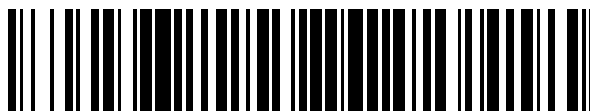


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 535**

51 Int. Cl.:

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2015 PCT/EP2015/059555**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015 WO15166070**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2015 E 15720080 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3137531**

54 Título: **Copoliésteres termoplásticos de poli(furanoato de isoidida) y un uso de los mismos en el envasado de llenado en caliente**

30 Prioridad:

30.04.2014 US 201461986257 P

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

05.05.2020

73 Titular/es:

**STICHTING WAGENINGEN RESEARCH (100.0%)
Droevendaalsesteeg 4
6708 PB Wageningen, NL**

72 Inventor/es:

**VAN HAVEREN, JACOBUS;
KNOOP, JOHANNES RUTGER IDSARD;
VAN ES, DANIEL S. y
VOGELZANG, WILLEM**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 758 535 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

Copoliésteres termoplásticos de poli(furanoato de isoidida) y un uso de los mismos en el envasado de llenado en caliente

Campo técnico

La presente invención se refiere en general a termoplásticos, y más particularmente a copoliésteres termoplásticos. Desde otra perspectiva, la presente invención se refiere a polímeros preparados a partir de monómeros de base biológica.

Antecedentes de la invención

Una variedad de polímeros termoplásticos de alto rendimiento se producen comercialmente a partir de monómeros de naturaleza de base no biológica y no renovable. Los polímeros termoplásticos comercialmente deseables usados para aplicaciones de envasado, así como para electrónica de consumo, en aplicaciones estructurales de construcción y edificación y de automoción, tienen de manera ideal una alta temperatura de transición vítrea (T_g) y un alto peso molecular (PM), y tienen un carácter semicristalino de modo que los materiales tengan la resistencia mecánica suficiente cuando se usan a altas temperaturas. Otros atributos deseables incluyen además alta estabilidad térmica y bajo color.

Los ejemplos petroquímicos de termoplásticos comercialmente valiosos incluyen el poli(tereftalato de etileno) (PET, con una T_g de 80°C, y una T_f de 260°C), poli(tereftalato de butileno) (PBT, que tiene una T_g de 40°C, y una T_f de 220°C) y policarbonato de bisfenol A (PC, con una T_g de 150°C), aunque los materiales de poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno) no tienen, de hecho, una temperatura de transición vítrea lo suficientemente alta como para usarse en determinadas aplicaciones de envasado importantes sin modificación, mientras que el policarbonato de bisfenol A tiene una temperatura de transición vítrea mucho mayor, pero implica preocupaciones relacionadas con los posibles efectos de disrupción endocrina del bisfenol A para envases en contacto con alimentos.

A este respecto, el envasado de llenado en caliente es un método de envasado en botellas importante a nivel comercial en el que el contenido que se va a embotellar se calienta, por lo general, hasta al menos 90 grados centígrados, para esterilizar el producto antes de introducirse en la botella. Los productos envasados con tecnología de llenado en caliente incluyen zumos de frutas, zumos de verduras, agua aromatizada y bebidas para deportistas. El llenado en caliente está restringido generalmente a productos de alta acidez con un pH de menos de 4,5.

Los beneficios de usar el envasado de llenado en caliente incluyen la esterilización del interior del recipiente de envasado, impidiendo el crecimiento de microorganismos dentro del recipiente cuando se envasa y ampliando la vida útil del producto, que habitualmente termina en el intervalo de seis a doce meses.

Después del llenado, el recipiente se enfría inmediatamente para preservar el sabor del producto y sus propiedades nutricionales, lo cual es primordial para los productos de frutas y verduras.

Aunque las botellas de vidrio se han usado tradicionalmente para el llenado en caliente, las botellas de vidrio son pesadas, no duraderas y costosas, por lo que se han realizado esfuerzos para usar diversos polímeros como el PET para el llenado en caliente; desafortunadamente, sin embargo, el PET y el PBT, tal como se indicó anteriormente, tienen temperaturas de transición vítrea por debajo de los 90 grados centígrados y, así, las botellas de PET de llenado en caliente han tenido que producirse especialmente, por ejemplo, para incluir nervaduras verticales o incluir paneles que se expanden y contraen durante el calentamiento y enfriamiento involucrados en el envasado de llenado en caliente para permitir que un recipiente de PET mantenga suficiente estabilidad dimensional para ser útil. Estas medidas introducen complicaciones en el etiquetado del producto y limitaciones en el diseño del recipiente y el marcado que son indeseables. Además, el PET y el PBT son materiales a base de petróleo y, por consiguiente, tienen un mayor efecto de gases de efecto invernadero y su producción es más costosa de lo deseable.

Se han buscado cada vez más materiales poliméricos de base biológica funcionalmente equivalentes en los últimos años a medida que ha aumentado el coste de fabricación de los polímeros a base de petróleo convencionales. A lo largo de los años, se han desarrollado diversas clases de monómeros difuncionales de base biológica rígidos a partir de los cuales pueden producirse poliésteres termoplásticos de base biológica de alto rendimiento, incluyendo ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), ácido aldárico y alditoles acetalizados, e isohexidas.

De estos materiales, las isohexidas son dioles bicíclicos rígidos que difieren sólo en la orientación de los grupos hidroxilo en C2 y C5. Pueden obtenerse mediante ciclodeshidratación de los hexitoles respectivos, es decir, isomanida (endo-endo) de manitol, isosorbida (exo-endo) de sorbitol e isoidida (exo-exo) de iditol.

Debido principalmente a la disponibilidad limitada de isomanida e isoidida, la mayor parte de la bibliografía científica y de patentes sobre polímeros de isohexida describe los efectos de la incorporación de isosorbida (que se produce comercialmente a pequeña escala). Esta bibliografía ha establecido que la incorporación de isosorbida en

poliésteres produce en general un aumento significativo de la T_g de los polímeros resultantes, lo que podría ampliar el ámbito de aplicación de estos materiales.

Sin embargo, hasta ahora varios inconvenientes han obstaculizado la comercialización satisfactoria de polímeros basados en isohexida. Los grupos hidroxilo secundarios son menos reactivos que los grupos primarios, lo que da como resultado una menor reactividad y, por tanto, requieren condiciones de polimerización en estado fundido severas (aunque habituales a nivel industrial) para acumular peso molecular. Sin embargo, tales condiciones también conducen a un aumento de la degradación y formación de color. Además, la presencia de dos grupos hidroxilo con una orientación espacial diferente como en la isosorbida conduce a la formación de polímeros al azar, estereoirregulares, lo que impide la cristalización.

Por otro lado, la isoidida tiene una disposición simétrica de los dos grupos hidroxilo, y se han realizado esfuerzos previamente para preparar polímeros basados en isoidida, aunque tal como se señaló anteriormente, estos esfuerzos han sido de extensión limitada debido a la disponibilidad limitada de isoidida.

Thiem y Lüders (Thiem *et al.*, Polym. Bull., Vol. 11, págs. 365-369 (Berlín, 1984); Thiem *et al.*, Starch/Staerke, vol. 36, págs. 170-176 (1984)) fueron los primeros en informar sobre la síntesis de poli(tereftalato de isoidida) (PIIT) mediante polimerización en estado fundido del diol con cloruro de tereftaloilo (TDC) a 180°C. El polímero resultante tenía un peso molecular promedio en número M_n de 3.800 (mediante osmometría de membrana), una T_g de 153°C y una T_f de 192°C.

Más tarde, Storbeck *et al.* (Storbeck *et al.*, Makromol. Chem., col. 194, págs. 53-64 (1993)) prepararon un PIIT semicristalino mediante polimerización en disolución a partir del diol y TDC (tolueno, piridina, 100°C), informando, sin embargo, de un polímero con un peso molecular promedio en número M_n significativamente mayor de 14.500 (mediante osmometría de membrana), una T_g de 209°C, y una T_f de 261°C.

De mayor relevancia para los materiales de la presente invención, Storbeck y Ballauf también informaron sobre la síntesis y caracterización de un poliéster de isoidida y FDCA (Storbeck *et al.*, Polymer, vol. 34, págs. 5003-5006 (1993)). Este poliéster de furanoato se obtuvo mediante polimerización en disolución del diol con el cloruro de ácido de FDCA (tetracloroetano, piridina, 25°C) con un M_n de 21.500 (mediante osmometría de membrana) y una T_g de 196°C. Aunque el análisis de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS, por sus siglas en inglés) sugirió un grado (muy bajo) de cristalinidad, no se informó sobre una T_f .

Más recientemente, además, Gomes *et al.* (Gomes *et al.*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., vol. 49, págs. 3759-3768 (2011)) informaron sobre la preparación del mismo poliéster de furanoato de isoidida mediante un procedimiento ligeramente adaptado, y no mencionan nada de ninguna cristalinidad observada; el poliéster de furanoato de isoidida fabricado por Gomes *et al.* tenía un peso molecular promedio en número M_n de 5.650 y una T_g de 140°C.

El documento WO2014/05940 da a conocer poliésteres de base biológica que tienen un alto grado de cristalinidad. Los ejemplos de poliéster de base biológica incluyen poli(ácido isoidida-dimetilen-furano-2,5-dicarboxílico).

Por consiguiente, aunque la bibliografía hasta la fecha demuestra que se han producido poliésteres de poli(tereftalato de isoidida) que demuestran la naturaleza semicristalina deseada, parece no haber ningún precedente para un poli(furanoato de isoidida) semicristalino de base completamente biológica mediante polimerización en estado fundido, usando FDCA en lugar de ácido tereftálico purificado (PTA). Tales materiales serían altamente deseables para proporcionar un termoplástico alternativo de base completamente biológica a los termoplásticos de base derivada del petróleo disponibles comercialmente como PET y PBT, y particularmente si estos polímeros semicristalinos de base completamente biológica tendrían temperaturas de transición vítrea suficientemente altas como para usarse directamente en aplicaciones de envasado de llenado en caliente sin las concesiones que han tenido que realizarse al usar poliésteres convencionales tales como PET y PBT.

Sumario de la invención

La presente invención en un aspecto se refiere a tales copolímeros de poli(2,5-furanoato de isoidida) (PIIF) semicristalinos de alto peso molecular. Los copolímeros de la invención pueden obtenerse en particular mediante el método de preparación de los mismos según la invención.

En una realización particular, la invención se refiere a un copoliéster de la invención que emplea un bajo nivel de un comonomero de diol más volátil además de la isoidida, particularmente en el que la isoidida y 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol se usan en aproximadamente una razón de 95:5 en peso (de isoidida con respecto a butanodiol).

La invención en otro aspecto también se refiere a un proceso para fabricar un copoliéster según la invención, que comprende preparar un polímero semicristalino de isoidida, uno de 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol y ácido 2,5-furanodicarboxílico mediante polimerización en estado fundido, luego realizar una condensación posterior en estado sólido con el polímero semicristalino procedente de la polimerización en estado fundido.

En otro aspecto relacionado, la invención se refiere a un proceso para fabricar estos materiales mediante polimerización en estado fundido para proporcionar un material semicristalino y la subsiguiente condensación posterior en estado sólido (SSPC, por sus siglas en inglés). La SSPC se realiza a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea pero aproximadamente de 10 a 20°C por debajo de la temperatura de fusión cristalina T_f , lo que permite la acumulación de peso molecular en condiciones relativamente suaves y evita las condiciones de polimerización en estado fundido severas evaluadas previamente para la acumulación de peso molecular en polímeros de isohexida pero que se han asociado con un aumento de la degradación y formación de color.

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso de fabricación de un polímero de poli(furanoato de isoidida) que comprende las etapas de:

realizar un procedimiento de polimerización en estado fundido en el que se proporcionan isoidida, dimetil-2,5-FDCA y uno de 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol y se permite que oligomericen a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 100-140°C;

seguido de tratamiento a temperaturas elevadas en el intervalo de aproximadamente 150-180°C durante un periodo de tiempo suficiente, opcionalmente aumentando adicionalmente la temperatura hasta un nivel en el intervalo de aproximadamente 220-240°C;

reducir la presión y elevar adicionalmente la temperatura hasta un intervalo de aproximadamente 220 a 260°C

y posteriormente realizar un procedimiento de condensación posterior en estado sólido (SSPC).

La invención en otro aspecto se refiere a un copoliéster completamente bioderivado útil para aplicaciones de envasado de llenado en caliente, que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 93 grados centígrados. En otra realización, el material de envasado de llenado en caliente es un copolímero semicristalino de isoidida, uno de 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol y ácido 2,5-furanodicarboxílico.

La invención en otro aspecto se refiere a un proceso para el envasado en caliente de un producto alimenticio, que comprende calentar el producto alimenticio hasta una temperatura de más de 90 grados centígrados, proporcionar un recipiente construido a partir de un homopolíéster o copoliéster completamente bioderivado según la presente invención que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 93 grados centígrados, llenar el recipiente con el producto alimenticio caliente y sellar el recipiente.

Descripción detallada de realizaciones de la invención

Los copolímeros de poli(2,5-furanoato de isoidida) (PIIF) semicristalinos de alto peso molecular de la presente invención pueden fabricarse tal como se describe a continuación.

1) Procedimiento de polimerización en estado fundido

Algunas de las polimerizaciones en estado fundido se llevaron a cabo en recipientes de reacción adecuados, por ejemplo matraces de fondo redondo de tres bocas de 100 ml que estaban equipados con un dispositivo de agitación, en particular un agitador mecánico superior y un elemento de accionamiento magnético, entrada de gas, por ejemplo nitrógeno y un condensador, mientras que otras se llevaron a cabo, por ejemplo, en un reactor de brida plana de vidrio de 250 ml. En cada polimerización en estado fundido, después de cargar la isoidida, dimetil-2,5-FDCA y 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol cuando se prepararon copoliésteres, se puso a vacío el montaje y se purgó con un gas protector tal como nitrógeno. Este ciclo puede repetirse según sea necesario para generar la cantidad requerida de material.

La etapa de polimerización en estado fundido implicó dos fases. Durante la primera fase, la reacción se llevó a cabo normalmente bajo gas protector, tal como nitrógeno para formar oligómeros. La mezcla de reacción se calentó hasta temperatura elevada, por ejemplo de aproximadamente 100-140°C, en particular de aproximadamente 120°C durante un tiempo suficiente, por ejemplo aproximadamente 5-30 min, en particular aproximadamente 15 minutos preferiblemente con agitación constante. Después de observar la fusión, preferiblemente la fusión completa de la mezcla, se añadió un catalizador adecuado en una cantidad adecuada, tal como aproximadamente el 0,02% en moles ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, en 2 ml de o-xileno) al matraz preferiblemente bajo una atmósfera de gas protector. La temperatura se aumentó posteriormente hasta aproximadamente 150-180°C, en particular aproximadamente 165°C y se continuó con la agitación durante de aproximadamente 10 a 30 h, preferiblemente durante aproximadamente 16 horas. Finalmente, la temperatura se aumentó hasta desde aproximadamente 220 hasta 240°C, y se mantuvo a esa temperatura con agitación durante de aproximadamente 1 a 6 horas, preferiblemente durante aproximadamente 4 horas para completar la primera fase de la reacción de prepolimerización. El destilado se recogió, preferiblemente en un matraz de enfriamiento.

Durante la segunda fase de la polimerización en estado fundido para obtener materiales de mayor peso molecular, se aplicó presión reducida, preferiblemente alto vacío de aproximadamente 0,1 mbar gradualmente a aproximadamente 220-260°C, preferiblemente de aproximadamente 240°C durante aproximadamente 1-5 horas, preferiblemente durante aproximadamente 3 horas. Después de completarse la reacción, se permitió que se enfriase la mezcla de reacción, preferiblemente hasta temperatura ambiente bajo una atmósfera de gas protector, y el polímero en bruto se retiró del reactor, por ejemplo, usando nitrógeno líquido. El polímero se purificó posteriormente mediante disolución en un disolvente adecuado, por ejemplo una mezcla de cloroformo/TFA y precipitación en un disolvente polar tal como metanol, opcionalmente seguido de filtración y secado a vacío.

2) Procedimiento de condensación posterior en estado sólido (SSPC)

El polímero que puede obtenerse de la etapa de polimerización en estado fundido se disolvió en un disolvente adecuado, tal como HFIP, para proporcionar una disolución de polímero al 10%, y se añadió catalizador adicional, tal como $(\text{Ti}(\text{OiPr})_4)$, en cantidad suficiente con agitación. Se permitió que se secase al aire una muestra y un catalizador respectivos para que se evaporasen en un disolvente comparable, por ejemplo HFIP, y luego la muestra de polímero con catalizador añadido se secó de manera adicional, preferiblemente en un horno de vacío.

Los materiales polimerizados en estado fundido así secados se molieron para dar un polvo sometidos a condiciones de SSPC (temperatura elevada, vacío) durante tiempos especificados. Las muestras polimerizadas en estado fundido preparadas a partir de la isoidida de lote A se realizaron a una escala más pequeña, a 100 mg en un horno Kugelrohr, mientras que los materiales del lote B se realizaron a una escala de 15 g en el reactor de brida plana, lo que demuestra la escalabilidad de la técnica.

Los copolímeros de poli(2,5-furanoato de isoidida) (PIIF) semicristalinos de alto peso molecular de la presente invención, la idoneidad de estos materiales para aplicaciones de envasado de llenado en caliente en términos de propiedades térmicas, y la manera en que pueden producirse estos se ilustran mediante los siguientes ejemplos no limitativos:

Ejemplos

A) Lista de materiales:

Se preparó la isoidida usada en el presente documento generalmente según el documento WO 2013/125950 A1 concedido a Hagberg *et al.* (incorporado por la presente como referencia en el presente documento), sometiendo una disolución acuosa de isosorbida a epimerización en presencia de hidrógeno bajo la influencia de un catalizador que comprende rutenio sobre un soporte, preferiblemente un soporte de carbono. De hecho, se prepararon y usaron tres lotes independientes de isoidida. Estos lotes diferían ligeramente en su manera de preparación y en sus impurezas residuales, y aunque los tres lotes pudieron procesarse tal como se describe en el presente documento, las pruebas de los materiales producidos a partir de los tres lotes manifestaron algunas diferencias en los polímeros producidos a partir de cada uno de los tres lotes preparados independientemente, tal como se detalla a continuación.

Se preparó el éster dimetílico de 2,5-FDCA según el procedimiento descrito en Knoop *et al.*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem, vol. 51, págs. 4191-4199 (2013), y se recrystalizó cinco veces en metanol antes de su uso.

Se recrystalizó una isosorbida de grado técnico disponible comercialmente tres veces en acetato de etilo antes de su uso.

Los siguientes productos químicos adicionales también se usaron tal como se describe más adelante en el presente documento: 1,4-butanodiol ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), 2,3-butanodiol ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), isopropóxido de titanio (IV) $(\text{Ti}(\text{OiPr})_4)$, $\geq 97\%$, Sigma-Aldrich), o-xileno (anhidro, 97%, Sigma-Aldrich), ácido trifluoroacético (99%, Sigma-Aldrich), 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (o HFIP, Apollo Scientific Ltd, 99%), cloroformo (Merck, p.a.), metanol (Merck, p.a.) y cloroformo-d (99,8% atómico de D, Sigma-Aldrich). Todos los productos químicos se usaron tal como se recibieron, a menos que se indique de otro modo.

B) Descripción aparatos y métodos de prueba de muestras:

DSC: se realizaron mediciones de calorimetría diferencial de barrido en un calorímetro de la serie Diamond® de PerkinElmer (PerkinElmer, Inc., Wal-tham, MA). El intervalo de temperatura usado fue de 0°C hasta 300°C a una velocidad de calentamiento y una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto.

TGA: se determinó la estabilidad térmica de los poliésteres y copoliésteres mediante análisis termogravimétrico con un aparato STA 6000 (analizador térmico simultáneo) de PerkinElmer. Se calentaron las muestras desde 30 hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto bajo un flujo de nitrógeno de 40 ml/minuto.

GPC: se determinaron los pesos moleculares de los poliésteres y copoliésteres mediante cromatografía de permeación en gel en un sistema Viscotek HP-SEC (Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido), que incluye un

inyector automático y una bomba GPCmax VE-2001 equipados con una matriz de detectores triple TDA305 (dispersión de luz en ángulo recto (RALS, por sus siglas en inglés) + dispersión de luz de ángulo bajo (LALS, por sus siglas en inglés), detector de índice de refracción (RI, por sus siglas en inglés) y viscosímetro), y una columna GPC 2X PSS PFG analítica lineal y una precolumna, intervalo molecular de $\sim 250 - 2,5 \cdot 10^6$ D (PMMA en HFIP). Se calcularon los datos con el software OmniSEC™, versión 4.6. Se usó hexafluoroisopropanol (HFIP) que contenía trifluoroacetato de potasio 0,02 M como eluyente con un caudal de 0,7 ml/minuto. La calibración de las mediciones se realizó con patrones de PMMA (patrones de PMMA Easy vial de Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA).

WAXS: Se registraron difractogramas de polvo de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS) en un difractómetro PC-APD de Philips en la geometría de reflexión en el intervalo angular de $4-40^\circ$ (2θ), con un tamaño de escalón de $0,02^\circ$ (2θ) y un tiempo de adquisición de 1,0 s por escalón. La radiación $K\alpha_1$ de Cu del ánodo, generada a 40 kV y 30 mA, se monocromatizó usando una lámina de Ni de $15 \mu\text{m}$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$). El difractómetro estaba equipado con una rendija de divergencia de 1° , una rendija de recepción de 0,2 mm y una rendija de dispersión de 1° .

RMN: se registraron los espectros de resonancia magnética nuclear en un espectrómetro Bruker Avance III que funciona a 400,17 MHz (^1H) y 100,62 MHz (^{13}C). Se almacenó CDCl_3 (99,8% atómico de D, Aldrich) sobre tamices moleculares secados 4\AA .

U/vis: se midieron muestras (que oscilaron entre 2,5 mg/ml y 10 mg/ml) en un espectrofotómetro UV-1650PC de Shimadzu, de la misma manera que se describe en el documento WO 2010077133 A1. La temperatura de la celda se ajustó a 20°C usando un controlador CPS de Shimadzu. Se calculó la absorbancia a 5 mg/ml a partir de la curva de calibración correspondiente.

C) Síntesis de muestras de homopolímero y copolímero de poli(furanoato de isoidida):

1) Procedimiento de polimerización en estado fundido

Algunas de las polimerizaciones en estado fundido se llevaron a cabo en matraces de fondo redondo de tres bocas de 100 ml que estaban equipados con un agitador mecánico superior y un elemento de accionamiento magnético, entrada de nitrógeno y refrigerante Liebig, mientras que otras se realizaron en un reactor de brida plana de vidrio de 250 ml. En cada polimerización en estado fundido, después de cargar la isoidida (o isosorbida para un ejemplo comparativo), dimetil-2,5-FDCA y cantidades minoritarias adicionales opcionales de otro diol cuando se prepararon copoliésteres, se puso a vacío el montaje y se purgó con nitrógeno, y se repitió este ciclo según fuera necesario para generar al menos 15 gramos de material.

La etapa de polimerización en estado fundido implicó dos fases. Durante la primera fase, se llevó a cabo la reacción bajo nitrógeno para formar oligómeros. Se calentó la mezcla de reacción hasta 120°C durante 15 minutos con agitación constante. Después de observarse la fusión completa de la mezcla, se añadió el catalizador ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, 0,02% en moles, en 2 ml de o-xileno) al matraz bajo un flujo continuo de nitrógeno. Temperatura se aumentó posteriormente se aumentó la temperatura hasta 165°C y se continuó con la agitación durante 16 horas. Finalmente, se aumentó la temperatura desde 220 hasta 240°C , y se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 4 horas para completar la primera fase de la reacción de prepolimerización. Se recogió el destilado en un matraz de enfriamiento.

Durante la segunda fase de la polimerización en estado fundido para obtener materiales de mayor peso molecular, se aplicó un alto vacío de 0,1 mbar gradualmente a 240°C durante 3 horas. Después de completarse la reacción, se permitió que se enfriase la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno, y se retiró el polímero en bruto del reactor usando nitrógeno líquido. Posteriormente se purificó el polímero mediante disolución en 100 ml de una mezcla de cloroformo/TFA (6:1) y precipitación en 1000 ml de metanol, seguido de filtración y secado a vacío a 40°C durante 12 horas.

Se analizaron los polímeros en bruto y precipitados procedentes de la etapa de polimerización en estado fundido mediante resonancia magnética nuclear (RMN), cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) y espectroscopía UV/vis, con los resultados mostrados en Tabla 1 y descritos a continuación en la sección Resultados y discusión.

Tabla 1: Caracterización de poliésteres de isoidida preparados mediante polimerización en estado fundido a 220°C (los polímeros PIIF, PISF, PB[1,4]F y PB[2,3]F no son según la invención)

Polímero	Rendimiento ^a (%)	GPC en bruto/precipitado (*1000)			DSC en bruto 1ª ejecución/2ª ejecución			DSC precipitado 1ª ejecución/2ª ejecución			Abs ^e (400 nm)
		M _n	M _w	PDI	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	
PIIF*	84	1,5/2,9	4,0/5,0	2,8/1,7	111	240/-	23/-	nd	nd	nd	0,1520
PIIF ^b *	82	2,0/3,3	4,6/5,2	2,2/1,6	113	-/-	-	nd	nd	nd	nd
PIIF**	78	2,1/2,6	3,6/4,0	1,8/1,6	100/113	235/-	16/-	nd	nd	nd	0,0480
PIIF***											0,0343
PISF	81	2,0/3,3	4,6/5,2	2,2/1,6	101	-/-	-	nd	nd	nd	0,2520
PB[1,4](5) II(95) F ^c	84	1,5/2,2	4,7/5,2	3,1/2,4	119	244 /-	19/-	116	241/-	8/-	0,1580
PB[2,3](5) II(95) F ^d	85	1,5/2,3	4,4/4,8	2,9/2,1	125	235 /-	18/-	133	241/-	5/-	0,1105
PB[1,4]F		7,4/8,3	17,0/17,5	2,3/2,1	31/3 1	170 /166	56/54				0,0135
PB[2,3]F		6,7/5,2	14,3/10,1	2,1/2,0	91/9 2	-/-	-/-				0,0765

^a rendimiento aislado

^b temperatura de polimerización 240°C.

^c razón de alimentación; razón de incorporación (¹H-RMN): 7/93

^d razón de alimentación; razón de incorporación (H-RMN): 6/94

^e 5 mg/ml en diclorometano/hexafluoroisopropanol 8:2

* Usando isoidida de lote A, preparada en matraz de fondo redondo

** Usando isoidida de lote B, preparada en un reactor de brida plana

*** Usando isoidida de lote C, preparada en un reactor de brida plana

2) Procedimiento de condensación posterior en estado sólido (SSPC)

- Se disolvieron algunas de las muestras de polímero precipitadas procedentes de la etapa de polimerización en estado fundido en HFIP para proporcionar una disolución de polímero al 10% y se añadió catalizador (Ti(OiPr)₄ adicional, 7,4 mg, 0,02% en moles basado en el PM) con agitación. Se permitió que se secase al aire una muestra y un catalizador respectivos para evaporar el HFIP, y luego se secó la muestra de polímero con catalizador añadido adicionalmente en un horno de vacío (40°C, 100 mbar) sobre un agente desecante de pentóxido de fósforo Sicapent® (EMD Millipore, Billerica, MA).
- Entonces se molieron los materiales polimerizados en estado fundido así secados para dar un polvo con mortero y mano de mortero, y se sometieron a condiciones de SSPC (matraz de fondo redondo de 50 ml) (temperatura elevada, vacío) durante tiempos especificados. Las muestras polimerizadas en estado fundido preparadas a partir de la isoidida de lote A se realizaron a una escala más pequeña, a 100 mg en un horno Kugelrohr, mientras que los materiales del lote B se realizaron a una escala de 15 g en el reactor de brida plana, lo que demuestra la escalabilidad de la técnica.

Se analizaron muestras mediante DSC y GPC, con los resultados mostrados en la tabla 2 y comentados adicionalmente más adelante en el presente documento.

- Tabla 2: SSPC de polímeros precipitados obtenidos mediante polimerización en estado fundido a 220°C; poliésteres en bruto (los polímeros PIIF y PEF no son según la invención).

Polímero	T _{SSPC} (°C)	t (h)	GPC (*1000)			DSC			Abs (400 nm)
			M _n (*1.000)	M _w (*1.000)	PDI	T _g ^a (°C)	T _i ^b (°C)	ΔH _f (J/g)	
PIIF*	230	4	14,2	30,7	2,2	159	274	36	nd
	230	16	19,8	44,1	2,2	170	281	41	nd
	230	40	17,7	43,9	2,5	164	274	35	nd
	240	2	17,9	45,3	2,5	168	274	36	nd
	240	16	20,9	55,3	2,6	174	284	42	nd
PIIF**	230	16	7,0	15,2	2,2	164	287	47	0,2203
PIIF ^c **			7,8	15,8	2,0	nd	nd	nd	0,0849
PB[2,3](5) II (95)F	220	16	18,6	37,3	2,0	159	269	27	nd
	220	40	13,8	28,0	2,0	157	273	30	nd
	230	16	24,2	51,7	2,1	172	276	33	nd
	230	40	13,5	28,7	2,1	155	270	31	nd
PEF			14,4	26,2	1,8				0,0210

^a segunda ejecución con calentamiento.

^b primera ejecución con calentamiento, sin recuperación de la masa fundida.

^c después de la precipitación, del material del que se informa en la fila anterior

- * Se usó isoidida de lote A, no se tomaron mediciones de color debido a la escala de la muestra

** Se usó isoidida de lote B

D) Resultados y discusión:

- Con referencia ahora de nuevo a la tabla 1 para los resultados del material polimerizado en estado fundido, la polimerización en estado fundido de isoidida y éster dimetilico de 2,5-FDCA a 220°C dio como resultado la solidificación de la mezcla de reacción durante la fase de alto vacío. El análisis del homopolíéster de PIIF en bruto mostró que sólo se formó un oligómero de peso molecular relativamente bajo (que tiene un M_n de 1.500, correspondiente a 5 unidades de repetición). Después de la precipitación del polímero en bruto, se duplicó el valor de M_n, mientras que el índice de polidispersidad (PDI, por sus siglas en inglés) mejoró a 1,7. A pesar de su bajo peso molecular, el oligómero ya presentaba una T_g de 111°C. Puesto que la T_i observada fue de 240°C, también se intentó la polimerización en estado fundido a esta temperatura para impedir la solidificación prematura. Desafortunadamente, no se logró un aumento significativo del peso molecular, mientras que el polímero bruto tampoco mostró signos de cristalinidad después de enfriarse a partir de la masa fundida. Un poliéster de referencia preparado a partir de isosorbida y éster dimetilico de 2,5-FDCA mostró un peso molecular comparable y una T_g algo más baja. Tal como se esperaba, este poliéster de referencia basado en isosorbida era completamente amorfo.

Sin embargo, basándose en los resultados obtenidos, a una temperatura de polimerización en estado fundido de 220 grados centígrados en la producción de un homopolímero de PIIF, y teniendo en cuenta que la SSPC posterior de un material semicristalino procedente de una etapa de polimerización en estado fundido implicaría una transesterificación y la posterior expulsión de un diol, también se prepararon dos copoliésteres con un bajo nivel de incorporación de un diol más volátil que la isoidida mediante polimerización en estado fundido y pueden compararse con los homopolímeros de PIIF preparados a 220 grados y 240 grados y con el polímero de referencia PISF.

El copoliéster del procedimiento de polimerización en estado fundido con 1,4-butanodiol añadido al 5% (p.e. 235°C) también era de naturaleza semicristalina, teniendo características comparables a las de PIIF. Se eligió 1,4-BDO como componente de diol más volátil adicional basándose en su punto de ebullición y la posibilidad de conservar la cristalinidad debido al mismo número de átomos de carbono entre los grupos hidroxilo en el diol. Un copoliéster procedente del procedimiento de polimerización en estado fundido con 2,3-butanodiol añadido al 5% (punto de ebullición de 177°C) también era semicristalino y presentaba una alta T_g . Estos ejemplos demuestran que pueden usarse pequeñas cantidades de un comonomero de diol más volátil añadido, en la etapa de polimerización en estado fundido para mejorar la eficiencia de la etapa de SSPC subsiguiente, mientras se conserva el carácter semicristalino necesario para la etapa de SSPC.

Haciendo referencia ahora a los diversos materiales producidos mediante SSPC después de la etapa de polimerización en estado fundido y a la tabla 2, se observará que SSPC (a 230°C) del homopolíéster de PIIF que se había preparado mediante polimerización en estado fundido a 220 grados proporcionó un aumento de cinco veces de M_n , con un valor de PDI bajo de 2,2. Además, tal como se esperaba, se observa que ambas T_g y T_f han aumentado. El aumento del tiempo de reacción de SSPC hasta 16 horas dio como resultado un aumento adicional, pero menos drástico, de M_n para el homopolíéster de PIIF. Ampliar la reacción a 40 horas resultó ser perjudicial, como queda claro por la disminución de M_n así como el aumento de PDI. El aumento de la temperatura de SSPC en sólo 10°C aceleró la reacción, dado el aumento de M_n a casi 17.000 en sólo 2 horas. Sin embargo, este efecto parece perderse con el tiempo, dados los valores casi idénticos obtenidos después de 16 horas.

La incorporación de pequeñas cantidades del diol más volátil 2,3-BDO resultó beneficiosa. Debido a que el 2,3-BDO es más volátil que la isoidida, la SSPC podía llevarse a cabo a una menor temperatura de 220°C, con un aumento considerable de M_n después de 16 horas. Sin embargo, ampliar el tiempo de reacción a 40 horas también resultó ser perjudicial para el copoliéster, como queda claro por la disminución de M_n incluso a la menor temperatura de proceso SSPC de 220°C. La comparación del homo y copoliéster preparados mediante SSPC a 230 grados centígrados durante 16 horas mostró un aumento adicional de casi el 20% de M_n en el copoliéster en comparación con el homopolíéster.

REIVINDICACIONES

1. Copoliéster de furanoato de isoidida semicristalino procedente de isoidida, uno de 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol, y ácido 2,5-furanodicarboxílico.
5
2. Copoliéster de furanoato de isoidida semicristalino según la reivindicación 1, que puede obtenerse según el método de la reivindicación 4.
3. Copoliéster según la reivindicación 1, en el que la isoidida y el 1,4-butanodiol o el 2,3-butanodiol se usan en una razón de aproximadamente 95:5 en peso de isoidida con respecto a butanodiol.
10
4. Método de producción de un copoliéster según la reivindicación 1, que comprende preparar un polímero semicristalino de isoidida, uno de 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol, y ácido 2,5-furanodicarboxílico mediante polimerización en estado fundido y luego realizar una condensación posterior en estado sólido con el polímero semicristalino procedente de polimerización en estado fundido.
15
5. Método según la reivindicación 4, en el que, al realizar el procedimiento de polimerización en estado fundido, se proporcionan la isoidida, dimetil-2,5-FDCA y uno de 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol y se permite que oligomericen a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 100-140°C;
20
seguido de tratamiento a temperaturas elevadas en el intervalo de aproximadamente 150-180°C durante un periodo de tiempo suficiente, opcionalmente aumentar adicionalmente la temperatura hasta un nivel en el intervalo de aproximadamente 220-240°C; reducir la presión y elevar adicionalmente la temperatura hasta un intervalo de aproximadamente 220 a 260°C.
25
6. Uso de un recipiente construido con el copoliéster de base completamente biológica que puede obtenerse mediante un proceso de la reivindicación 5 en el envasado de llenado en caliente de un producto alimenticio que se ha calentado hasta una temperatura de al menos 90 grados centígrados.