может использоваться любой катализатор, который будет способен катализировать реакцию полимеризации циклического полиэфирного олигомера в свою соответствующую полимерную форму. 25 Подходящие для использования в настоящем изобретении катализаторы включают известные в данной области катализаторы, которые используются для полимеризации циклических сложных эфиров, такие как основания, предпочтительно, алcoxид металла или катализатор на основе кислоты Льюиса. Катализатор на основе кислоты Льюиса может представлять собой координационное соединение металла, включающее ион 30 металла, характеризующийся более чем одной стабильной степенью окисления. В числе катализаторов такого класса, предпочтительны соединения, содержащие олово, или цинк, или алюминий, среди которых более предпочтительны их алcoxиды или карбоксилаты, и наиболее предпочтительным катализатором является октоат олова. Циклический полиэфирный олигомер может находиться в твердой фазе, когда он смешан 35 с катализатором. Однако предпочтительно перевести циклический полиэфирный олигомер в расплавленное состояние и затем добавить к нему катализатор.

Стадия полимеризации с раскрытием кольца предпочтительно проводится в присутствии факультативного инициатора, содержащего по меньшей мере одну или более гидроксильных групп. Используемый инициатор конкретно не ограничивается, 40 и, в одном варианте осуществления настоящего изобретения, его выбирают из группы, состоящей из воды, 1-октанола, 2-этилгексанола, 1-деканола, изодецилового спирта, 1-ундеканола, 1-додеканола, 2-метил-2-пропанола, 4-фенил-2-бутанола, 1,3-пропандиола и пентаэритрита.

Было показано, что некоторые сочетания катализаторов и инициаторов являются 45 особенно эффективными и, соответственно, предпочтительно их использование. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, рассматриваемый катализатор представляет собой катализатор на основе кислоты Льюиса, предпочтительно, алcoxид или карбоксилат олова, или цинка, или алюминия,

или титана, инициатор также присутствует и выбран из группы, содержащей воду, 1-октанол, 2-этилгексанол, 1-додеканол, изодециловый спирт, 1-ундеканол, 1-додеканол, 2-метил-2-пропанол, 4-фенил-2-бутанол, 1,3-пропандиол и пентаэритрит. В более конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения,

5 катализатор на основе кислоты Льюиса представляет собой октоат олова и инициатор представляет собой либо 1-октанол, либо 2-этилгексанол.

Количество катализатора, используемого в способе по настоящему изобретению, конкретно не ограничивается. В целом, количество используемого катализатора таково, что его достаточно для запуска и проведения реакции с раскрытием кольца, в выбранных

10 условиях реакции, при соответствующих значениях температуры и ее длительности, так что на основе циклического олигомера идет продукция полимера с заявленными значениями показателя n . В одном варианте осуществления настоящего изобретения, указанный катализатор присутствует в количестве, относительно массы циклического полиэфирного олигомера, на уровне от 1 ч./млн. до 1 масс.%, предпочтительно, от 10

15 до 1000 ч./млн., более предпочтительно, от 50 до 500 ч/млн. Аналогично, количество факультативного инициатора конкретно не ограничивается, и в одном варианте осуществления настоящего изобретения указанный инициатор присутствует в количестве от 1 до 100, предпочтительно, от 10 до 50 ммоль на кг циклического полиэфирного олигомера. Концентрация катализатора и инициатора может быть легко определена

20 на основе масс или скорости потока массы используемых реагентов относительно такового рода показателей для циклического полиэфирного олигомера.

Способ получения композиции полиэфирного полимера по настоящему изобретению конкретно не ограничивается, так что указанный процесс может проводиться в периодическом, полунепрерывном или поточном режиме. Способ полимеризации,

25 подходящий для получения композиции полиэфирного полимера по настоящему изобретению, может быть разделен на две группы, а именно: полимеризация в присутствии растворителя, например, полимеризация суспензии или осаждение или полимеризация эмульсии, и полимеризация по существу в отсутствие растворителя, например, полимеризация расплава, проводимая при температуре выше температуры

30 плавления циклического олигомера или полимера, или полимеризация в массе, проводимая при температуре ниже температуры плавления полимера. Последний вариант может иметь место в тех случаях, когда после полимеризации в состоянии расплава проводится пост-полимеризация в твердом состоянии (SSP) с целью повышения среднего молекулярного веса до значений, которые не достижимы при проведении

35 процесса в расплавленном состоянии.

Аппарат, подходящий для осуществления способа по настоящему изобретению, конкретно не ограничивается. При этом могут использоваться, например, периодические реакторы, проточные реакторы с мешалкой, реакторы идеального вытеснения и любые их сочетания (например, каскады реакторов с мешалкой).

40 В одном варианте осуществления настоящего изобретения, стадия полимеризации с раскрытием кольца проводится в циркуляционном реакторе 100 и реакторе идеального вытеснения 200, где один или оба из указанных реакторов, 100 и 200, предпочтительно оснащены статическими перемешивающими элементами и оборудованием для

теплопередачи. Подходящие статические перемешивающие элементы описаны в US

45 4314606 и US2008/0219086. Использование статических перемешивающих элементов гарантирует достижение хорошей гомогенности реакционной смеси, включающей полимеризованные продукты в сочетании с оптимальным уровнем удаления выделяемого при реакции тепла, которое обеспечивается оборудованием для

теплопередачи.

В таком реакторе циркуляционного типа, добавляемые циклический полиэфирный олигомер и катализатор тщательно перемешиваются с частично полимеризованным продуктом, который уже присутствует в реакторе. Одним благоприятным результатом 5 этого процесса является то, что реологические характеристики реакционной смеси в циркуляционном реакторе меняются лишь постепенно, что позволяет улучшить контроль тока жидкости в реакторе.

В реакторе циркуляционного типа, реакционная смесь подвергается предварительной полимеризации. Степень конверсии в проточном реакторе с мешалкой составляет по 10 меньшей мере 5 вес.%, более конкретно, по меньшей мере 10 вес.%. Степень конверсии может доходить до 40 вес.% или даже 50 вес.%. В основном, указанная степень конверсии будет ниже 90 вес.%, более конкретно, будет составлять максимум 85 вес.%. Степень конверсии определяется как вес линейной формы полимера относительно веса всей 15 реакционной смеси (т.е. в данном случае вес линейной формы полимера + циклическая форма олигомера), где указанное значение выражается в вес.%. Оптимальная степень конверсии, достигаемая в проточном реакторе с мешалкой, будет зависеть, в числе других факторов, от вязкости реакционной смеси.

Предварительно полимеризованную реакционную смесь постоянно отбирают из циркуляционного реактора и далее, также в непрерывном режиме, вводят в реактор 20 идеального вытеснения, где она далее полимеризуется, предпочтительно с достижением степени конверсии, равной по меньшей мере 90%. В реакторе идеального вытеснения, который предпочтительно оснащен статическими перемешивающими элементами и оборудованием для теплопередачи, указанный процесс полимеризации может быть предпочтительно завершен с достижением высоких уровней конверсии. Кроме того, 25 интенсивное перемешивание, а также гомогенное и контролируемое распределение температуры по всей смеси позволяет оптимизировать рассматриваемый процесс полимеризации.

Поскольку присутствие значительных количеств непрореагировавшего циклического 30 полиэфирного олигомера или других видов летучих соединений в композиции полиэфирного полимера может негативно повлиять на механические свойства и податливость композиции полимера для обработки, указанную полимерную композицию предпочтительно подвергают также обработке на стадии деволатилизации. Как отмечалось ранее, большая часть непрореагировавшего циклического полиэфирного олигомера, за счет своего относительного высокого молекулярного веса, не будет 35 отличаться высокой летучестью. В ситуации отсутствия свободных кислотных или гидроксильных групп, наличие непрореагировавшего циклического полиэфирного олигомера в целом не будет оказывать заметного негативного воздействия на свойства полимерной композиции. Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, рассматриваемый здесь способ дополнительно включает 40 последующую стадию деволатилизации, на которой непрореагировавший циклический олигомер или предпочтительно другие летучие компоненты удаляются из полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья, полученные на стадии полимеризации с раскрытием кольца, и предпочтительно указанная стадия деволатилизации проводится в расплавленной состоянии с использованием вакуума и/или потока инертного газа. В 45 альтернативных вариантах осуществления настоящего изобретения, непрореагировавший циклический полиэфирный олигомер или другие летучие компоненты могут быть удалены путем экстракции подходящими растворителями или путем осаждения из раствора или обработкой в условиях подходящей колонки или с

использованием технологии псевдоожженного слоя.

Стадия деволатилизации проводится с целью удаления летучих продуктов, в частности высвобожденных мономеров, непрореагировавших реагентов, примесей или продуктов разложения из расплавленных или твердых полимерных композиций. Летучие продукты 5 удаляют предпочтительно при повышенной температуре и при пониженном давлении, например, в вакууме, предпочтительно, под давлением ниже 10 мбар. Дополнительно, можно пропускать поток инертного газа через полимерную композицию в расплавленном жидким состоянии.

В продукте полиэфирной полимерной композиции, который получают после стадии

10 деволатилизации, циклический полиэфирный олигомер присутствует в количестве менее 2 вес.%, более конкретно, в количестве менее 1 вес.%, и еще более конкретно, в количестве менее 0,5 вес.%.

Примеры испарителей включают экструдеры, в частности, двухшnekовые экструдеры, пленочные испарители, испарители с падающей пленкой, роторные испарители, 15 роторные дисковые испарители, центрифужные испарители, плоские листотрубные испарители, статические камеры расширения, включающие специальные механизмы для распределения, например, с использованием метода испарения Sulzer, описанного в EP1800724. Использование статической камеры расширения рассматривается как предпочтительный вариант. Возможна также деволатилизация на разных стадиях и/ 20 или с использованием различных типов аппаратов. На одной или нескольких стадиях может проводиться пропускание отпарного газа, такого как азот, с целью облегчения процесса деволатилизации. Деволатилизация может также проводиться в твердом состоянии на оборудовании, применяемом после полимеризации, или путем сушки твердого гранулированного продукта полиэфирной полимерной композиции в вакууме 25 или в потоке инертного газа, например, в сушильном барабане. Необязательно, перед стадией сушки может проводиться стадия кристаллизации.

На фиг. 5 приведен схематический вид аппарата, подходящего для осуществления непрерывного процесса получения в промышленном масштабе высокомолекулярных полиэфирных полимерных композиций в высоких количествах из циклических 30 полиэфирных олигомеров в экономически рентабельном варианте. На фиг. 5 проиллюстрирован вариант аппарата для проведения процесса непрерывной полимеризации 1, который включает вход 2, циркуляционный реактор 3, реактор идеального вытеснения 4 и двухстадийный вакуумный аппарат для испарения, содержащий выпарные чаны 5 и 6, а также выход 7. Аппарат для проведения 35 непрерывной полимеризации указанного типа описан более детально в публикации по заявке на международный патент, номер WO2010/012770-A1.

Циклический полиэфирный олигомер, на основе которого должна быть получена композиция полиэфирного полимера, и катализатор реакции полимеризации смешивают в расплавленном состоянии и вносят через вход 2 в аппарат для полимеризации.

40 Температуру в смеси подбирают таким образом, чтобы указанная смесь оставалась в жидким состоянии. Если добавляется инициатор, содержащий по меньшей мере одну или несколько гидроксильных групп, то их следует вводить в систему в одном состоянии, например, в виде спиртов. Далее смесь переносят в непрерывном режиме в циркуляционный реактор 3, где она подвергается циркуляции. Часть частично

45 полимеризованной смеси отбирают из циркуляционного реактора 3 и проводят в непрерывном режиме через реактор идеального вытеснения 4. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения, коэффициент рециркуляции в реакторе циркуляционного типа составляет от 1 до 50, предпочтительно, от 2 до 20, более

предпочтительно, от 2 до 4. В тексте настоящей заявки, термин "коэффициент рециркуляции" определяется как отношение скорости течения в нижней части циркуляционного реактора к скорости течения потока свежего мономера, вводимого в реактор циркуляционного типа. Условия реакции (температура, скорость течения и др.) подбирают таким образом, чтобы достигалась (почти) полная конверсия циклического полиэфирного олигомера в реакционной смеси и соответствовала состоянию равновесия для соответствующего полимера в конце реактора идеального вытеснения 4. И циркуляционный реактор, и реактор идеального вытеснения могут быть разделены на разные зоны, имеющие разные температуры. Далее, композиция 10 полиэфирного полимера подвергается деволатилизации в чанах 5 и 6, после чего ее отбирают из аппарата для полимеризации 1 через выходное отверстие 7.

После отбора, композиция полиэфирного полимера может быть подвергнута вторичной обработке, такой как компаундирование, смешивание, гранулирование, экструзия, формовка или другие сочетания таких операций.

15 Настоящее изобретение относится к композиции полиэфирного полимера, включающей полиэфирный полимер, который содержит фурановые звенья, где указанный полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает структуру Z1 или Z2 и где указанную композицию полиэфирного полимера получают по описанному выше способу. Рассматриваемая композиция полиэфирного полимера 20 отличается тем, что данный полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, характеризуется средним показателем молярной массы (Mn), относительно полистироловых стандартов, в диапазоне значений от 10000 до 10000000 г/моль, по результатам анализа методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ, также называемой гель-фильтрацией). Такой полимер может быть приемлем для достижения 25 большей части целей, поставленных в настоящем изобретению. Показатель Mn композиции составляет предпочтительно по меньшей мере 30000 и еще более предпочтительно, по меньшей 50000 г/моль. Верхний предел значения молярной массы не оказывает существенного влияния на способ по настоящему изобретению. В основном, он составляет менее 500000 г/моль, более конкретно, менее 300000 г/моль.

30 Композиция полиэфирного полимера по настоящему изобретению дополнительно содержит в своем составе циклический полиэфирный олигомер, включающий либо структуру Y1, либо Y2, предпочтительно в концентрации менее 5 вес.%, более предпочтительно менее 1 вес.%, и еще более предпочтительно менее 0,5 вес.%, в составе данной композиции. Концентрация циклического полиэфирного олигомера в композиции 35 может быть определена с использованием методов анализа, известных в данной области, как было описано ранее.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, относящемся к композиции полиэфирного полимера, указанный полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья и включающий либо структуру Z1, либо Z2, также характеризуется 40 показательно полидисперсности на уровне менее 3, предпочтительно 2,5 и наиболее предпочтительно, 2,1.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, относящемся к композиции, либо: (А) полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, более конкретно включает структуру Z1' и циклический полиэфирный олигомер 45 более конкретно включает структуру Y1', либо (В) полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, более конкретно включает структуру Z1" и циклический полиэфирный олигомер более конкретно включает структуру Y1".

Настоящее изобретение, в еще одном своем аспекте относится к использованию

композиции полиэфирного полимера в процессах экструзии, инжекционного формования или формования раздувом.

ПРИМЕРЫ

Приведенные ниже примеры даны с целью предоставления специалистам в данной

5 области более детальной информации относительно заявленных в настоящем изобретении способов, композиций полиэфирного полимера и применений с соответствующей их оценкой, но указанные примеры не следует рассматривать в контексте ограничения авторами настоящего изобретения его области.

В приведенных примерах, используются указанные ниже методы и параметры для 10 идентификации композиции полиэфирного полимера, полученной в данных примерах.

¹Н-ЯМР

Измерения проводят на спектрометре Bruker AV 400, с использованием частоты 400 МГц и д-ТФУ в качестве растворителя.

15 Время-пролетная масс-спектрометрия с лазерной ионизацией и десорбцией из жидкой матрицы (MALDI-TOF)

В качестве матрицы используют Т-2-[3-(4-т-бутил-фенил)-2-метил-2-пропенилиден] малонитрил (DCTB) +Na смесь, 10:1, с использованием прибора Bruker Daltonics Ultraflex II, в режиме сбора данных через рефлектор.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК (DSC))

20 Анализ проводят с использованием дифференциальных сканирующих калориметров "Mettler Toledo Polymer DSC" или "PerkinElmer DSC8000", откалиброванных по индивидуальному стандарту. Для анализа используют стандартные алюминиевые кюветы.

Пример 1: Композиция полиэфирного полимера (Вариант Z1)

25 В данном примере, описан способ получения полиэфирных полимеров, показанных на фиг. 3. Реакцию проводят с использованием дифференциального сканирующего калориметра, ДСК (Mettler Toledo Polymer DSC). Добавляют тетракис(2-этилгексил)титанат в количестве 0,1 моль% к раствору циклических ПЭФ соединений (PEF), растворенных в сухом тетрагидрофуране (ТГФ). Далее, ТГФ удаляют испарением в вакууме, а полученную твердую смесь переносят в атмосфере азота в герметизированную 30 камеру с перчатками. Далее взвешивают 15 мг полученного твердого вещества в алюминиевой ДСК кювете объемом 40 мкл, которую герметично закрывают в атмосфере азота. Кювету нагревают до температуры 270°C в течение 15 минут в аппарате для проведения ДСК. Через 15 минут, кювету охлаждают до комнатной температуры, вскрывают ее и содержащийся в ней твердый остаток растворяют в трифтормуксусной 35 кислоте (ТФУ). Полиэфирные полимеры осаждаются из раствора при добавлении ТГФ. После этого смесь центрифигируют, и надосадочную жидкость отбирают декантацией. Указанную процедуру разделения повторяют еще два раза. В итоге, оставшийся твердый остаток, который состоит из смеси твердых полиэфирных (PEF) полимеров (Z1), сушат 40 в вакууме и анализируют. На фиг. 6 и 7b показаны соответствующие репрезентативные данные по спектру ¹Н-ЯМР и показателям ДСК для Z1' (ПЭФ, полиэфирные полимеры).

45 ¹Н-ЯМР (400 МГц, д-ТФУ, 25°C): δ =4,06 (H'a), 4,90 (H'a+H'a), 7,48 (Hb+H'b+H'b), см. фиг. 6, где показана нумерация атомов; MALDI-TOF-MS: m/z (для HO-[M]n-C(O)C4H2OC(O)OH, для [M]=[C(O)C4H2OC(0)OCH2CH20]): 1271,45 ([M6+Na]+, расчет для C54H40O35Na+: 1271,13), 1453,53 ([M7 + Na]+, расчет для C62H46O40Na+: 1453,15), 1635,56 ([Me + Na]+, расчет для C70H52O45Na+: 1635,17), 1817,56 ([M9 + Na]+, расчет для C78H58O50Na+: 1817,19); 1999,54 ([M10 + Na]+, расчет для C86H64O55Na+: 1999,21), 2181,48 ([M,, + Na]+, расчет для C94H70O60Na+: 2181,23), 2363,39 ([M12 + Na]+, расчет для C102H76O65Na+: 2363,25), 2545,29 ([M13 + Na]+, расчет для C110H82O70Na+: 2545,28),

2728,12 ([M14 + Na]+, расчет для C118H88O75Na+: 2727,30), 2909,97 ([M15 + Na]+, расчет для C126H94O80Na+: 2909,32), 3091,80 ([M16 + Na]+, расчет для C134H100O85Na+: 3093,17), 3273,58 ([M17 + Na]+, расчет для C142H106O90Na+: 3273,36), 3455,34 ([M18 + Na]+, расчет для C150H112O95Na+: 3455,38), 3637,14 ([M19 + Na]+, расчет для C158H118O100Na+: 3637,40), 3818,90 ([M20 + Na]+, расчет для C166H124O105Na+: 3819,43), 4000,58 ([M21 + Na]+, расчет для C174H130O110Na+: 4001,45), 4182,29 ([M22 + Na]+, расчет для C182H136O115Na+: 4183,47); ДСК (температурная программа: нагревание от 30 до 250°C со скоростью 10°C/мин; охлаждение до -196°C путем прямого гашения смеси жидким азотом; уравновешивание при температуре 30°C; нагревание от 30 до 250°C со скоростью 10°C/мин; данные взяты со скана, сделанного после 2-го нагревания): T_g=73, Тхолодная кристаллизация (пик)=156, Тпл (пик)=203°C.

Пример 2: Композиция полиэфирного полимера (Вариант Z1")

В данном примере, описан способ получения полиэфирных полимеров, показанных на фиг. 4. Реакцию проводят с использованием дифференциального сканирующего калориметра, ДСК (Mettler Toledo Polymer DSC). Добавляют тетракис(2-этилгексил)титанат в количестве 0,1 моль% к раствору циклических ПБФ соединений (PBF), растворенных в сухом тетрагидрофуране (ТГФ). Далее, ТГФ удаляют испарением в вакууме, а полученную твердую смесь переносят в атмосфере азота в герметизированную камеру с перчатками. Далее взвешивают 15 мг полученного твердого вещества в алюминиевой ДСК кювете объемом 40 мкл, которую герметично закрывают в атмосфере азота. Кювету нагревают до температуры 270°C в течение 15 минут в аппарате для проведения ДСК. Через 15 минут кювету охлаждают до комнатной температуры, вскрывают ее и содержащийся в ней твердый остаток растворяют в трифтторуксусной кислоте (ТФУ). Полиэфирные полимеры осаждаются из раствора при добавлении ТГФ. После этого смесь центрифугируют, и надосадочную жидкость отбирают декантацией. Указанную процедуру разделения повторяют еще два раза. В итоге, оставшийся твердый остаток, который содержит очищенную смесь PBF полиэфирных полимеров (Z1''), сушат в вакууме и анализируют. На фиг. 8 и 9в показаны соответствующие репрезентативные данные по спектру 1Н-ЯМР и показателям ДСК для Z1" (PBF полиэфирные полимеры).

¹Н-ЯМР (400 МГц, д-ТФУ, 25°C): δ=1,46 (Н"b), 2,19 (Нb+Н'b), 4,09 (Н"а), 4,72 (На+Н'a), 7,54 (Нс+Н'c), 7,62 (Н"с), см. фиг. 8, где показана нумерация атомов; DSC ДСК (температурная программа: выдерживание в течение 1 минуты при температуре 0°C; нагревание от 0 до 200°C со скоростью 10,00°C/мин; выдерживание в течение 3 минут при температуре 200°C; охлаждение от 200 до 0°C со скоростью -150,00°C/мин; выдерживание в течение 2 минут при температуре 0°C; нагревание от 0 до 200°C со скоростью 10,00°C/мин; данные взяты со скана, сделанного после 2-ого нагревания): T_g=36, Тхолодная кристаллизация (пик)=94, Тпл (пик)=170°C.

В рамках дополнительных примеров, показана возможность проведения серии маломасштабных реакций олигомеризации и полимеризации в стеклянном трубчатом реакторе. В периодический трубчатый реактор, в условиях подходящих значений температуры и давления, могут быть внесены циклический полиэфирный олигомер и катализатор, а также фрагментативный инициатор, содержащий одну или несколько гидроксильных групп. Реактор, после загрузки в него компонентов, герметично закрывают и подвергают дезоксигенации путем пропускания через смесь азота.

Далее трубчатый реактор нагревают с помощью песчаной или масляной бани. Полимеризация с раскрытием кольца может быть запущена и далее проведена при ступенчатом повышении температуры в трубчатом реакторе. Предпочтительно,

трубчатый реактор подвергают перемешиванию в ходе реакции полимеризации. После достижения в реакторе соответствующих температурных условий и по прошествии определенного периода времени, достаточного для получения полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья, указанный полиэфирный полимерный продукт может 5 быть отобран из трубчатого реактора и далее может быть проведен его анализ. Предпочтительно, используют анализ методом ГПХ для определения молекулярного веса полимерного полиэфирного продукта, а MALDI анализ может использоваться для подтверждения того, что циклический полиэфирный олигомер был превращен в 10 линейный полиэфирный полимер. Информация о точном составе полиэфирного полимера, касающаяся, в частности, содержания дикислотных, диоловых или ацидоловых мономеров или продуктов разложения, может быть получена с использованием методов ЯМР, ИК Фурье-спектроскопии и/или Раман-спектроскопии. Содержание таких мономеров и циклических полиэфирных олигомеров может быть определено при 15 проведении экстракции этих растворимых компонентов с последующим анализом по методу ГХ-МС.

В одной группе примеров, полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья и включающий конкретную структуру Z1', может быть получен из циклического полиэфирного олигомера, имеющего конкретную структуру Y1'. В этом случае, полиэфирный олигомер вносят в реактор вместе с октоатом олова, взятым в качестве 20 катализатора (500 ч./млн. концентрация катализатора относительно массы циклического олигомера) и 2-этилгексанолом, в качестве инициатора (100 ммоль на кг циклического полиэфирного олигомера). Реактор медленно нагревают до температуры 280°C и поддерживают при этой температуре в течение нескольких часов. Регулярно, с 20-минутным интервалом, из реактора отбирают образцы и анализируют, как было описано 25 ранее. Анализы отобранных образцов показывают, что степень конверсии циклического полиэфирного олигомера и молекулярный вес заявленного полиэфирного полимера прогрессивно возрастают до достижения уровня конверсии, равного по меньшей мере примерно 80%. Указанные результаты анализа и свойства полимера, достигаемые при 30 высоких уровнях конверсии, сравнимы с таковыми, характерными для PEF соединений, получаемых стандартными, известными в данной области методами, например, если использовать для цели сравнения данные и свойства исследуемых соединений, описанные в публикации J. Ma, Y. Pang, M. Wang, J. Xu, H. Ma and X. Nie, in J. Mater. Chem. 2012, 22, 3457-3461. При исследовании, в рамках таких примеров, влияния длительности реакции 35 и поддерживаемой в реакции температуры, можно определить требуемую температуру реакции, а также длительность реакции, которые будут достаточны для получения продукта с желательным молекулярным весом и подходящими показателями конверсии для конкретного количества вносимого в реакцию циклического полиэфирного олигомера, а также используемых типов и концентрации катализатора и инициатора.

В другой группе примеров, полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья 40 и включающий конкретную структуру Z1", может быть получен из циклического полиэфирного олигомера, имеющего структуру Y1", и требуемые условия реакции, касающиеся температуры и длительности реакции, которые будут достаточны для получения продукта с желательным молекулярным весом и соответствующим свойствами конверсии, могут быть определены для конкретного количества, 45 используемого в реакции циклического полиэфирного олигомера, а также типа и концентрации катализатора и инициатора. Указанные результаты анализа и свойства полимера, достигаемые при высоких уровнях конверсии, сравнимы с таковыми, характерными для ПБФ (PBF) соединений, получаемых стандартными, известными в

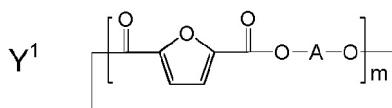
данной области методами, например, если использовать для цели сравнения данные и свойства исследуемых соединений, описанные в публикации J. Ma, Y. Pang, M. Wang, J. Xu, H. Ma and X. Nie, in J. Mater. Chem. 2012, 22, 3457-3461.

Несмотря на то, что выше были приведены различные варианты осуществления настоящего изобретения, с целью его пояснения, указанное описание не следует рассматривать в контексте ограничения области настоящего изобретения. В этой связи, как это станет очевидно для специалистов в данной области, возможны различные модификации, адаптированные и альтернативные варианты описанных здесь конкретных вариантов, которые будут соответствовать принципам и области настоящего изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения композиции полиэфирного полимера, включающей полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, отличающийся тем, что указанный способ включает стадию:

- взаимодействия циклического полиэфирного олигомера, в присутствии катализатора, на стадии полимеризации с раскрытием кольца в условиях температуры реакции и длительности реакции, достаточных для получения полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья, где либо: (I) циклический полиэфирный олигомер включает структуру:



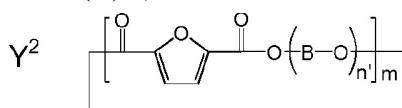
где каждая из групп А представляет собой необязательно замещенную линейную

или разветвленную алкильную группу, и m обозначает целое число от 1 до 20, предпочтительно, от 2 до 15, и наиболее предпочтительно, от 3 до 10,

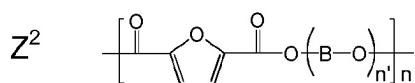
и полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает структуру:



где А определен ранее и n обозначает целое число от 10 до 1000000, либо (II) циклический полиэфирный олигомер включает структуру:



где каждая из групп В представляет собой необязательно замещенную линейную или разветвленную алкильную группу и n' обозначает целое число от 1 до 20, предпочтительно, от 2 до 10, и m определен ранее, и полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает структуру:



где В, n' и n определены ранее.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная температура реакции составляет от 25 до 350, предпочтительно, от 80 до 300, и наиболее предпочтительно, от 110 до 280°C, и где длительность реакции составляет от 10 до 300, предпочтительно, от 20 до 240, и наиболее предпочтительно, от 30 до 180 минут.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанный катализатор выбран из основания, предпочтительно, алcoxида металла или катализатора на основе кислоты

Льюиса, и стадия полимеризации с раскрытием кольца предпочтительно проводится в присутствии инициатора, содержащего по меньшей мере одну или несколько гидроксильных групп.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что указанный катализатор представляет собой

5 катализатор на основе кислоты Льюиса, предпочтительно алкоксид или карбоксилат олова или цинка, или алюминия, или титана, и где указанный инициатор присутствует и выбран из группы, состоящей из воды, 1-октанола, 2-этилгексанола, 1-деканола, изодецилового спирта, 1-ундеканола, 1-додеканола, 2-метил-2-пропанола, 4-фенил-2-бутанола, 1,3-пропандиола и пентаэритрита.

10 5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что указанный катализатор на основе кислоты Льюиса представляет собой октоат олова и инициатор представляет собой либо 1-октанол, либо 2-этилгексанол.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что указанный катализатор присутствует, относительно массы циклического полиэфирного олигомера, в количестве 15 от 1 ч/млн до 1 мас.%, предпочтительно, от 10 до 1000 ч/млн, и более предпочтительно, от 50 до 500 ч/млн.

7. Способ по любому из пп. 3-5, отличающийся тем, что указанный инициатор присутствует в количестве от 1 до 100, предпочтительно, от 10 до 50 ммоль на кг циклического полиэфирного олигомера.

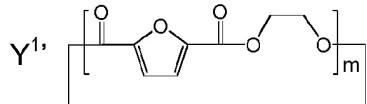
20 8. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что указанная стадия полимеризации с раскрытием кольца проводится в циркуляционном реакторе 100 и в реакторе идеального вытеснения 200, где один из этих реакторов или оба реактора, 100 и 200, предпочтительно оснащены статическими перемешивающими элементами и оборудованием для теплопередачи.

25 9. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что указанный способ дополнительно включает последующую стадию деволатилизации, на которой удаляются непрореагировавший циклический олигомер или другие летучие компоненты от полиэфирного полимера, содержащего фурановые звенья, полученного на стадии полимеризации с раскрытием кольца, где предпочтительно указанная стадия

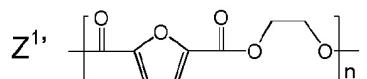
30 деволатилизации проводится в расплавленной массе с использованием вакуума и/или в потока инертного газа.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что указанная стадия деволатилизации проводится с использованием одного или нескольких экструдеров, предпочтительно, двухшнековых экструдеров, пленочных испарителей, испарителей с падающей пленкой, 35 роторных испарителей, роторных дисковых испарителей, центрифужных испарителей, плоских листотрубных испарителей, статических камер расширения, включающих специальные механизмы для распределения, или с использованием их сочетаний.

11. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что либо: (А) циклический полиэфирный олигомер, содержащий структуру Y^1 , включает конкретную структуру:

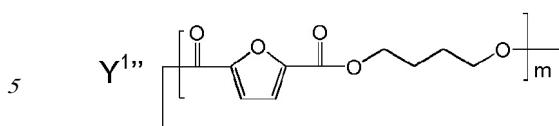


где m определен ранее, и полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья и включающий структуру Z^1 , включает конкретную структуру:

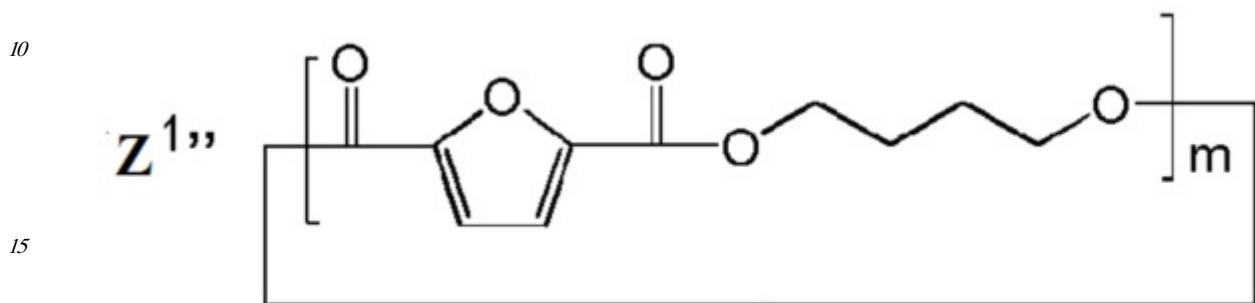


где n определен ранее,

либо (В) циклический полиэфирный олигомер, содержащий структуру Y^1 , включает конкретную структуру:



где m определен ранее, и полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья и включающий структуру Z^1 , включает конкретную структуру:



где n определен ранее.

20 12. Композиция полиэфирного полимера для применения в процессах экструзии, инжекционного формования или формования раздувом, получаемая по способу согласно любому из пп. 1-11, где указанная композиция полиэфирного полимера включает:

- полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья и включающий либо структуру Z^1 , либо Z^2 ,

25 и

- циклический полиэфирный олигомер, включающий структуру Y^1 или Y^2 , предпочтительно в концентрации менее 5, более предпочтительно, менее 1, и еще более предпочтительно, менее 0,5 вес.% в составе данной композиции.

30 13. Композиция полиэфирного полимера по п. 12, где указанный полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья и включающий либо структуру Z^1 , либо Z^2 , также характеризуется показателем полидисперсности на уровне менее 3, предпочтительно 2,5, и наиболее предпочтительно 2,1.

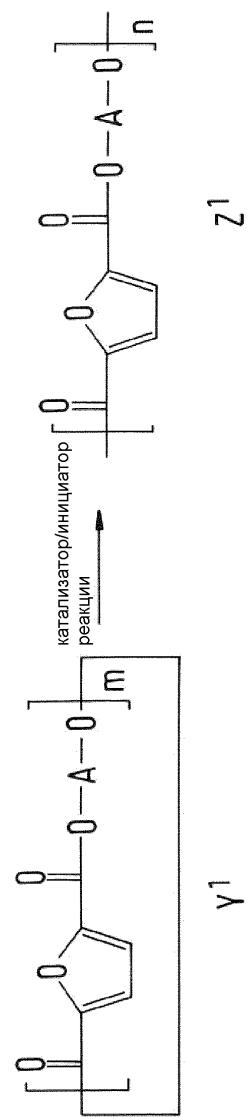
35 14. Композиция полиэфирного полимера по п. 12 или 13, где либо:

- (А) полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает в более конкретном варианте структуру $Z^{1'}$ и циклический полиэфирный олигомер включает в более конкретном варианте структуру $Y^{1'}$,
- либо
- (В) полиэфирный полимер, содержащий фурановые звенья, включает в более конкретном варианте структуру $Z^{1''}$ и циклический полиэфирный олигомер включает в более конкретном варианте структуру $Y^{1''}$.

40 45 15. Применение композиции полиэфирного полимера по любому из пп. 12-14 в процессах экструзии, инжекционного формования или формования раздувом.

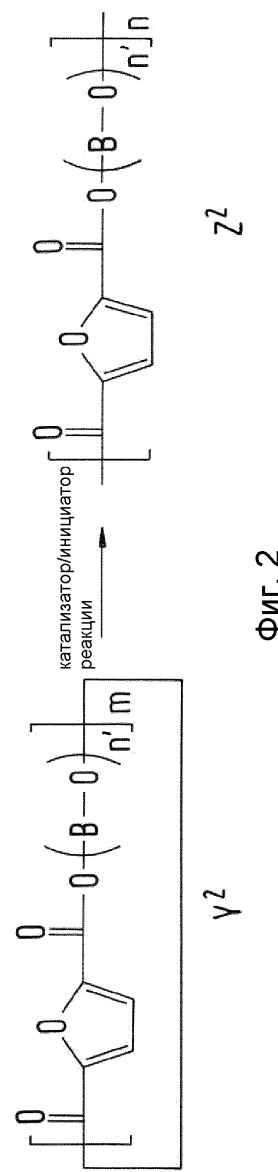
526996

1/9



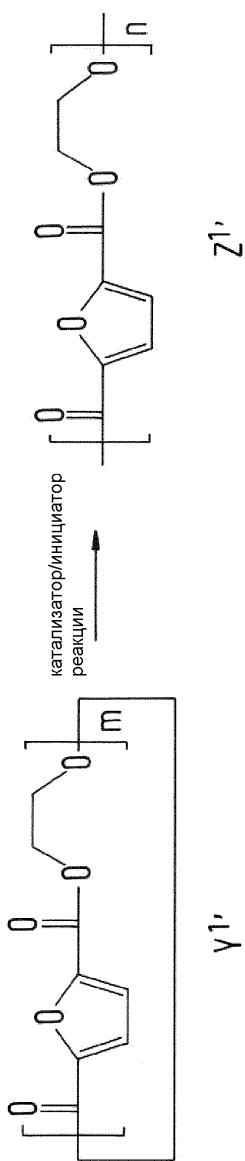
ФИГ. 1

2/9



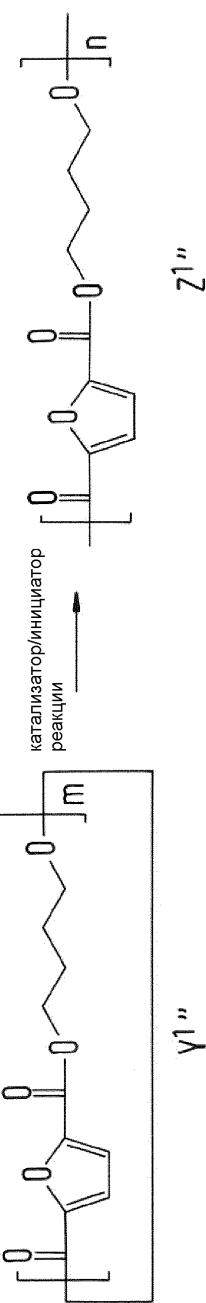
ФИГ. 2

3/9



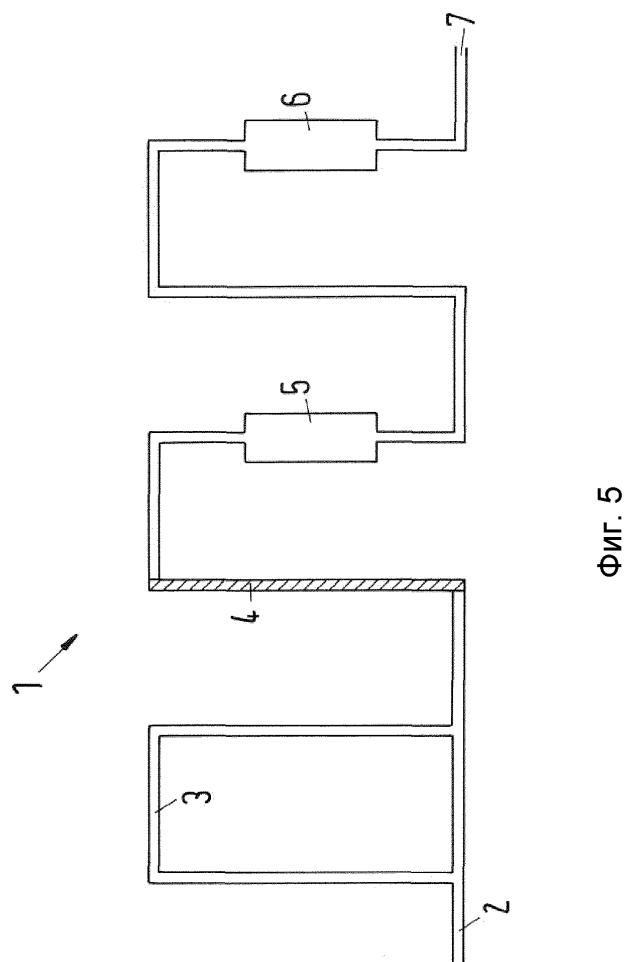
ФИГ. 3

4/9



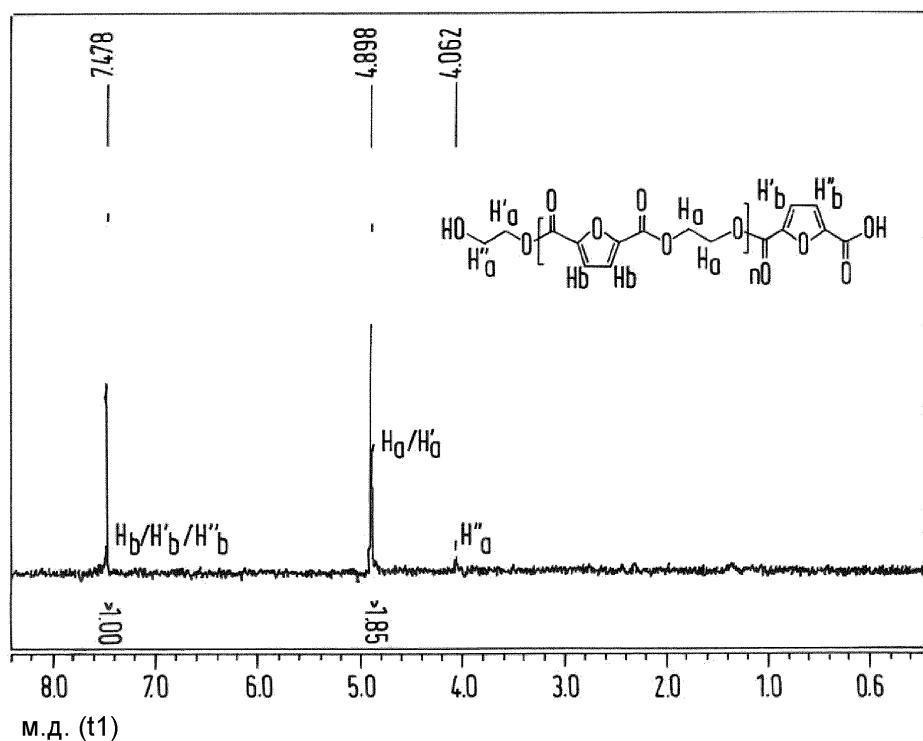
ФИГ. 4

5/9



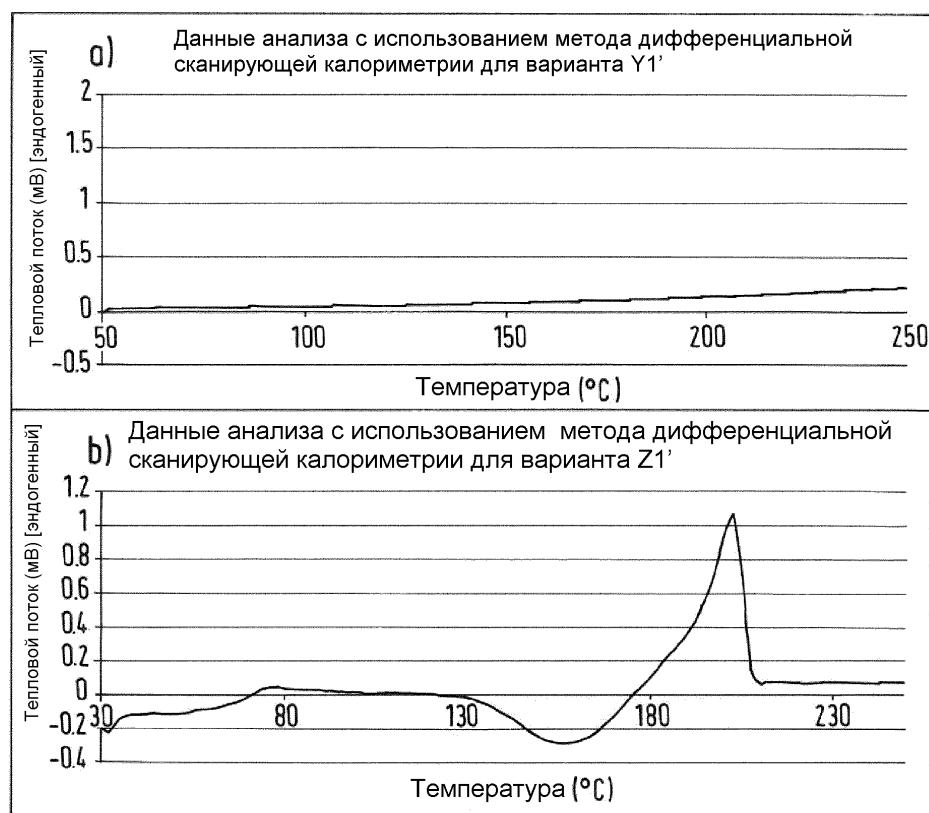
ФИГ. 5

6/9



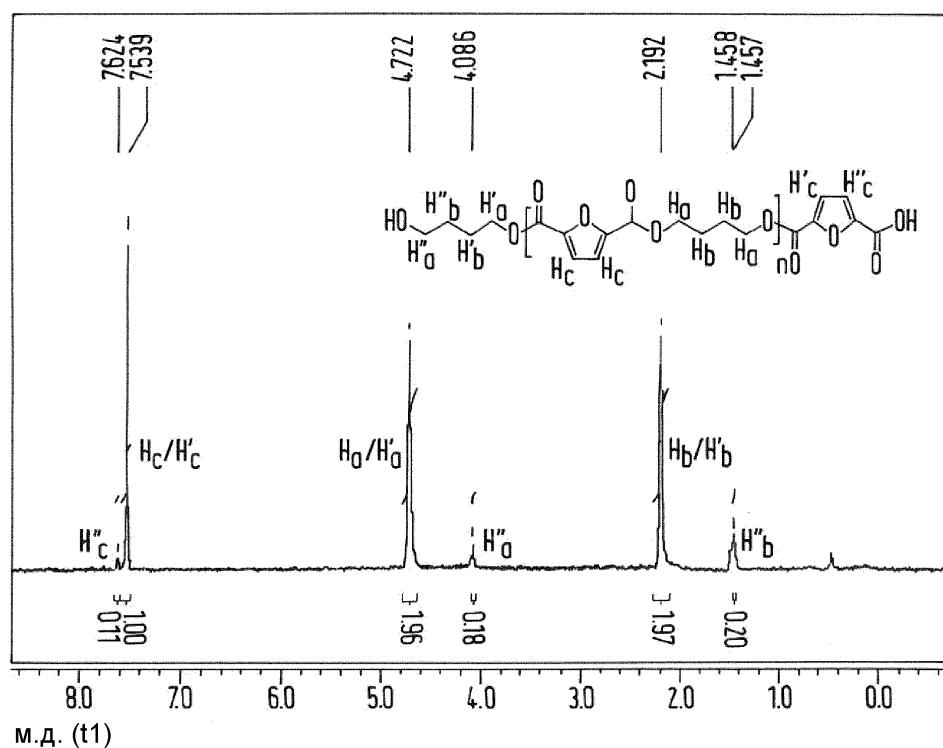
Фиг. 6

7/9



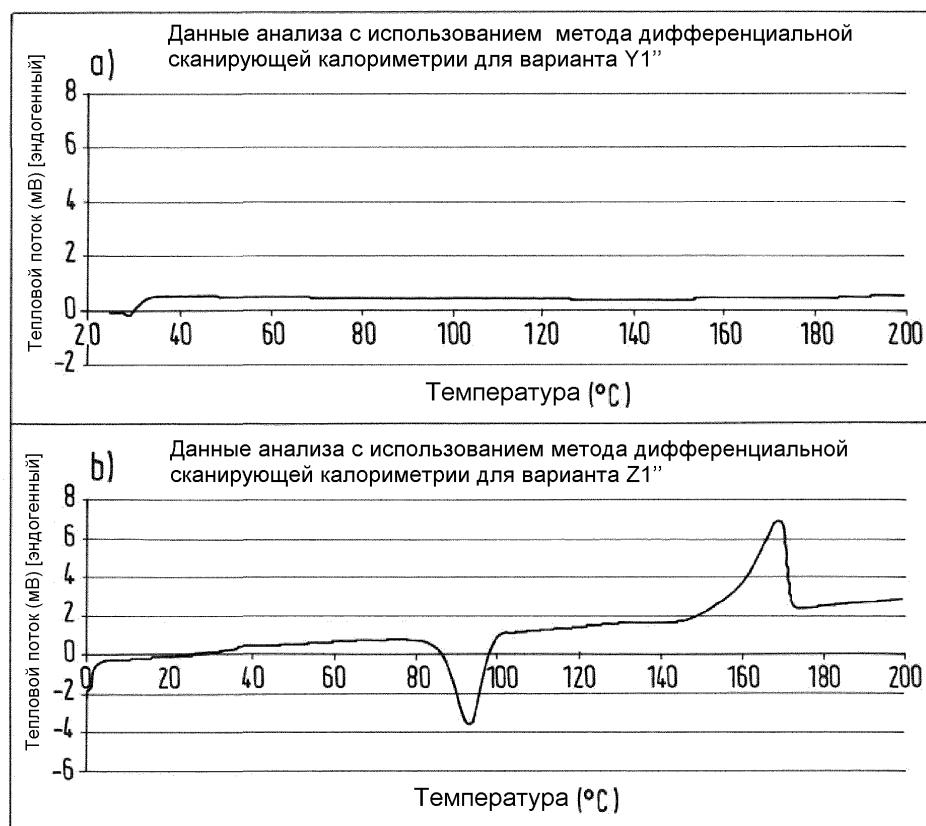
Фиг.7а и 7б

8/9



Фиг. 8

9/9



Фиг. 9а и 9б