

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 975 199**

51 Int. Cl.:

C07D 307/68 (2006.01)

C08G 63/181 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/90 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2017 PCT/EP2017/074485**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2018 WO18060241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2017 E 17780059 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024 EP 3504190**

54 Título: **Un proceso para preparar un polímero de poliéster y un polímero de poliéster obtenible de este modo**

30 Prioridad:

29.09.2016 EP 16191553

21.04.2017 EP 17167599

21.04.2017 EP 17167601

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2024

73 Titular/es:

SULZER MANAGEMENT AG (100.0%)

Neuwiesenstrasse 15

8401 Winterthur, CH

72 Inventor/es:

COSTA, LIBORIO IVANO;

FLECKENSTEIN, PETER JOACHIM;

ROSENBOOM, JAN-GEORG;

STORTI, GIUSEPPE y

MORBIDELLI, MASSIMO

74 Agente/Representante:

MENDIGUTÍA GÓMEZ, María Manuela

ES 2 975 199 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

Un proceso para preparar un polímero de poliéster y un polímero de poliéster obtenible de este modo

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un polímero de poliéster a partir de una composición de oligómero de poliéster cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, y el polímero obtenible de este modo.

10 Los polímeros de base biológica que tienen bloques de construcción aromáticos son muy buscados hoy en día debido a su respeto al medio ambiente y sus buenas propiedades mecánicas. Una clase interesante de monómeros aromáticos de base biológica son los furánicos tales como el ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDA), ácido 5-(hidroximetil)furan-2-carboxílico (HMFA) y 2,5-bis(hidroxil metil)furano (BHMF), que se puede preparar a partir de los intermediarios furfural (2-furan carboxaldehído) y 5-hidroximetil 2-furan carboxaldehído (HMF), que se puede producir por deshidratación térmica catalizada por ácido de pentosas (C5) y hexosas (C6). La similitud química del anillo de furano con el anillo de fenilo hace posible reemplazar los polímeros a base de fenilo, tal como el tereftalato de polietileno (PET), por polímeros a base de furano.

20 La producción de poliésteres a partir de bloques de construcción furánicos por reacciones de policondensación que involucran el calentamiento de una mezcla de dioles y diácidos o diésteres (monómeros) a altas temperaturas en la presencia de un catalizador organometálico o ácido se conoce, por ejemplo, de US 2,551,731 y US 8,143,355 B2. Para permitir el avance de esta reacción de equilibrio hacia la formación del polímero, el agua formada o los productos secundarios, tal como el alcohol, deben eliminarse, normalmente por presión reducida o corrientes de gas a 25 temperaturas elevadas en el proceso. Por lo tanto, se requieren equipos de reacción y desvolatilización complejos y costosos. Si la policondensación y desvolatilización son insuficientes, entonces no se producirá poliéster de alto peso molecular que tenga propiedades mecánicas y de otro tipo útiles. Además, las altas temperaturas y los largos tiempos de residencia conducen a menudo a reacciones secundarias no deseadas, tal como la degradación del monómero, oligómero o polímero, la formación de enlaces intermoleculares que conducen a la ramificación y la oxidación del 30 producto final con el consiguiente desarrollo de color.

David Pfiste *et al.* Describen en *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, volumen 216, número 21, páginas 2141 a 2146, la polimerización por apertura del anillo de oligómeros cíclicos (butilen-2,5-furandicarboxilato) en la presencia de un catalizador.

35 Recientemente se han desarrollado nuevas materias primas alternativas a los monómeros de diol y diácido o diéster usados convencionalmente para preparar poliésteres a partir de bloques de construcción furánicos en plantas de polimerización a escala industrial. WO2014/139603 (A1) describe que los oligómeros de poliéster cíclicos se pueden preparar fácilmente en un proceso que comprende la etapa de hacer reaccionar un componente monomérico en una 40 etapa de oligomerización por cierre del anillo en condiciones de una temperatura de reacción y un tiempo de reacción suficientes para producir un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas. Tales oligómeros de poliéster cíclicos ventajosamente no producen grandes cantidades de agua o productos secundarios alcohólicos ni requieren una reacción compleja y equipos de desvolatilización de alta capacidad o etapas duras de reacción y desvolatilización a alta temperatura para impulsar la polimerización como se describe en WO2014/139602 A1.

45 No obstante, hay niveles bajos de especies monoméricas y/o diméricas y/u oligoméricas de diácido, diol y acidol en equilibrio en el oligómero de poliéster cíclico de WO '603, y se informó que deberían eliminarse para que no afecten perjudicialmente a la estabilidad en almacenamiento del oligómero o su comportamiento de procesamiento de polimerización posterior. Se describió que estas impurezas no deseadas podrían eliminarse del producto oligómero por métodos convencionales tales como cromatografía, precipitación selectiva, destilación, extracción y cristalización, y se enseñó por ejemplos una combinación de filtración y cromatografía. Aunque tales métodos de purificación son 50 eficaces, no obstante, es deseable tener unos que sean igual de eficaces y selectivos -o preferiblemente más - y que no requieran grandes cantidades de solventes, tiempos prolongados o combinaciones híbridas, particularmente para la producción comercial a gran escala.

55 Aunque se ha demostrado que la producción de polímeros de poliéster por polimerización en fusión a partir de tales oligómeros cíclicos es posible en condiciones térmicas más suaves (minimizando el color y la degradación) y con equipos más simples que las reacciones de policondensación en WO '602, algunas especies oligoméricas cíclicas tienen puntos de fusión bastante altos. Por ejemplo, el dímero cíclico, a menudo dominante, tiene un punto de fusión de aproximadamente 370 °C. Por lo tanto, aunque tales composiciones oligoméricas pueden polimerizarse fácilmente a temperaturas más suaves por debajo de 300 °C, pueden ser necesarias temperaturas significativamente más altas y condiciones más duras para fundir las materias primas antes de su polimerización, causando así degradación y decoloración de los oligómeros parcialmente alifáticos térmicamente sensibles.

65 En conclusión, sería deseable tener procesos mejorados tanto para producir tales oligómeros de poliéster cíclicos como para polimerizarlos.

Sumario de la invención

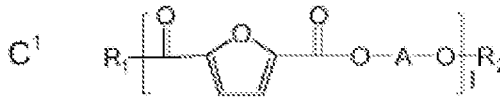
- 5 Partiendo de este estado de la técnica, un objeto de la invención es proporcionar un proceso mejorado para preparar un polímero de poliéster que tiene unidades furánicas a partir de una composición de oligómero de poliéster cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas que no sufre de las deficiencias mencionadas anteriormente. Un objeto relacionado es proporcionar un proceso mejorado para preparar tales composiciones de oligómeros de poliéster cíclicos.
- 10 El primer objetivo se logra por medio de un proceso para preparar un polímero de poliéster que comprende una polimerización por apertura del anillo de una composición de oligómero cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, en donde la polimerización por apertura del anillo se realiza en la presencia de un plastificante, en donde el plastificante es uno o más seleccionado del grupo que consiste de un fluido supercrítico, éter de fenilo opcionalmente sustituido, un líquido iónico, un xileno opcionalmente sustituido, un poliéter
- 15 y sus mezclas.
- En la presente invención, "unidades furánicas" se refiere a derivados de furano tales como aquellos basados en los monómeros FDA, HMFA, BHMf y sus derivados monoéster o diéster que han reaccionado parcial o completamente. Tener unidades furánicas significa que el derivado que ha reaccionado completa o parcialmente de tales monómeros se incorpora al polímero de poliéster o al oligómero de poliéster cíclico.
- 20 De acuerdo con la presente invención, un plastificante es un compuesto que es capaz de disminuir el punto de fusión y/o la viscosidad de un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, preferiblemente un dímero cíclico.
- 25 La presencia del plastificante tiene diversos efectos beneficiosos. En primer lugar, algunas de las especies cíclicas, tal como el dímero cíclico, tienen puntos de fusión bastante altos, que la presencia del plastificante reduce efectivamente. Por lo tanto, la mayoría de las composiciones de oligómeros cíclicos no se fundirán a temperaturas preferidas por debajo de 300 °C, por encima de las cuales la degradación térmica tanto de los oligómeros como de su producto polimérico causa una formación de color significativa y una reducción del peso molecular alcanzado en el
- 30 producto polimérico. El plastificante minimiza entonces beneficiosamente el perfil térmico (temperatura y/o tiempo) de la composición de oligómero cíclico reactivo durante la fusión inicial y cualquier retención de la composición antes de su polimerización en fusión. Además, el plastificante facilita la polimerización de las composiciones de oligómeros cíclicos a temperaturas muy por debajo de su punto de fusión y, por lo tanto, en condiciones más suaves.
- 35 Además, muchos de los catalizadores de polimerización deseables son sólidos en lugar de líquidos. Los ejemplos incluyen el estannoxano cíclico, que produce fácilmente polímeros de alto peso molecular para aplicaciones comerciales, así como óxidos metálicos tales como Sb₂O₃ y Bi₂O₃, que proporcionan productos poliméricos que tienen un color reducido en comparación con el que se puede obtener con catalizadores a base de estaño. El plastificante inerte facilita la polimerización promoviendo el contacto íntimo y el mezclado entre las composiciones de
- 40 oligómeros cíclicos y estos catalizadores de polimerización en estado sólido.
- En modalidades preferidas, la cantidad de plastificante durante la polimerización es suficiente para reducir el punto de fusión de la composición de oligómero cíclico sin reaccionar inicial en al menos 10, preferiblemente 25, más preferiblemente 50, de manera muy preferible aproximadamente 75 °C. En modalidades preferidas, la cantidad de
- 45 plastificante durante la polimerización es suficiente para reducir la viscosidad de fusión inicial de la mezcla de reacción que comprende la composición de oligómero cíclico en al menos 10, preferiblemente 25, más preferiblemente 50 %. En ciertas otras modalidades preferidas, la cantidad de plastificante es desde 1 a 75, preferiblemente 5 a 60, más preferiblemente 10 a 50 % en masa, muy preferiblemente 15 a 40 % en masa con base en la masa de la composición de oligómero de poliéster cíclico inicial. La viscosidad de fusión se puede medir usando un reómetro de acuerdo con
- 50 los métodos comúnmente conocidos en la técnica.
- De acuerdo con la presente invención, el plastificante es uno o más seleccionado del grupo que consiste en un fluido supercrítico, un éter de fenilo opcionalmente sustituido, un líquido iónico, un xileno opcionalmente sustituido, un poliéter y sus mezclas. En una modalidad más específicamente preferida del proceso, el fluido supercrítico es dióxido de carbono o el poliéter es una glima, preferiblemente tetraetilenglicoldimetiléter. En una modalidad alternativa que no
- 55 está de acuerdo con la invención, el plastificante es un polímero de poliéster del oligómero de poliéster cíclico, preferiblemente un polímero de PEF, preferiblemente uno que tenga un peso molecular de aproximadamente 15 000 a 30 000 g/mol (punto de fusión de aproximadamente 220 °C), o un oligómero de PEF, preferiblemente uno que tenga un peso molecular de aproximadamente 1000 a menos de aproximadamente 15 000 g/mol. Los pesos moleculares
- 60 indicados anteriormente se miden por SEC respecto a estándares de poliestireno. En todavía otra modalidad preferida, se usan mezclas de cualquiera de los plastificantes mencionados anteriormente.
- En un aspecto de la invención, la polimerización por apertura del anillo en la presencia de un plastificante como se describió anteriormente y se describe en esta solicitud también se puede realizar en composiciones de oligómero cíclico conocidas que comprenden un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, tales como las
- 65 descritas en EP2931784 (A1).

En todavía otro aspecto de las polimerizaciones por apertura de anillo en la presencia de un plastificante como se describió anteriormente y se describe en esta solicitud, la polimerización se realiza en la presencia de uno o más antioxidantes tales como fenoles sustituidos y derivados de fenilendiamina. Los antioxidantes adecuados incluyen IRGANOX 1098, que es el nombre comercial de bencenopropanamida, N,N'-1,6-hexanodilbis[3,5-bis(1,1-dimetil-4-hidroxil)-4-hidroxil]; un antioxidante fenólico estéricamente impedido tal como IRGANOX 1076, que tiene la fórmula Octadecil-3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)-propionato.

5 De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, los objetos relacionados se logran por un proceso para preparar una composición de oligómero de poliéster cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, en donde el proceso comprende:

- una etapa de cualquiera de:

15 (I) hacer reaccionar un componente monomérico C¹ o D¹ en la presencia de un catalizador opcional y/o una base orgánica opcional en una etapa de oligomerización por cierre del anillo en condiciones de una temperatura de reacción y un tiempo de reacción suficientes para producir un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas. de estructura Y¹, en donde el componente monomérico C¹ comprende la estructura



y en donde cada uno de los grupos A es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y en donde l es un número entero desde 1 a 100, preferiblemente 2 a 50, muy preferiblemente 3 a 25, y en donde

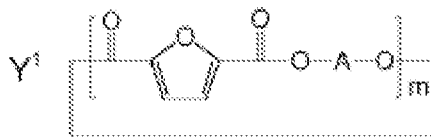
25 R₁ = OH, OR, halógeno u O-A-OH,
R = alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido,
R₂ = H o



en donde el componente monomérico D¹ comprende las estructuras



40 y en donde A es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y en donde cada uno de los grupos X es un OH, un halógeno o un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y en donde los grupos X no son OH cuando A es n-butilo, y en donde la estructura Y¹ del oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas es



en donde m es un número entero desde 1 a 20, preferiblemente 2 a 15, muy preferiblemente 3 a 10,

45 O

(II) hacer reaccionar un componente monomérico C² o D² en la presencia de un catalizador opcional y/o una base orgánica opcional en una etapa de oligomerización por cierre del anillo en condiciones de una temperatura de reacción y un tiempo de reacción suficientes para producir un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas de estructura Y²,

50 en donde el componente monomérico C² comprende la estructura

en la presencia de plastificante en la presente invención.

De acuerdo con la invención, otros objetos adicionales se logran en primer lugar por una composición de oligómero de poliéster cíclico obtenible por dicho proceso, en donde la composición contiene menos de 5, preferiblemente 3, y muy preferiblemente 1 % en peso de especies de poliéster oligomérico lineal con base en el peso total de la composición.

Dicha composición de oligómero de poliéster cíclico se usa de acuerdo con la invención en la producción de un polímero de poliéster por polimerización en la presencia de un plastificante.

La presente invención logra algunos de estos objetivos adicionales y proporciona una solución a su problema por medio de un proceso para preparar una composición de oligómero cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas y tiene estructura Y¹ o Y². Ventajosamente, estos oligómeros cíclicos se preparan fácilmente con una alta pureza en procesos relativamente simples y escalables con una alta conversión y con un bajo contenido de especies monoméricas u oligoméricas lineales que tienen grupos terminales alcohólicos y/o ácidos.

Estos resultados se consiguen sorprendentemente, en primer lugar, realizando la reacción de ciclación en la presencia de un solvente. El uso de solvente favorece fuertemente la formación de oligómeros cíclicos a niveles de conversión mucho menores de grupos terminales en sistemas de reacción diluidos en comparación con los sistemas en volumen. Sin desear limitarse a un mecanismo particular, los inventores creen que este efecto puede deberse a la presencia del solvente que influye en la competencia entre las dos reacciones reversibles independientes de polimerización por crecimiento escalonado y ciclación. Se ha descubierto que los solventes aromáticos de punto de ebullición mayor proporcionan buena solubilidad, pero preferiblemente se seleccionan los más volátiles, tales como los xilenos, para facilitar su eliminación posterior.

Se ha descubierto que el uso de zeolitas es particularmente eficaz para eliminar especies monoméricas y oligoméricas lineales frente a especies cíclicas debido a la estructura más flexible y al área de sección transversal más pequeña de las especies lineales.

En particular, las zeolitas ofrecen la posibilidad de adaptar su selectividad para especies lineales frente a cíclicas e incluso para diversas longitudes de cadena. Este aspecto es particularmente beneficioso cuando la pureza lograda es mayor de 99 %, ya que entonces se elimina la necesidad de antisolventes y su posterior eliminación. Además, se ha descubierto que las zeolitas son un medio de absorción más robusto y física y químicamente estable que el gel de sílice, particularmente a temperaturas mayores (por ejemplo, 200 °C) en los sistemas solventes de reacción de ciclación típicos. Ventajosamente, la zeolita puede así añadirse al final o cerca del final de la ciclación o en una etapa intermedia anterior del proceso. La zeolita puede incluso estar presente en la solución de monómero inicial antes de su ciclación. Se prefiere la adición de la zeolita al final del proceso de ciclación, por ejemplo, después de que se haya alcanzado una fracción en peso de oligómeros cíclicos con respecto a los oligómeros totales de 0,6, preferiblemente 0,7, más preferiblemente 0,8, muy preferiblemente 0,9, ya que entonces tanto los monómeros restantes sin reaccionar como los oligómeros lineales también se eliminan.

Los oligómeros cíclicos tienden a tener una menor solubilidad en el solvente que los oligómeros lineales o especialmente los monómeros u otras especies de bajo peso molecular (menos de 100 g/mol) que tienen grupos funcionales ácidos y/o alcohólicos. Por lo tanto, el cíclico puede eliminarse adicional o alternativamente enfriando la mezcla de productos de reacción y/o añadiendo un antisolvente. A menudo se prefiere enfriar la mezcla para que las especies cíclicas precipiten antes, ya que la mayoría de los antisolventes no tienen una alta selectividad para las especies cíclicas frente a las lineales.

Cabe señalar que, en esta solicitud, "opcionalmente sustituido" se refiere a sustituyentes químicos que son diferentes de los grupos hidrógeno, alquilo, arilo o alquilarilo. Tales sustituyentes opcionales serán generalmente inertes durante la etapa de oligomerización por cierre del anillo y pueden ser, por ejemplo, halógenos o éteres.

En la presente invención, un "catalizador" se refiere a un compuesto inorgánico o que contiene metal tal como una especie organometálica o una sal metálica; mientras que una "base orgánica" se refiere a una especie orgánica básica y no metálica.

En otra modalidad preferida del proceso, el catalizador opcional está ausente o está presente como un alcóxido metálico o carboxilato metálico, preferiblemente uno de estaño, cinc, titanio, calcio, hierro, aluminio o sus mezclas. La falta de un catalizador reduce el coste de las materias primas y simplifica la purificación y el uso adicional del oligómero de poliéster cíclico. Sin embargo, los inventores han descubierto que algunos catalizadores a base de metal son altamente eficaces en el proceso de la invención, permitiendo así que las composiciones de oligómeros de poliéster cíclicos se preparen en condiciones relativamente suaves de temperatura y tiempo. Esto luego mejora la productividad y minimiza la degradación y decoloración en el proceso. Además, en algunas modalidades, se usa un catalizador no metálico. Por ejemplo, se pueden usar catalizadores no metálicos tales como los usados para la producción de PLA a partir de lactida. En modalidades específicas, el catalizador no metálico se puede seleccionar de uno o más del grupo que consiste en carbenos N-heterocíclicos (NHC); tris(pentafluorofenil)borano (B(C₆F₅)₃); 1,3,4-trifenil-4,5-dihidro-1H-

ES 2 975 199 T3

1,2,4-triazol-5-iliden carabina; y DMAP/DMAP.HX (donde $XH=CF_3SO_3H$, CH_3SO_3H , HCl , $(F_3CSO_2)_2NH$) o DMAP/DMAPCH₃.X (donde $X=I^-$, $-PF_6^-$).

5 En una modalidad preferida específica del proceso, la base orgánica opcional E está presente en una relación estequiométrica de 0,5 a 6, preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente 2 a 3 moles con respecto a 1 mol de todas las especies de componentes monoméricos usadas como un reactivo en el proceso. Se ha descubierto que el uso de tal carga de base orgánica opcional permite que la oligomerización por cierre del anillo tenga lugar en condiciones relativamente suaves de temperatura y tiempo evitando al mismo tiempo la catálisis de reacciones secundarias no deseadas durante el proceso. Además, se evita la contaminación del producto de composición de oligómero de poliéster por grandes cantidades de catalizadores residuales no apagados, que pueden conducir a degradación y/o decoloración en procesos térmicos posteriores tales como polimerización o extrusión o moldeo del polímero resultante. También se obtiene un equilibrio eficaz entre el costo del catalizador y la productividad.

15 En una modalidad preferida del solvente del proceso, el líquido iónico es un líquido iónico en el que el catión no contiene protones ácidos, más preferiblemente el líquido iónico es bis(trifluorometansulfonil)imida de N-metil-N-alquilpirrolidinio ($PYR_{1R}TFSI$).

20 En otra modalidad preferida del solvente del proceso, el naftaleno opcionalmente sustituido se selecciona del grupo que consiste en naftaleno, 1-metilnaftaleno y 2-metilnaftaleno.

En todavía otra modalidad preferida del solvente del proceso, el compuesto aromático opcionalmente sustituido es difeniléter, diclorobenceno o un xileno, preferiblemente p-xileno.

25 En una modalidad preferida del proceso, la zeolita se selecciona de Zeolita Y o Zeolita B y las impurezas absorbidas comprenden una o más especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas y/o alcohólicas. Opcionalmente también se eliminan especies monoméricas lineales de ácido/ol, diácido, diéster o diol, así como otras impurezas de bajo peso molecular (menos de 100 g/mol) que tienen grupos ácidos o alcohólicos. En aún una modalidad preferida del proceso, la relación de sílice sobre alúmina de la zeolita (SiO_2/Al_2O_3 en mol/mol) es mayor que 5, preferiblemente mayor que 20, incluso más preferiblemente mayor que 40.

30 En las subetapas de la etapa posterior (III) en los que se separan y eliminan especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas de la composición oligomérica cíclica, la zeolita añadida y las impurezas absorbidas pueden ser las descritas anteriormente.

35 La subetapa de enfriamiento de la composición oligomérica cíclica para precipitar oligómeros de poliéster cíclicos que tienen unidades furánicas se realiza preferiblemente en condiciones de temperatura y tiempo de 50 a 125 °C y 5 a 180 min, preferiblemente 60 a 110 °C y 30 a 120 min, más preferiblemente 80 a 100 °C y 45 a 90 min.

40 La subetapa de adición de un antisolvente para precipitar oligómeros de poliéster cíclicos que tienen unidades furánicas se realiza añadiendo un antisolvente seleccionado de uno o más hidrocarburos o monoésteres en cantidades de 5 a 95, preferiblemente 25 a 75, más preferiblemente 30 a 60 % en peso. En modalidades preferidas, el hidrocarburo es un alcano, preferiblemente hexano, y el éster es un salicilato, preferiblemente un salicilato de metilo.

45 La subetapa de separación de zeolitas que han absorbido impurezas de la composición oligomérica cíclica se realiza preferiblemente por medio de uno o más de los siguientes métodos: filtración, sedimentación y centrifugación. Alternativamente, las zeolitas se inmovilizan sobre un soporte sólido, por ejemplo, empaquetado en una columna, y se ponen en contacto con la solución haciendo pasar la solución como una fase fluida a través de la columna.

50 La etapa (III) en la que las especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas se separan y eliminan de la composición oligomérica cíclica puede comprender una o más subetapas de separación adicionales de pasar una fase móvil de la composición oligomérica cíclica a través de una fase estacionaria, precipitación selectiva, destilación, extracción, cristalización o sus combinaciones.

55 Otro aspecto de la invención se refiere a una composición de oligómero de poliéster cíclico como se define en la reivindicación 14 que se puede obtener, preferiblemente se obtiene, por un proceso de acuerdo con la invención, en donde la composición contiene: (i) un solvente residual en una concentración de menos de 5, preferiblemente 2, más preferiblemente 1 % en peso, y el solvente residual se selecciona del grupo que consiste en un líquido iónico, un naftaleno opcionalmente sustituido, un compuesto aromático opcionalmente sustituido y sus mezclas; (ii) especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas y están presentes en una concentración menor que 5 %, preferiblemente 3, más preferiblemente 1 % en peso; y (iii) opcionalmente una zeolita, en una concentración menor que 5, preferiblemente 2, más preferiblemente 1 % en peso, en donde los porcentajes en peso indicados anteriormente son relativos al peso total de la composición de oligómero de poliéster cíclico.

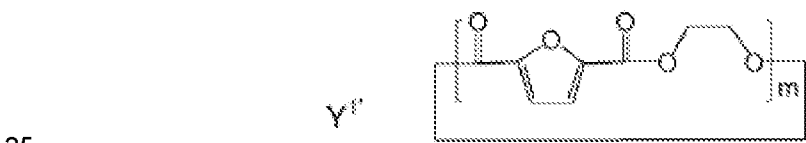
65 Las especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas en la presente invención normalmente contienen desde 2 a 50, preferiblemente 2 a 20, más preferiblemente 2 a 10 unidades monoméricas repetidas (un enlace éster se forma por una reacción de un monómero diácido o diéster y un diol en la presente invención). La

5 composición que contiene tales niveles bajos de especies lineales es ventajosa porque la polimerización posterior se puede realizar de manera eficiente y reproducible. Niveles grandes y/o variables de especies lineales en la composición de oligómero cíclico pueden cambiar la estequiometría de polimerización posterior y así afectar el peso molecular obtenible tras la polimerización. Además, los grupos terminales ácidos, alcohólicos o éster de especies monoméricas o oligoméricas lineales pueden reaccionar para liberar de manera desventajosa especies volátiles durante la polimerización. Además, las especies ácidas reactivas pueden actuar para apagar los catalizadores básicos y/o ser corrosivas para el equipo de procesamiento.

10 En una modalidad preferida de la composición, el contenido de componentes monoméricos residuales, tales como C¹, D¹, C² o D², en la composición de oligómero de poliéster cíclico es menor que 5, preferiblemente 3 y muy preferiblemente 1 por ciento en peso con base en el peso total de la composición.

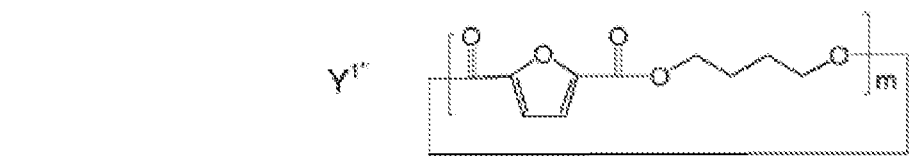
15 En una modalidad preferida de la composición de oligómero de poliéster cíclico, la composición de oligómero de poliéster cíclico contiene una impureza halogenada, preferiblemente un cloruro de ácido y/o su residuo. Un residuo se define aquí como un producto o subproducto de reacción, por ejemplo, un ácido halógeno tal como HCl o una sal halógena tal como una sal cloruro. Tales impurezas son un subproducto del uso de reactivos de haluro de ácido, tales como cloruros de ácido, que tienen una cinética y un equilibrio más favorables en la producción de la composición de oligómero que la reacción de un ácido carboxílico con un alcohol. Sin embargo, las especies halogenadas pueden ser corrosivas y, por lo tanto, requieren materiales de construcción especiales y costosos para la posterior instalación de polimerización. Por lo tanto, su contenido en la composición de oligómero de poliéster cíclico de la invención se mantendrá preferiblemente bajo, por ejemplo, por eliminación durante la etapa posterior de separación y eliminación.

20 En otra modalidad preferida de la composición de oligómero de poliéster cíclico, la composición comprende el oligómero de poliéster cíclico específico que tiene unidades furánicas y de estructura Y¹



en donde m es un número entero desde 1 a 20, preferiblemente 2 a 15, muy preferiblemente 3 a 10. Esta modalidad es una materia prima adecuada para producir poli(furandicarboxilato de 2,5-etileno) (PEF), y por lo tanto tiene las ventajas discutidas anteriormente. en relación con el proceso para producir esta composición de oligómero.

30 En una modalidad alternativa preferida de la composición de oligómero de poliéster cíclico, la composición comprende el oligómero de poliéster cíclico específico que tiene unidades furánicas y de estructura Y^{1''}



en donde m es un número entero desde 1 a 20, preferiblemente 2 a 15, muy preferiblemente 3 a 10. Esta modalidad es una materia prima adecuada para producir poli(furandicarboxilato de 2,5-etileno) (PBF), y por lo tanto tiene las ventajas discutidas previamente en relación con el proceso para producir esta composición de oligómero.

40 Otro aspecto de la invención es un proceso para producir un polímero de poliéster que comprende (i) el proceso de la invención para preparar una composición de oligómero cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas junto con (ii) una etapa de polimerización posterior para producir un polímero de poliéster.

45 En una modalidad preferida del proceso, la polimerización posterior se realiza en la presencia de un plastificante. En una modalidad alternativa de este aspecto de la invención, la polimerización posterior en la presencia de un plastificante se realiza en una composición de oligómero cíclico obtenible, preferiblemente obtenida, por procesos conocidos en la técnica, preferiblemente como se describe en WO2014/139603 analizado anteriormente.

50 Un aspecto relacionado de la invención es el uso de la composición de oligómero de poliéster cíclico de la invención en la producción de un polímero de poliéster. Este proceso de polimerización y su uso usan ventajosamente las propiedades deseables de la composición de oligómero como materia prima en un proceso de polimerización, tales como la cinética favorable, la falta de especies ácidas corrosivas y la falta de formación de cantidades significativas de especies volátiles durante la polimerización.

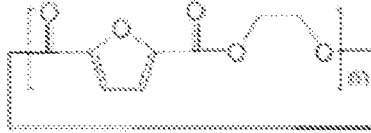
55 Un experto en la técnica entenderá que la combinación de los temas de las diversas reivindicaciones y modalidades de la invención es posible sin limitación en la invención en la medida en que tales combinaciones sean técnicamente factibles. En esta combinación, el tema de cualquier reivindicación se puede combinar con el tema de una o más de

- las otras reivindicaciones. En esta combinación de temas, el tema de cualquier reivindicación de proceso se puede combinar con el tema de una o más reivindicaciones de otros procesos o el tema de una o más reivindicaciones de composición o el tema de una mezcla de una o más reivindicaciones de proceso y reivindicaciones de composición. Por analogía, el tema de cualquier reivindicación de composición se puede combinar con el tema de una o más reivindicaciones de composición o el tema de una o más reivindicaciones de proceso o el tema de una mezcla de una o más reivindicaciones de proceso y reivindicaciones de sistema. Un experto en la técnica también entenderá que la combinación de los temas de las diversas modalidades de la invención también es posible sin limitación en la invención en la medida en que tales combinaciones sean técnicamente factibles.
- 5
- 10 Breve descripción de los dibujos
- La invención se explicará con más detalle a continuación haciendo referencia a diversas modalidades de la invención, así como a las figuras. Las figuras esquemáticas muestran:
- 15 La Fig. 1 muestra un esquema de reacción para la síntesis de un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas de estructura Y^1 a partir de la reacción de un componente monomérico C^1 o D^1 en una etapa de oligomerización por cierre del anillo.
- 20 La Fig. 2 muestra un esquema de reacción para la síntesis de un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas de estructura Y^2 a partir de la reacción de un componente monomérico C^2 o D^2 en una etapa de oligomerización por cierre del anillo.
- 25 La Fig. 3 muestra un esquema de reacción para la síntesis de un oligómero de poliéster cíclico específico útil en la producción de PEF y que tiene unidades furánicas y de estructura Y^1 a partir de la reacción de un componente monomérico específico C^1 o D^1 en una etapa de oligomerización por cierre del anillo.
- 30 La Fig. 4 muestra un esquema de reacción para la síntesis de un oligómero de poliéster cíclico específico útil en la producción de PBF y que tiene unidades furánicas y de estructura Y^1 a partir de la reacción de un componente monomérico específico $C^{1''}$ o $D^{1''}$ en una etapa de oligomerización por cierre del anillo.
- 35 La Fig. 5 muestra el efecto de la plastificación sobre la conversión del dímero de PEF cíclico durante la polimerización por apertura del anillo.
- La Fig. 6 muestra los resultados de HPLC de procedimientos de recuperación de oligómero de poliéster de PEF cíclico.
- 40 La Fig. 7 muestra los resultados del análisis térmico por DSC (izquierda) y TGA (derecha) de especies y composiciones de oligómeros de poliéster de PEF cíclico.
- La Fig. 8 muestra una tabla de puntos de fusión de diversas especies y composiciones de oligómero de poliéster de PEF cíclico y polímero de PEF.
- 45 La Fig. 9 muestra trazas de SEC de oligómero de poliéster de PEF cíclico purificado mantenido a 280 °C (izquierda) y gráficas de conversión del dímero de PEF cíclico mantenido con y sin aditivos (derecha).
- 50 La Fig. 10 muestra la conversión y evoluciones del peso molecular de ROP de PEF en diferentes condiciones de reacción (50 % de contenido de plastificante).
- La Fig. 11 muestra cómo la tetraglima (plastificante) deja la mezcla de reacción por evaporación debido a la operación de ROP cerca de su punto de ebullición.
- 55 La Fig. 12 ilustra la conversión y evoluciones del peso molecular del ROP para producir PEF en diferentes condiciones de reacción.
- La Fig. 13 muestra una tabla de resultados seleccionados de ROP para la síntesis de PEF usando una cantidad de plastificante de 50 % masa por masa de cyOEF
- Descripción detallada de la invención
- 60 La invención reivindicada se refiere a un proceso para preparar un polímero de poliéster a partir de una composición de oligómero de poliéster cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, tales como las conocidas de WO2014/139603 (A1). La presente invención también se refiere a tales composiciones de oligómero de poliéster cíclico que comprenden un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas.
- 65 La presente invención se refiere a un proceso para preparar un polímero de poliéster como se define en la reivindicación 1 que comprende una polimerización por apertura del anillo de una composición de oligómero cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, en donde la polimerización por apertura

del anillo se realiza en la presencia de un plastificante.

En una modalidad, la composición de oligómero de poliéster cíclico comprende uno o más oligómeros de poliéster cíclico (cyOEF) que tienen unidades furánicas de la estructura:

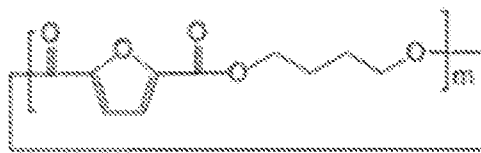
5



en donde m es típicamente un número entero desde 1 a 20, y la composición se usa para la producción de un polímero o copolímero de PEF.

10

En otra modalidad, la composición de oligómero de poliéster cíclico comprende uno o más oligómeros de poliéster cíclico (cyOBF) que tienen unidades furánicas de la estructura:



15

en donde m es típicamente un número entero desde 1 a 20, y la composición se usa para la producción de un polímero o copolímero de PBF.

20 Se ha descubierto que el uso de un plastificante es más beneficioso en composiciones que tienen mayores contenidos de especies cíclicas de alto punto de fusión, tales como las especies diméricas en las que m es 2 para cyOEF o cyOEF. La cantidad de especies diméricas en la composición en diversas modalidades será al menos 40, 60 u 80 % en peso.

25 En algunas modalidades, la polimerización por apertura del anillo en la presencia de plastificante se usará para preparar un polímero o copolímero de PEF o PBF de un peso molecular mayor, por ejemplo, para la producción de botellas de plástico. En algunas de tales modalidades, el peso molecular promedio en número, Mn, será al menos 25 000, preferiblemente 30 000, más preferiblemente 35 000 dalton. En otra tal modalidad, la viscosidad intrínseca será al menos 0,6, preferiblemente 0,7, más preferiblemente 0.85 dl/g.

30 En modalidades alternativas, la polimerización por apertura del anillo en la presencia de plastificante se usará para preparar un polímero o copolímero de PEF o PBF de un peso molecular menor, por ejemplo, para la producción de textiles, películas, láminas o neumáticos. En algunas de tales modalidades, el peso molecular promedio en número, Mn, será desde aproximadamente 10 000 a aproximadamente 25 000, preferiblemente desde aproximadamente 12 000 a aproximadamente 22 000, más preferiblemente desde aproximadamente 15 000 a aproximadamente 20 000 dalton. En otras modalidades, la viscosidad intrínseca variará desde 0,40 a 0,70, 0,72 a 0,98, 0,60 a 0,70 o 0,70 a 1,00 dl/g.

40 La temperatura de reacción para la polimerización por apertura del anillo en la presencia de plastificante estará típicamente en el rango de aproximadamente 220 a aproximadamente 300, preferiblemente de aproximadamente 230 a aproximadamente 290, más preferiblemente de aproximadamente 240 a aproximadamente 280 °C.

El tiempo de reacción para la polimerización por apertura del anillo en la presencia de plastificante será típicamente menor que 90, preferiblemente 60, más preferiblemente 30 min.

45 La cantidad óptima o preferida de plastificante usada dependerá en cierta medida del tipo y la composición del plastificante, así como de la composición de oligómero cíclico específico, particularmente dependiendo de su contenido de especies de oligómeros de poliéster cíclicos y diméricos de alto punto de fusión, que generalmente solo se funden a temperaturas muy por encima de las temperaturas de reacción de polimerización mínimas descritas anteriormente y cercanas o incluso por encima de las temperaturas de polimerización máximas descritas anteriormente. En una
50 modalidad, la especie de alto punto de fusión es uno o más oligómeros de poliéster cíclicos que tienen unidades furánicas y que tienen un punto de fusión de al menos 270, 280, 340 o 360 °C. Tales especies incluyen las especies cyOEF o cyOBF de C2, C3, C4 o C5 (m = 2, 3, 4 o 5). Particularmente importante es el uso de plastificación para composiciones que contienen la especie dimérica C2 (m=2). No obstante, las cantidades típicas de plastificante en la polimerización por apertura del anillo serán de aproximadamente 25 a aproximadamente 75, preferiblemente de
55 aproximadamente 35 a aproximadamente 65, más preferiblemente de aproximadamente 40 a 60 % en peso de plastificante con respecto al peso total de los oligómeros de poliéster cíclicos que tienen unidades furánicas. En ciertas modalidades que involucran un contacto íntimo del oligómero de poliéster cíclico y el catalizador, tal como para la

reacción en un extrusor, se pueden usar cantidades típicas de plastificante pueden ser menores, por ejemplo, al menos 1, 25 o 40 % en peso de plastificante con respecto al peso total de los oligómeros de poliéster cíclicos que tienen unidades furánicas.

5 Cabe señalar que cantidades tan grandes de plastificante pueden tener efectos indeseables sobre las propiedades físicas del producto de polímero de poliéster resultante. Por lo tanto, en algunas modalidades, el plastificante se eliminará al menos parcialmente por evaporación durante la polimerización por apertura del anillo y/o en una o más etapas de desvolatilización posteriores. La tetraglima líquida puede preferirse como plastificante debido a su punto de ebullición relativamente bajo. A este respecto también pueden ser útiles otros plastificantes que tengan puntos de ebullición dentro de los rangos de temperatura de la reacción de polimerización por apertura del anillo descritos anteriormente. En algunas modalidades, al menos 60 %, preferiblemente 90 % del plastificante presente al inicio de la polimerización por apertura del anillo se eliminará durante o después de la polimerización. En modalidades particulares, el contenido de plastificante se reducirá beneficiosamente durante o después de la polimerización a niveles de menos de 1000, preferiblemente 750, más preferiblemente 500 ppm.

15 En una modalidad, la composición de oligómero cíclico junto con el catalizador se muele, se extruye o se procesa de otro modo para tener una distribución homogénea del catalizador y un contacto íntimo entre el oligómero que va a reaccionar y el catalizador antes de realizar la polimerización por apertura del anillo.

20 En una modalidad, el mezclado íntimo y la polimerización por apertura del anillo se realizan en uno o más extrusores, preferiblemente en un proceso de extrusión reactivo.

25 La composición de oligómero de poliéster cíclico de la presente invención no está específicamente limitada y puede comprender otros componentes además del polímero de poliéster que tiene unidades furánicas y que comprende la estructura Y¹ o Y². Por ejemplo, la composición de oligómero de poliéster cíclico puede comprender adicionalmente pequeñas cantidades de uno o más componentes de reacción sin reaccionar y/o no eliminados tales como un componente monomérico (reactivos de diácido, diol o acidol sin reaccionar), un catalizador, un agente de templado, una base, un extintor de catalizador, un solvente, usado en la preparación del oligómero de poliéster cíclico. La cantidad de estas impurezas en el oligómero de poliéster cíclico será preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 5, incluso más preferiblemente menor que 3 y muy preferiblemente menor que 1 % en peso con base en el peso total del oligómero de poliéster cíclico.

35 Además, la composición de oligómero de poliéster cíclico puede comprender adicionalmente niveles bajos de impurezas introducidas como contaminante en uno de los componentes de reacción o formadas debido a una reacción secundaria durante la etapa de oligomerización por cierre del anillo o una etapa adicional opcional tal como una etapa de desvolatilización posterior. Ejemplos de tales impurezas son especies de poliéster oligoméricos lineales que tienen unidades furánicas. Finalmente, la composición de oligómero de poliéster cíclico puede comprender adicionalmente componentes adicionales tales como aditivos de monómeros típicos añadidos durante la producción o antes del uso, tales como estabilizadores contra la oxidación, degradación térmica, luz o radiación UV. Un experto en la técnica entenderá que las mezclas con otros monómeros para combinar las propiedades favorables de diferentes monómeros también se contemplan dentro del alcance de la presente invención.

45 En una modalidad, el contenido de monómeros de diácido, diol o acidol en la composición de oligómero de poliéster cíclico es menor que 5 % en peso, preferiblemente menor que 3 % en peso, más preferiblemente menor que 1 % en peso. En la presente solicitud, el contenido de monómeros de diácido, diol o acidol se refiere a su contenido medido por la extracción de especies solubles seguida de análisis GC-MS.

50 Como se muestra en la figura 1, el proceso de la invención para preparar la composición de oligómero cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico de estructura Y¹ que tiene unidades furánicas comprende la etapa de (I) hacer reaccionar un componente monomérico C¹ o D¹ en la presencia de un catalizador opcional y/o base orgánica opcional en una etapa de oligomerización por cierre del anillo en condiciones de una temperatura y un tiempo de reacción suficientes para producir un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas de estructura Y¹, en donde el componente monomérico C¹ comprende la estructura

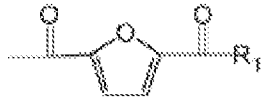


60 y en donde cada uno de los grupos A es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y en donde l es un número entero desde 1 a 100, preferiblemente 2 a 50, muy preferiblemente 3 a 25, y en donde

R₁ = OH, OR, halógeno u O-A-OH,

R = alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido,

R₂ = H o



en donde el componente monomérico D¹ comprende las estructuras

5

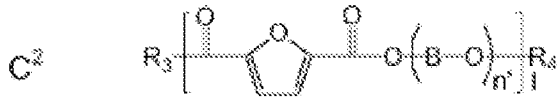


y en donde A es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y en donde cada uno de los grupos X es un OH, un halógeno, o un alquiloxi, fenoxi o ariloxi opcionalmente sustituido, y en donde los grupos X no son OH cuando A es n-butilo.

10

Como se muestra en la figura 2, el proceso de la invención para preparar la composición de oligómero cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico de estructura Y² que tiene unidades furánicas comprende la etapa de (II) hacer reaccionar un componente monomérico C² o D² en la presencia de un catalizador opcional y/o base orgánica opcional en una etapa de oligomerización por cierre del anillo en condiciones de una temperatura de reacción y un tiempo de reacción suficientes para producir un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas de estructura Y², en donde el componente monomérico C² comprende la estructura

15



20

y en donde cada uno de los grupos B es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, en donde l es un número entero como se define anteriormente, y en donde n' es un número entero desde 1 a 20, preferiblemente 2 a 10, y en donde

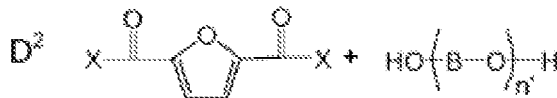
25

R₃ = OH, OR, halógeno u O-(BO)_n-H,
R = alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido,
R₄ = H o



30

el componente monomérico D² comprende la estructura



35

y en donde cada uno de los grupos X es un OH, un halógeno o un alquiloxi, fenoxi o ariloxi opcionalmente sustituido, cada uno de los grupos B es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y n' es un número entero como se definió previamente para Y².

40

En una etapa (III) posterior a (I) o (II), las especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas se separan y eliminan de la composición oligomérica cíclica.

45

La Fig. 3 muestra un esquema de reacción para la síntesis de un oligómero de poliéster cíclico específico útil en la producción de PEF y que tiene unidades furánicas y de estructura Y^{1'} a partir de la reacción de un componente monomérico específico C^{1'} o D^{1'} en una etapa de oligomerización por cierre del anillo y la Fig. 4 muestra un esquema de reacción para la síntesis de un oligómero de poliéster cíclico específico útil en la producción de PBF y que tiene unidades furánicas y de estructura Y^{1''} a partir de la reacción de un componente monomérico específico C^{1''} o D^{1''} en una etapa de oligomerización por cierre del anillo, en donde l, m y n son como se definieron previamente para el caso de ambas figuras.

50

A menos que se indique específicamente lo contrario, los procesos convencionales de oligomerización por cierre del anillo y sus diversos reactivos, parámetros de operación y condiciones, tales como los conocidos de WO2014/139603

(A1), se pueden usar en los procesos de acuerdo con la invención para preparar los oligómeros de poliéster cíclicos que tienen las estructuras Y¹, Y², Y^{1'} o Y^{1''}.

5 Las condiciones de una temperatura de reacción y un tiempo de reacción suficientes para producir un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas en la etapa de oligomerización por cierre del anillo no están específicamente limitadas. Suficiente aquí significa que la temperatura y el tiempo de reacción son suficientes para causar que se produzca una reacción de cierre del anillo de modo que se produzca un oligómero que tenga los valores reivindicados de m a partir de los componentes monoméricos. Un experto en la técnica entenderá que las temperaturas y tiempos de reacción específicos apropiados pueden variar algo debido a la interacción entre la temperatura y el tiempo de reacción.

10 Por ejemplo, aumentar la temperatura de reacción puede permitir que la reacción tenga lugar en un tiempo más corto, o aumentar el tiempo de reacción puede permitir que se utilicen temperaturas de reacción más bajas. Pueden ser apropiadas temperaturas de reacción más bajas y/o tiempos de reacción más cortos si se va a producir un oligómero de poliéster cíclico de menor peso molecular y/o se puede tolerar una menor conversión del componente monomérico en oligómero. Alternativamente, pueden ser apropiadas temperaturas de reacción más altas y/o tiempos de reacción más largos si se va a producir un oligómero de poliéster cíclico de peso molecular mayor y/o se desea una conversión más alta del componente monomérico.

15 Además, el uso de catalizadores o bases más eficaces o una mayor concentración de catalizador o base orgánica puede permitir el uso de condiciones de reacción más suaves (por ejemplo, temperaturas de reacción más bajas y tiempos de reacción más cortos). Por el contrario, la presencia de impurezas, particularmente impurezas que apagan el catalizador o detienen la cadena, pueden requerir condiciones de reacción más intensivas.

20 En una modalidad, la temperatura de la reacción de ciclación es desde 100 a 350, preferiblemente 150 a 300, muy preferiblemente 180 a 280 °C, y el tiempo de reacción es desde 30 a 600, preferiblemente 40 a 400, muy preferiblemente 50 a 300 minutos. En ciertas modalidades específicas, se pueden usar las diversas combinaciones específicas de rangos de temperatura y tiempo obtenidas combinando cualquiera de estos rangos descritos. En una modalidad más preferida, estos rangos de temperatura y/o tiempo se usan en la etapa de oligomerización por cierre del anillo con componentes monoméricos C¹ o C².

25 En otra modalidad, la temperatura de la reacción de ciclación es desde -10 a 150, preferiblemente -5 a 100, muy preferiblemente 0 a 80 °C, y el tiempo de reacción es desde 5 a 240, preferiblemente 10 a 180, muy preferiblemente 15 a 120 minutos. En ciertas modalidades específicas, se pueden usar las diversas combinaciones específicas de rangos de temperatura y tiempo obtenidas combinando cualquiera de estos rangos descritos. En una modalidad más preferida, estos rangos de temperatura y/o tiempo se usan en la etapa de oligomerización por cierre del anillo con los componentes monoméricos D¹ o D².

30 En la ejecución de la presente invención, se puede usar cualquier catalizador que sea capaz de catalizar la oligomerización por cierre del anillo para formar oligómeros de poliéster cíclicos. Los catalizadores adecuados para usar en la presente invención son aquellos conocidos en la técnica para la polimerización de ésteres cíclicos, tales como una base inorgánica, preferiblemente un alcóxido metálico, un carboxilato metálico o un catalizador ácido de Lewis. El catalizador ácido de Lewis puede ser un compuesto de coordinación de metales que comprende un ion metálico que tiene más de un estado de oxidación estable. De esta clase de catalizadores, se prefieren los compuestos que contienen estaño o cinc, de los cuales son más preferidos sus alcóxidos y carboxilatos, y el octoato de estaño es el catalizador más preferido.

35 La etapa de oligomerización por cierre del anillo tiene lugar preferiblemente en la presencia de una base orgánica opcional. La base orgánica no está específicamente limitada y puede ser una base orgánica o inorgánica. En una modalidad, tiene la estructura general E, y en otras modalidades es una alquilamina tal como trietilamina o es piridina. En otras modalidades más, es una combinación de E y una alquilamina. En esta solicitud, un "catalizador" se refiere a un compuesto inorgánico o que contiene metal tal como una especie organometálica o una sal metálica; mientras que una "base orgánica" se refiere a una especie orgánica básica y no metálica.

40 Combinaciones específicas de catalizadores y bases pueden ser particularmente efectivas y puede preferirse su uso. En una modalidad preferida, el catalizador es un alcóxido o carboxilato de estaño, cinc, titanio o aluminio, y la base orgánica es DABCO (CAS No. 280-57-9) o DBU (CAS No. 83329-50-4), preferiblemente junto con trietilamina. El componente monomérico puede estar en fase sólida cuando se mezcla con el catalizador y/o la base orgánica. Sin embargo, se prefiere llevar el componente monomérico a la fase fundida o a una fase líquida usando un solvente y luego añadir el catalizador y/o la base orgánica.

45 La cantidad de catalizador y/o base orgánica en el proceso de la invención no está específicamente limitada. En general, la cantidad de catalizador y/o base orgánica es suficiente para causar que se produzca una etapa de oligomerización por cierre del anillo durante la temperatura y el tiempo de reacción seleccionados, de manera que se produzca un oligómero que tenga los valores reivindicados de l a partir de los componentes monoméricos. En una modalidad, el catalizador y/o la base orgánica está presente, y el catalizador está presente en una cantidad relativa al

5 peso total de los componentes monoméricos desde 1 ppm a 1 % en peso, preferiblemente desde 10 a 1000 ppm, más preferiblemente desde 50 a 500 ppm, y la base orgánica está presente en una relación estequiométrica desde 0,5 a 6, preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente 2 a 3 moles con respecto a 1 mol de todas las especies de componentes monoméricos usadas como reactivo en el proceso. La concentración del catalizador y la base orgánica se puede determinar fácilmente por las masas o las velocidades de flujo de masa usadas de estos reactivos con respecto a los de los componentes monoméricos.

10 El proceso para preparar la composición de oligómero de poliéster cíclico de la invención no está específicamente limitado y se puede realizar de manera por lotes, semicontinua o continua. Los procesos de oligomerización adecuados para preparar la composición de oligómero de poliéster cíclico de la invención se pueden dividir en dos grupos, oligomerización en solución en la presencia de un solvente, u oligomerización en la ausencia sustancial de solvente, por ejemplo, oligomerización en fusión, realizada a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de los componentes monoméricos y especies oligoméricas.

15 Como la presencia de cantidades sustanciales de componente monomérico sin reaccionar, oligómeros lineales u otras especies de bajo peso molecular, particularmente aquellas que tienen grupos OH ácidos u otros grupos OH libres, en la composición de oligómero de poliéster cíclico puede afectar perjudicialmente la estabilidad en almacenamiento y/o el comportamiento del procesamiento de polimerización de la composición de oligómero, la composición de oligómero de poliéster cíclico se somete a una etapa en el que se eliminan las especies de poliéster oligomérico lineal, así como opcionalmente otras impurezas, tales como especies de bajo peso molecular (por ejemplo, menos de 100 g/mol) que tienen grupos ácidos y/o hidroxilo.

20 La etapa en la que se separan y eliminan especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas, así como opcionalmente otras impurezas, de la composición de oligómero de poliéster cíclico de la invención no está específicamente limitado. Ejemplos de otras impurezas pueden ser materiales de partida que no han reaccionado, tales como diácidos o dioles, o reactivos residuales, tales como bases o sus residuos (por ejemplo, residuos de amina). Los métodos de separación y purificación son bien conocidos en la técnica, por ejemplo, como se describe en Purification of Laboratory Chemicals, Sixth Ed., de W.E. Armarego and C.L.L. Chai, publicado en 2009 por Elsevier, Oxford (ISBN-13: 978-1856175678) y The Molecular World, Separation, Purification and Identification de L.E. Smart, publicado en 2002 por la Royal Society of Chemistry, Cambridge (ISBN: 978-1-84755-783-4).

25 A menos que se indique específicamente lo contrario, se pueden usar procesos convencionales de separación y purificación y sus diversos aparatos, parámetros de operación y condiciones en los procesos de acuerdo con la invención para preparar los oligómeros de poliéster cíclicos de estructuras Y¹, Y², Y^{1'} o Y^{1''} y sus composiciones.

30 En una modalidad, la etapa de separación en el que se eliminan especies oligoméricas lineales y opcionalmente otras impurezas comprende una o más subetapas de separación de pasar una fase móvil de la composición oligomérica cíclica a través de una fase estacionaria, precipitación selectiva, destilación, extracción, cristalización o sus combinaciones.

35 En el producto de composición de oligómero de poliéster cíclico que se obtiene después de la etapa de separación, las especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas generalmente están presentes en una cantidad menor que 5 % en peso, más en particular en una cantidad menor que 3 % en peso, aún más en particular en una cantidad menor que 1 % en peso con respecto al peso total de la composición de oligómero de poliéster cíclico.

40 El contenido de especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas en la composición de oligómero de poliéster cíclico de la invención se puede determinar fácilmente por métodos convencionales. Por ejemplo, el contenido de especies oligoméricas lineales se puede determinar por espectrometría de masas por electropulverización, espectrometría de masas con desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI), método de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplado a espectrometría de masas y cromatografía de filtración en gel. En la presente solicitud e invención, la concentración de especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas se refiere a la concentración determinada por HPLC.

45 En una modalidad preferida de la composición, el contenido de componentes monoméricos residuales, tales como C¹, D¹, C² o D², en la composición de oligómero de poliéster cíclico es menor que 5, preferiblemente 3 y muy preferiblemente 1 por ciento en peso con base en el peso total de la composición. El contenido de tales componentes monoméricos (o solventes) residuales se puede determinar por análisis espectroscópico FTIR o NMR de la composición. Alternativamente, el contenido se puede determinar por métodos cromatográficos tales como HPLC o GC. En la presente solicitud e invención, la concentración de los componentes monoméricos (y solventes) residuales se refiere a la concentración determinada por HPLC.

50 La descripción se refiere a una composición de oligómero de poliéster cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, en donde la estructura del oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas es Y¹ o Y², y en donde la composición de polímero de poliéster se puede obtener con el método descrito anteriormente. Dicha composición de oligómero de poliéster cíclico se caracteriza porque la composición contiene: (i) un solvente residual en una concentración de menos de 5, preferiblemente 2, más preferiblemente 1 % en peso, y seleccionado del grupo que consiste en un líquido iónico, un naftaleno opcionalmente sustituido, compuesto aromático

5 opcionalmente sustituido y sus mezclas, (ii) especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas y están presentes en una concentración de menos de 5 %, preferiblemente 3, muy preferiblemente 1 % en peso, y (iii) opcionalmente una zeolita, en una concentración de menos de 5, preferiblemente 2, más preferiblemente 1 % en peso, en donde los porcentajes en peso son relativos al peso total de la composición oligomérica de poliéster cíclico. Tales composiciones de oligómeros pueden responder a la mayoría de los requisitos planteados por las aplicaciones de polimerización actuales.

10 En otra modalidad preferida, la composición comprende una impureza halogenada, preferiblemente un cloruro de ácido y/o su residuo. Los métodos de detección de impurezas halogenadas en oligómeros son bien conocidos e incluyen cromatografía iónica de combustión (IC), espectroscopia atómica óptica y análisis de fluorescencia de rayos X (XRF). Sin embargo, las especies halogenadas pueden ser corrosivas y, por lo tanto, requieren materiales de construcción especiales y costosos para la posterior instalación de polimerización. Por lo tanto, su contenido en la composición de oligómero de poliéster cíclico de la invención se mantendrá preferiblemente bajo, por ejemplo, por eliminación durante la etapa posterior de separación y eliminación.

15 En una modalidad preferida de la composición de oligómero de poliéster cíclico, el oligómero de poliéster cíclico específico que tiene unidades furánicas es uno de estructura Y^1 o $Y^{1'}$, en donde m es un número entero desde 1 a 20, preferiblemente 2 a 15, muy preferiblemente 3 a 10.

20 Todavía otro aspecto de la presente invención es un proceso para producir un polímero de poliéster que comprende (i) el proceso de la invención para preparar una composición de oligómero cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas junto con (ii) una etapa de polimerización posterior para producir un polímero de poliéster. Los catalizadores, condiciones de proceso, aparatos y métodos de polimerización por apertura del anillo adecuados son los descritos en WO2014/139602 analizado anteriormente, que se incorpora a la presente como referencia. Relacionado con este aspecto está el aspecto del uso de la composición de oligómero de poliéster cíclico de la invención en la producción de un polímero de poliéster. Las modalidades preferidas de este proceso o uso son aquellas en las que el polímero de poliéster es un polímero de PEF o un polímero de PBF.

30 De acuerdo con la invención, una composición de polímero de poliéster como se define en la reivindicación 14 se puede obtener, preferiblemente se obtiene, por el proceso de polimerización por apertura del anillo de la invención, en donde la composición contiene: (i) un plastificante seleccionado del grupo que consiste en un éter de fenilo opcionalmente sustituido, un líquido iónico, un xileno opcionalmente sustituido, un poliéter y sus mezclas, (ii) un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, y (iii) YA SEA: (a) un polímero de PEF O (b) un polímero de PBF. El plastificante residual está preferiblemente presente en una cantidad de menos de 10, más preferiblemente 5, incluso más preferiblemente 2 y muy preferiblemente 1 % en peso. El contenido de plastificante en el polímero se puede medir por métodos convencionales tal como el descrito en Quantifying Polymer Plasticizer Content Through Direct Analysis of Tracer Compounds, IP.com Número de descripción: IPCOM000246667D, Fecha de publicación: 24 de junio de 2016. El oligómero de poliéster cíclico residual sin reaccionar que tiene unidades furánicas está presente preferiblemente en una cantidad de menos de 5, más preferiblemente 2, incluso más preferiblemente 1 % en peso. En algunas modalidades, el contenido de plastificante residual y oligómero cíclico sin reaccionar se mide por su separación del polímero por extracción con solvente, destilación a alta temperatura o cromatografía en columna y luego sigue su identificación por espectroscopías UV, NMR o IR y/o espectrometría de masas. Los polímeros de PEF y PBF a menudo tendrán preferiblemente pesos moleculares de al menos 10 000, preferiblemente 15 000, más preferiblemente 20 000 dalton con respecto a los estándares de poliestireno medidos por SEC.

45 Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos se describen para proporcionar a los expertos en la técnica una descripción detallada de cómo se evalúan los procesos, las composiciones de polímeros de poliéster y los usos reivindicados en la presente, y no pretenden limitar el alcance de lo que los inventores consideran su invento.

En estos ejemplos, se usaron los siguientes métodos de caracterización y parámetros para la caracterización de las composiciones de oligómeros de poliéster cíclicos preparadas en los ejemplos.

55 SEC-MALS

60 La conversión y las distribuciones de peso molecular de los poliésteres se analizaron por cromatografía de exclusión por tamaño junto con dispersión de luz de múltiples ángulos (SEC-MALS) en un GPC Agilent 1100 usando dos columnas PFG lineales M (PSS) conectadas en serie con un detector VWD/UV Agilent 1100 operado a 290 nm, un detector de dispersión de luz láser multiángulo (MALS) DAWN HELEOS II (Wyatt Technology Europe) seguido de un detector RI Agilent 1100. Las muestras se eluyeron en HFIP con K-TFAC 0,02 M a 1 ml/min a temperatura ambiente.

¹H NMR

65 Las mediciones se realizaron en un espectrómetro Bruker AV 300 que opera a una frecuencia de 300 MHz y usa CDCl₃ como solvente.

HPLC-MS

5 Un HPLC Agilent Serie 1200 se equipó con una bomba cuaternaria, un muestreador automático y un detector UV con una columna Agilent Eclipse XDB-C18, 5 m, 4,6x150 mm. La mezcla de eluyente estaba compuesta de (A) agua estabilizada con ácido fórmico (1 ml/l) y (B) acetonitrilo estabilizado con ácido fórmico (1 ml/l). Un gradiente se corrió a 1 ml/min durante 60 min. La relación de solvente de B se cambió linealmente desde 20 % a 45,2 % durante 11 min, luego desde 45,2 % a 80 % durante 29 min, seguido de 10 minutos a 97 % y 10 minutos a 20 %. Las muestras se disolvieron a 1 mg/ml en HFIP/CHCL3 (15 %). El volumen de inyección fue de 10 µl y la detección UV se realizó a 280 nm. Los picos se caracterizaron por espectroscopia de masas en línea con un MS de cuadrupolo simple Agilent 1640.

MALDI-TOF

15 La matriz fue T-2-[3-(4-t-butil-fenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitrilo (DCTB) + Na, Mezcla 10:1, y el tipo de instrumento fue un Bruker Daltonics Ultraflex II, y el modo de adquisición fue reflector.

Ejemplo 1: Una composición de oligómero de poliéster cíclico (Modalidad de Y¹) para la producción de PEF

20 En este ejemplo, se describe la preparación del oligómero de poliéster cíclico mostrado en la FIG. 3, que luego se puede usar posteriormente para preparar PEF, poli(furandicarboxilato de 2,5-etileno). Se cargaron 40 g de me-FDCA junto con 20 ml de EG en un reactor de vidrio equipado con un agitador. La reacción se realizó en atmósfera inerte a una temperatura inicial de 140 °C en la presencia de 0,50 g de catalizador (Bu₂SnO) y se calentó progresivamente hasta una temperatura final de 180 °C. Después de 1 hora de reacción, la presión se redujo a 700 mbar; La presión se redujo de nuevo después de 40 minutos a 400 mbar y después de 30 minutos a 200 mbar. Finalmente, la presión se redujo gradualmente hasta 10 mbar. La temperatura se aumentó hasta 200 °C y el sistema se dejó en esta condición durante 2 horas. Se dejó que el sistema se enfriara hasta temperatura ambiente y el producto sólido se eliminó, se trituró y se secó. El prepolímero obtenido se caracterizó con HPLC y GPC, y se confirmó que su identidad fue C¹.

30 El prepolímero C¹ se disolvió en 2-metilnaftaleno como solvente a una concentración de 10 g/l, y la solución resultante se hizo reaccionar en atmósfera inerte a 200 °C (en la ausencia de catalizador adicional añadido) durante 3 horas para transformar el prepolímero C¹ en el oligómero cíclico Y¹. A continuación, se añadió zeolita Y a una concentración de 10 g/l. El análisis por HPLC confirmó que las concentraciones de los oligómeros cíclicos (m = 2 a 5) permanecieron esencialmente sin cambios, pero que las especies lineales (l = 1 a 8) se eliminaron esencialmente de la solución. Este resultado confirma que las especies residuales lineales que no han reaccionado se pueden eliminar fácilmente del sistema de reacción por adsorción en zeolitas.

Ejemplo comparativo 1 y 2: Falta de polimerización significativa de la composición de oligómero de poliéster cíclico (Y¹) en la presencia de una cantidad baja de plastificante sin catalizador o sin catalizador o plastificante

40 En este ejemplo, el oligómero cíclico Y¹ (m = 2) del ejemplo 1 se hizo reaccionar durante 30 min cada uno a diferentes temperaturas entre 260 °C y 320 °C con tetraglima como plastificante a una concentración de 60 ul de tetraglima por 180 mg de oligómero cíclico Y¹ y en la ausencia de catalizador añadido bajo atmósfera inerte. No se produjo ninguna reacción y el material permaneció sin cambios.

45 En un segundo ejemplo comparativo, se hizo reaccionar un oligómero cíclico mezclado Y¹ (m = 2 a 7) del ejemplo 1 a una temperatura de 280 °C durante 60 min sin plastificante ni catalizador añadidos. El análisis de GPC confirmó que se produjo poca o ninguna reacción del oligómero cíclico m = 2. Por lo tanto, estos ejemplos comparativos muestran que las especies típicamente más abundantes, los oligómeros cíclicos de bajo Mw (m = 2), generalmente no se polimerizarán significativamente en tiempos razonables en la ausencia de catalizador o plastificante.

Ejemplo 2: Producción de PEF a partir de una composición de oligómero de poliéster cíclico (Y¹): En la presencia de una cantidad baja de plastificante con catalizador

55 En este ejemplo, el oligómero cíclico Y¹ (m = 2) del ejemplo 1 se hizo reaccionar como en el ejemplo comparativo 1, pero en la presencia de estannoxano cíclico como catalizador en una concentración de 0,1 % en moles por mol de unidades repetidas de oligómero cíclico. En este caso, se logró una conversión mayor que 95 % en 20 min.

60 La Fig. 5 muestra datos comparativos para la conversión del dímero de PEF cíclico con una concentración tanto inferior (1/3 v/m) como superior (2/3 v/m) del plastificante tetraglima.

En otras corridas de la polimerización, se compararon otros catalizadores de óxido metálico tales como Sb₂O₃ o Bi₂O₃ con catalizadores a base de estaño. Se observó que los polímeros preparados usando Sb₂O₃ o Bi₂O₃ fueron más blancos que el agua en apariencia que el color algo marrón amarillento obtenido con los catalizadores a base de estaño.

Ejemplo 3: Producción de PEF a partir de la composición de oligómero de poliéster cíclico (Y¹): En la presencia de una cantidad mayor de plastificante sin catalizador

5 En este ejemplo, el oligómero cíclico Y¹ (m = 2) del ejemplo 1 se hizo reaccionar como en el ejemplo comparativo 1, con tetraglima como plastificante a una concentración mayor de 240 ul de tetraglima por 180 mg de oligómero cíclico Y¹. En este caso, se logró una conversión mayor que 95 % en 60 minutos a todas las temperaturas.

Ejemplo 4: Influencia de las condiciones de reacción en la producción de PEF a partir de composiciones de oligómeros de poliéster cíclicos por polimerización por apertura del anillo

10 En este ejemplo, se prepararon polímeros de PEF de alto peso molecular a partir de oligómeros de PEF cíclicos (cyOEF), que se habían preparado como se describió anteriormente en la descripción de esta solicitud, así como en WO2014/139603 (A1).

15 Las siguientes subsecciones describen los productos químicos, equipos y dispositivos analíticos usados para demostrar, por ejemplo, la influencia de diversas condiciones de reacción en la síntesis de polímeros de PEF a partir de oligómeros de PEF cíclicos (cyOEF).

Materiales

20 El óxido de dibutilestano (Bu₂SnO, ≥98 %), etilenglicol anhidro (EG, 99,8 %), 2,5-furandicarboxilato de dimetilo (meFDCA, 99 %), ácido 2-etilhexanoico estaño(II) (octoato de estaño, SnOct₂, 95 %), 1-dodecanol (98 %), ácido trifluoroacético (TFA, 99 %) y trifluoroacetato de potasio (K-TFAc, 98 %), 2-metilnaftaleno (95 % o 97 %), acetonitrilo (ACN, ≥99,7 %), n-hexano (≥95 %), tolueno (≥99,7 %), tetraetilenglicol dimetil éter (tetraglima, 99 %), éter de dietilo (Et₂O, ≥99,8 %), diclorometano (DCM, 99,99 %), hexafluoroisopropanol (HFIP, 99,9 %), cloroformo-d (CDCl₃, ≥99,8 %) y ácido trifluoroacético-d (TFA-d, 99,5 %) se usaron tal como se recibieron de casas de suministros de laboratorio comerciales. Los iniciadores, 1-dodecanol y tetraglima se almacenaron en una caja con guantes bajo una atmósfera de nitrógeno. Cabe señalar que estos mismos materiales también se usaron generalmente en los ejemplos anteriores.

30 Para comparar los ejemplos de PEF producidos con los de PET apto para botellas, se tomaron muestras de este último de botellas de plástico PET disponibles comercialmente. Para confirmar la exactitud del análisis del peso molecular del polímero, se analizaron los estándares de PET y PMMA del PSS Polymer Standards Service, Alemania.

Analítica

35 Los espectros de 1H NMR (300 MHz, 400 MHz) se registraron en espectrómetros Bruker Avance III. Los espectros de 1H NMR se compararon con la señal del solvente residual. La conversión (X), los pesos moleculares absolutos promedio en número y en peso, los valores de Mn y Mw de las muestras de PET y PEF se determinaron por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Se utilizó una unidad de GPC/SEC Agilent 1100 equipada con dos columnas M lineales (PSS) PFG conectadas en serie con un detector VWD/UV Agilent 1100 operado a 290 nm, un sistema de dispersión de luz láser multiángulo (MALS) DAWN HELEOS II. detector (Wyatt Technology Europe) seguido de un detector RI Optilab T-REX de Wyatt. Las muestras se eluyeron en HFIP con K-TFAc 0,02 M a 1 ml/min a temperatura ambiente. La conversión se evaluó con el software PSS WinGPC Unichrom como la fracción de PEF versus el área total de la señal UV. Los pesos moleculares absolutos se evaluaron con el software Wyatt ASTRA y los valores dn/dc basados en nuestra configuración analítica (dn/dc (PEF) = 0,227 ml/g, dn/dc (PET) = 0,249 ml/g). Se obtuvieron pesos moleculares absolutos adicionales a partir de mediciones de NMR por difusión (DOSY) usando muestras de 0,4 mg/ml de PET y PEF en TFA-d.

50 El análisis de la composición del tamaño del anillo de cyOEF y la pureza de los lineales residuales se evaluaron en un HPLC Agilent 1100 con detector UV a 280 nm, seguido de un espectrómetro de masas ESI-TOF de cuadrupolo único Agilent 1640. Las especies lineales y cíclicas se identificaron sin ambigüedades por esta configuración de HPLC-MS y la pureza de cyOEF se evaluó como el área de HPLC asociada con los picos de los oligómeros cíclicos versus el área de HPLC general. La absortividad UV de especies lineales y cíclicas se evaluó antes de estas mediciones para garantizar una evaluación imparcial y se encontró que fue igual para todas las especies. Las muestras se disolvieron en HFIP/CHCl₃ al 15 % (v/v) y se eluyeron sobre una columna Eclipse XD8-C18 (150 x 4,6 mm, tamaño de poro de 3,5 μm) con un gradiente de acetonitrilo/H₂O de 20/80 a 80/20 durante 40 min a 1 ml/min. Se añadió ácido fórmico al 0,1 % (v/v) como estabilizador tanto a la fase orgánica como a la acuosa, usando agua Millipore como fase acuosa y acetonitrilo como fase orgánica. El volumen de inyección se mantuvo constante en 10 μl.

60 El análisis de las propiedades térmicas se realizó en una máquina Mettler Toledo DSC Polymer calibrada con estándares de indio y cinc. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min bajo flujo de nitrógeno. Los puntos de fusión del oligómero cíclico se derivaron de la primera curva de calentamiento, la temperatura de transición vítrea (T_g) y el punto de fusión (T_m) del PEF se derivaron de la segunda curva de calentamiento después del enfriamiento rápido en nitrógeno líquido. La T_g se registró a la temperatura del punto medio. La estabilidad térmica y la degradación se analizaron en un Mettler Toledo TGA/SDTA 851 usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo flujo de nitrógeno.

65

Las imágenes de microscopía óptica polarizada (POM) se adquirieron con un microscopio Olympus BX51 equipado con una platina de temperatura controlada Linkam LTS350 y una cámara digital DP72. Los patrones de difracción de polvo se registraron en un difractómetro de polvo Stoe&Cie STADI P con radiación alfa1 Cu-K, monocromador Ge enfocado y detector de tiras de silicio Dectris Mythen. El análisis ICP-OES se realizó en un Perkin Elmer Optima 8300.

5 El análisis de permeabilidad al gas de películas de PEF y PET basadas en ROP se realizó a 23 °C y 50 % de humedad relativa en un dispositivo MOCON Ox-Tran usando películas de 35-45 µm obtenidas a partir de fundición en solución. La preparación de la película se realizó colando soluciones de PEF de aproximadamente 200 mg/ml en HFIP sobre una placa de vidrio calentada a 70 °C para evaporar el HFIP, y luego se midió el espesor de la película.

10 Preparación de iniciador de estannoxano cíclico (cySTOX) y preparación de furanoato de oligoetileno cíclico (cyOEF) vía despolimerización

Se sintetizó 1,1,6,6-tetra-n-butil-1,6-distanna-2,5,7,10-tetraoxaciclodecano, o comúnmente llamado estannoxano cíclico (cySTOX), usando métodos publicados.

15 Los oligómeros de PEF cíclicos (cyOEF) se prepararon siguiendo los métodos descritos anteriormente en esta solicitud y en WO2014/139603 (A1). Para la ruta por despolimerización, en particular, 400 g de 2,5-furandicarboxilato de dimetilo (400 g, 2,17 mol, 1 eq.), etilenglicol (270 g, 4,35 mol, 2 eq.) y Bu₂SnO (2 g, 8 mmol, 0,004 eq.) se cargaron en un matraz de fondo redondo de tres cuellos equipado con un agitador magnético en una atmósfera de N₂. La solución se agitó a 200 °C y el metanol como producto de condensación se destiló y se eliminó en el transcurso de 20 h. Se eliminó el exceso de etilenglicol durante la noche al vacío para obtener un producto sólido. Este prepolímero de PEF (linOEF) se almacenó en la caja con guantes y se disolvieron lotes de 10 g de prepolímero de linOEF en 1 l de 2-metilnaftaleno (2-MN) a 200 °C en un matraz de fondo redondo de tres cuellos equipado con un agitador magnético bajo atmósfera de N₂. La solución se agitó durante 6 h, momento en el que la conversión de linOEF a cyOEF se equilibró alrededor del 80 %. Los productos cyOEF/linOEF se recolectaron por precipitación por enfriamiento y, a 25 veces, adición de hexano 1:1 v/v, seguido de filtración.

Los cyOEF se purificaron a partir de especies lineales por elución en DCM con hasta 7,5 % v/v de Et₂O en columnas cortas de gel de sílice. El producto se concentró, dando los ciclos como un polvo blanco con purezas de hasta >99 %.

30 Las especies cíclicas individuales también podrían fraccionarse eluyendo el producto bruto en DCM sobre gel de sílice usando Et₂O/DCM (7,5/92,5 v/v) como fase móvil. Todos los productos de purificación se recolectaron y su pureza se analizó por HPLC-MS y se caracterizaron por 1H NMR.

Síntesis de furanoato de polietileno (PEF) vía ROP

35 Por cada lote de polimerización por apertura del anillo (ROP) en estado fundido, se pesó una cantidad de cyOEF en un reactor tubular Schlenk equipado con un agitador magnético en la caja de guantes. El tubo se transfirió a un bloque de calentamiento y se secó al vacío. Se retiró el reactor del calentador y se liberó el vacío con nitrógeno. La temperatura se ajustó al valor deseado y el tubo Schlenk se reintrodujo en el bloque de calentamiento. El iniciador se añadió puro o en forma de suspensión con el plastificante (tetraglima). Las suspensiones de iniciador se precalentaron a 70 °C con 40 agitación, ya que especialmente para cySTOX, que a diferencia de SnOct₂ es un polvo a temperatura ambiente, se observó una mayor solubilidad y, por lo tanto, una mayor homogeneidad de la solución de iniciador a temperaturas más altas. El iniciador se inyectó a concentraciones de 0,01 a 0,03 M en tetraglima, después de 5 minutos de equilibrio de temperatura en el caso del dímero cíclico, o antes de calentar hasta la temperatura de reacción. Se tomaron 45 muestras durante el transcurso de la reacción. La apariencia visual y la decoloración se analizaron cualitativamente durante el muestreo. Después del tiempo de reacción deseado, el producto se inactivó por inmersión en agua helada seguido de disolución en HFIP puro y precipitación en THF. El producto se recolectó por filtración o centrifugando la mezcla y decantando el solvente. El sólido se secó al vacío a 80 °C, produciendo un polvo blanco o marrón dependiendo de las condiciones de reacción, como se analiza más adelante, que se caracterizó por 1H NMR.

50 Los resultados de estos ejemplos adicionales que ilustran la influencia de los parámetros de reacción en la producción de los oligómeros de PEF cíclicos iniciales (cyOEF) y posteriormente el polímero de PEF final representativo se muestran en la Fig. 11.

55 La Fig. 6 ilustra aspectos del procedimiento de recuperación después de la preparación de cyOEF. Tras el enfriamiento a 100 °C, el dímero cíclico C2 se precipita primero. Un enfriamiento adicional precipita más cadenas cíclicas, pero no el trímero C3, y cadenas lineales (linOEF). También se puede usar un antisolvente para precipitar C3. Estos métodos de precipitación selectiva permiten la preparación de materiales cyOEF de diferente composición. La purificación por gel de sílice permite la eliminación del linOEF residual, lo que limitaría el peso molecular finalmente alcanzable durante la ROP posterior.

60 La Fig. 7 muestra trazas de DSC (izquierda) y TGA (derecha) de dímero cíclico aislado C2, C3, cyOEF donde el C3 se eliminó debido a la precipitación tras el enfriamiento, cyOEF con un espectro completo de tamaños de anillo después de la precipitación con hexano y polímero de PEF. Estas gráficas demuestran que el dímero C2, que es el componente principal de cyOEF que generalmente se deriva de la síntesis de cyOEF, como la despolimerización, tiene dos transiciones térmicas. La primera a 290 °C es una recristalización como lo demuestran la difracción de polvo y el

análisis POM, y la segundo a 370 °C es el punto de fusión real. Los puntos de fusión de especies de cyOEF y mezclas de diferente composición y polímero de PEF evaluados por DSC se resumen en la tabla mostrada en la Fig. 8, y los valores de la literatura para oligómeros de PET cíclicos de un tamaño de anillo determinado y el polímero de PET lineal se proporcionan para comparación también.

5 El punto de fusión muy alto del dímero C2 de cyOEF se encuentra en el rango térmico tanto del polímero de PEF como de la degradación de cyOEF (ver TGA a la derecha de la figura). Por lo tanto, se requiere que la ROP de los oligómeros cíclicos de PEF se realice muy por debajo de esta temperatura para obtener un producto polimérico satisfactorio que tiene buen color. Este resultado optimizado se puede lograr con plastificación, como se muestra en los siguientes subejemplos.

10 La Fig. 9 muestra trazas de SEC de cyOEF purificado (-), mantenido puro a 280 °C sin aditivos después de 20, 60, 240 y 666 min, representados por las líneas discontinuas de puntuación creciente, respectivamente. Los pesos moleculares correspondientes del polímero formado (pico de PEF) durante la reacción fueron Mn = 33,8, 40,5, 24,8 y 13,8 kg/mol, respectivamente. Estos resultados ilustran que C3 y los ciclos de orden superior reaccionan con el PEF en 1 h, mientras que la conversión completa de C2 requiere más de 10 h, por lo que la degradación redujo sustancialmente el peso molecular del PEF logrado.

15 La Fig. 10 ilustra los efectos de la plastificación (derecha). La conversión de cyOEF purificada mantenida pura a 280 °C sin aditivos (□) se compara con la ROP usando tetraglima al 66 % (Δ) sin iniciador, moliendo 0,1 % de iniciador cySTOX sin plastificante en cyOEF (◇), la misma molienda con 33 % de tetraglima añadida (◆) y premezcla del iniciador con tetraglima como plastificante agitando sin triturar (o). Estos resultados muestran que la homogeneización por molienda (como en un extrusor a escala industrial) de un iniciador en la materia prima de cyOEF aumenta sustancialmente la velocidad de reacción, lo que conduce a pesos moleculares elevados, aunque de forma muy heterogénea y con un tiempo de reacción lo suficientemente largo como para permitir la decoloración. Los mejores resultados en términos de conversión y decoloración se logran usando tetraglima como plastificante y facilitador de una distribución homogénea del iniciador.

20 La Fig. 11 muestra cómo la tetraglima con diferentes cargas de plastificante desde 0 % (o), 25 % (Δ), 33 % (◇) hasta 100 % (□) abandona la mezcla de reacción a lo largo de la reacción por evaporación debido a la operación de la ROP cerca de su punto de ebullición (275 °C).

25 La Fig. 12 ilustra la conversión y evoluciones del peso molecular para ROP de PEF en diferentes condiciones de reacción. El contenido de plastificante fue del 50 % en todos los casos. Las subgráficas A demuestran la viabilidad de una conversión total (95 %) de la especie cyOEF C2, la especie cíclica más resistente y de mayor fusión, en PEF vía ROP. Las condiciones de reacción fueron una temperatura de 280 °C usando 0,1 % (+) y 0,2 % (x) de SnOct₂ y 0,07 % (o) y 0,15 % (Δ) de cySTOX como iniciadores. Las subgráficas B muestran la influencia de la temperatura de reacción, usando cyOEF purificado compuesto principalmente de C2 y C4, con menos C3, C5, C6, C7. Las condiciones de reacción fueron 0,1 % de cySTOX como iniciador a temperaturas de reacción de 240 °C (o), 260 °C (□) y 280 °C (◇). Las subgráficas C muestran la optimización del contenido del iniciador para ROP. Las condiciones de reacción fueron una temperatura de 260 °C usando diferentes cargas de cySTOX, a saber, 0,05 % (o), 0,1 % (□), 0,2 % (◇) y 0,3 % (Δ). Las líneas discontinuas en la FIG. 13 deben guiar la mirada hacia el comportamiento de vida parcial (tendencia lineal de Mn con X), antes de que la degradación se vuelva dominante. El 0,1 % de cySTOX como iniciador a 260 °C presentó las condiciones óptimas en estos ejemplos, alcanzando el peso molecular mayor en menos de 20 minutos, antes de que la degradación del peso molecular se vuelva dominante.

30 La Fig. 13 muestra resultados seleccionados de ROP para la síntesis de PEF usando una cantidad de plastificante del 50 % en masa por masa de cyOEF. La pureza del oligómero cíclico se expresa como la fracción de área de HPLC de cyOEF con respecto al área total. X es la conversión cuantificada como la fracción de área SEC del PEF frente al área total. Mn y Mw son pesos moleculares absolutos de SEC-MALS.

35 Las entradas de las tablas 1 y 2 muestran que el cyOEF purificado a menudo puede reaccionar muy lentamente y, a veces, tardar más de 10 h en alcanzar el 80 % de conversión. Por lo tanto, la conversión completa con peso molecular grado botella generalmente no es fácilmente factible sin la adición de iniciador y plastificante.

40 Las entradas de las tablas 3-7 muestran la viabilidad de convertir C2, la especie cíclica de mayor punto de fusión y más resistente a la reacción, en PEF. Se usaron dos iniciadores, a saber, SnOct₂ y estannoxano cíclico (cySTOX). SnOct₂ a menudo sólo permite la producción de polímeros PEF de menor peso molecular debido al alcohol requerido para activar SnOc₂, lo que proporciona grupos terminales adicionales a los sistemas y, por lo tanto, reduce el peso molecular alcanzable. Por lo tanto, cySTOX fue el iniciador preferido en estos ejemplos en términos de peso molecular alcanzable y velocidades de reacción.

45 Las entradas de las tablas 8-10 muestran el efecto de la pureza de cyOEF. Las purezas más bajas permiten que sólo se produzcan polímeros de menor peso molecular. Sin desear limitarse a ningún mecanismo, los inventores concluyen que se necesita una pureza de aproximadamente 98-99 % para conseguir un peso molecular elevado del polímero.

Las entradas de las tablas 11-12 muestran el efecto de la temperatura usando el iniciador cySTOX. Pasar de 280 °C a 260 °C ralentizó la velocidad de reacción, pero permitió producir un peso molecular mayor debido a la degradación térmica limitada. La temperatura de 240 °C fue demasiado baja en estos ejemplos específicos y ralentizó tanto la reacción que el largo tiempo de reacción expuso el producto durante demasiado tiempo a la degradación subyacente.

5 Las entradas de las tablas 13-15 mostraron la optimización del contenido de iniciador después de que la temperatura de reacción se había optimizado a 260 °C para las condiciones de reacción específicas en este ejemplo particular y el equipo de reacción usado. Un mayor contenido de iniciador significó una reacción más rápida y un menor peso molecular, debido a un mayor número de grupos terminales y cadenas en el sistema. Se encontró que la concentración óptima en estos ejemplos específicos fue aproximadamente 0,1 % en moles (con respecto a las repeticiones de cyOEF) de cySTOX.

15 Las entradas de las tablas 16-19 muestran datos de reacciones de ROP seleccionadas para evaluar la influencia de diversos parámetros en la decoloración del polímero. Las polimerizaciones 16 y 17 se realizaron usando cyOEF menos puro (95 %) a temperaturas altas y bajas durante el mismo tiempo de reacción, mientras que la temperatura alta dio como resultado una fuerte decoloración visual del producto de polímero de PEF, y la T baja no muestra coloración, pero también conversión insuficiente, que describe el efecto de la temperatura (aquí solo resultado cualitativo). Las polimerizaciones 18 y 19 muestran el efecto de la pureza en las reacciones. Se aplicaron las mismas condiciones a lotes de diferente pureza de cyOEF (97 % frente a 99 %), donde se obtuvo un producto polimérico marrón de menor peso molecular y un producto PEF mucho menos descolorido y de mayor peso molecular, respectivamente.

20 Las entradas de las tablas 20-24 muestran resultados preliminares usando diferentes iniciadores sin estaño con condiciones no optimizadas, lo que demuestra la viabilidad de usarlos también para ROP y PEF. Sb₂O₃ es óxido de antimonio (III), Bi₂O₃ es óxido de bismuto (III), FeAc es acetato de hierro, Ca(MeO)₂ es metóxido de calcio.

25 Cabe señalar que los resultados y sus conclusiones en este ejemplo son válidos para las composiciones de reacción específicas evaluadas bajo las condiciones de reacción específicas realizadas en el sistema de reactor específico del ejemplo, pero que otras composiciones de reacción, condiciones y sistemas de reactor pueden producir resultados algo diferentes.

30 Si bien se han establecido diversas modalidades con fines ilustrativos, las descripciones anteriores no deben considerarse una limitación del alcance en la presente. En consecuencia, a un experto en la técnica se le pueden ocurrir diversas modificaciones, adaptaciones y alternativas sin apartarse del espíritu y alcance en la presente.

35

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un polímero de poliéster, que comprende:

5 - una polimerización por apertura del anillo de una composición de oligómero cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, caracterizada por que la polimerización por apertura del anillo se realiza en la presencia de un plastificante,

10 en donde el plastificante es uno o más seleccionado de un grupo que consiste en un fluido supercrítico, éter de fenilo opcionalmente sustituido, un líquido iónico, un xileno opcionalmente sustituido, un poliéter y sus mezclas.

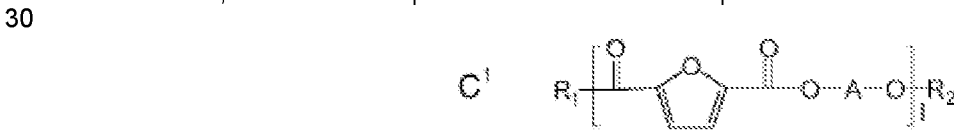
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el fluido supercrítico es dióxido de carbono o el poliéter es una glima, preferiblemente tetraetilenglicol dimetil éter.

15 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la etapa de polimerización se realiza en la presencia de un catalizador, preferiblemente en donde el catalizador se selecciona de un compuesto de dibutilestaño cíclico, Sb_2O_3 y $SnOct_2$, más preferiblemente en donde el compuesto de dibutilestaño cíclico es 1,1,6,6-tetra-n-butil-1,6-distanna-2,5,7,10-tetraoxiaciclododecano.

20 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición de oligómero de poliéster cíclico que comprende un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas, se ha preparado en un proceso que comprende:

- una etapa de cualquiera de:

25 (I) hacer reaccionar un componente monomérico C^1 o D^1 en la presencia de un catalizador opcional y/o una base orgánica opcional en una etapa de oligomerización por cierre del anillo en condiciones de una temperatura de reacción y un tiempo de reacción suficientes para producir un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas. de estructura Y^1 , en donde el componente monomérico C^1 comprende la estructura



35 y en donde cada uno de los grupos A es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y en donde l es un número entero desde 1 a 100, preferiblemente 2 a 50, muy preferiblemente 3 a 25, y en donde

$R_1 = OH, OR,$ halógeno u $O-A-OH,$

$R =$ alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido,

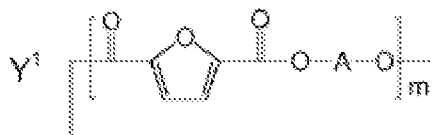
$R_2 = H$ o



en donde el componente monomérico D^1 comprende la estructura



50 y en donde A es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y en donde cada uno de los grupos X es un OH, un halógeno o un alquiloxi, fenoxi o ariloxi opcionalmente sustituido, y en donde los grupos X no son OH cuando A es n-butilo, y en donde la estructura Y^1 del oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas es

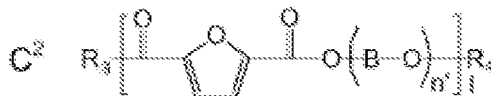


en donde m es un número entero desde 1 a 20, preferiblemente 2 a 15, muy preferiblemente 3 a 10,

O

- 5 (II) hacer reaccionar un componente monomérico C² o D² en la presencia de un catalizador opcional y/o una base orgánica opcional en una etapa de oligomerización por cierre del anillo en condiciones de una temperatura de reacción y un tiempo de reacción suficientes para producir un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas de estructura Y², en donde el componente monomérico C² comprende la estructura

10



15 y en donde cada uno de los grupos B es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, en donde l es un número entero como se define anteriormente, y en donde n' es un número entero desde 1 a 20, preferiblemente 2 a 10, y en donde

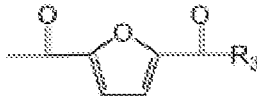
15

R₃ = OH, OR, halógeno u O-(BO)_n-H,

R = alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido,

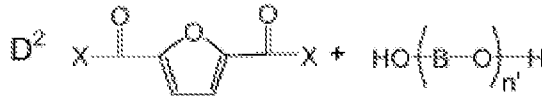
R₄ = H o

20



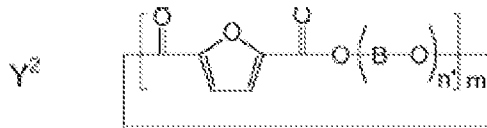
en donde el componente monomérico D² comprende las estructuras

25



30 y en donde cada uno de los grupos X es un OH, un halógeno o un alquilo, fenoxi o arilo opcionalmente sustituido, cada uno de los grupos B es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y n' es un número entero como se define anteriormente, y en donde la estructura Y² del oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas es

30



35 en donde cada uno de los grupos B es un alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, n' es un número entero como se define anteriormente, y m es un número entero desde 1 a 20, preferiblemente 2 a 15, muy preferiblemente 3 a 10,

35

Y

- 40 - una etapa posterior (III) en el que las especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas se separan y eliminan de la composición oligomérica cíclica, en donde

40

45 - la reacción del componente monomérico C¹ o D¹ o C² o D² en la presencia de un catalizador opcional y/o base orgánica opcional en una etapa de oligomerización por cierre del anillo se realiza en la presencia de un solvente, en donde el solvente se selecciona del grupo que consiste en un líquido iónico, un naftaleno opcionalmente sustituido, compuesto aromático opcionalmente sustituido y sus mezclas, y opcionalmente en la presencia de una zeolita y absorbiendo impurezas sobre la zeolita,

45

50 - y la etapa posterior (III) en el que las especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas se separan y eliminan de la composición oligomérica cíclica comprende uno o más de las siguientes subetapas:

50

- añadir una zeolita y absorber impurezas sobre la zeolita,

- enfriar la composición oligomérica cíclica para precipitar oligómeros de poliéster cíclicos que tienen unidades

furánicas,

- añadir un antisolvente para precipitar oligómeros de poliéster cíclicos que tienen unidades furánicas,

5 - separar las zeolitas que han absorbido impurezas de la composición oligomérica cíclica.

5. El proceso de la reivindicación 4, en donde:

10 (I) - el componente monomérico es C¹ y A es un alquilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, l es un número entero desde 3 a 25, y m es un número entero desde 3 a 10,

○

15 - el componente monomérico es D¹ y A es un alquilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, X es un halógeno o alquiloxi o fenoxi opcionalmente sustituido, y m es como se define previamente en esta reivindicación, y en donde la estructura del oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas es uno de Y¹,

○

20 (II) - el componente monomérico es C² y en donde B es un alquilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, l y m son números enteros como se define anteriormente, y n' es un número entero desde 2 a 10, ○

25 - el componente monomérico es D², y en donde X es un OH, un halógeno o alquiloxi, fenoxi o ariloxi opcionalmente sustituido, B es un alquilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, o fenilo, y n' y m son números enteros como se define anteriormente en esta reivindicación, y en donde la estructura del oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas es una de Y².

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, en donde

30 - el componente monomérico es C¹ y A es un alquilo C₁ a C₆ lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y l es un número entero desde 3 a 25, y m es un número entero desde 3 a 10,

35 - el componente monomérico es D¹ y A es un alquilo C₁ a C₆ lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, X es un halógeno, o alquiloxi o fenoxi opcionalmente sustituido, y m es un número entero como se define anteriormente,

- el componente monomérico es C² y en donde B es un alquilo C₁ a C₆ lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, l y m son números enteros como se definen anteriormente y n' es un número entero desde 2 a 10, ○

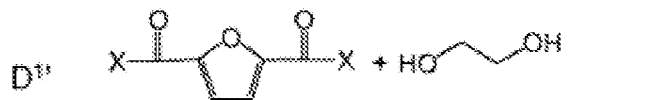
40 - el componente monomérico es D², X es un halógeno o un alquiloxi, fenoxi o ariloxi opcionalmente sustituido, B es un alquilo C₁ a C₆ lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, y n' y m son números enteros como se define en la reivindicación 4.

45 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde el componente monomérico es C¹ o C² y la temperatura de reacción es desde 100 a 350, preferiblemente 150 a 300, muy preferiblemente 180 a 280 °C, y en donde el tiempo de reacción es desde 30 a 600, preferiblemente 40 a 400, muy preferiblemente 50 a 300 minutos, ○ en donde el componente monomérico es D¹ o D² y la temperatura de reacción es desde -10 a 150, preferiblemente -5 a 100, muy preferiblemente 0 a 80 °C, y en donde el tiempo de reacción es desde 5 a 240, preferiblemente 10 a 180, muy preferiblemente 15 a 120 minutos.

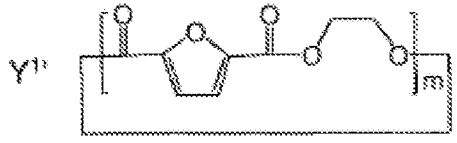
50 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde el componente monomérico C¹ comprende la estructura específica



55 o el componente monomérico D1 comprende la estructura específica

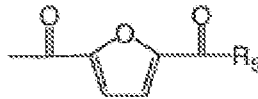


60 y la estructura Y¹ del oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas es la estructura específica



en donde

- 5 $R_5 = \text{OH}, \text{OR}, \text{halógeno u } \text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH},$
 $R = \text{alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido}$
 $R_6 = \text{H o}$

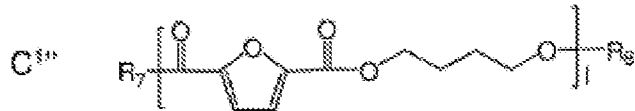


10

y X, l y m se definen como se indica en las reivindicaciones anteriores de las que depende esta reivindicación.

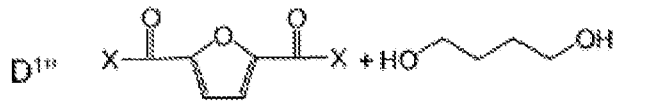
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en donde el componente monomérico C¹ comprende la estructura específica C^{1'}

15



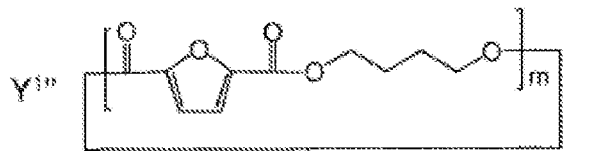
o el componente monomérico D¹ comprende la estructura específica D^{1'}

20

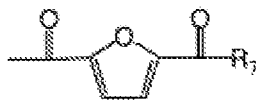


y la estructura Y¹ del oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas es la estructura específica Y^{1'}

25



$R_7 = \text{OH}, \text{OR}, \text{halógeno u } \text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH},$
 $R = \text{alquilo, fenilo, arilo o alquilarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido},$
 $R_8 = \text{H o}$

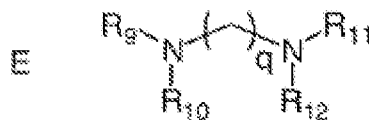


30

y X, l y m se definen como se indica en las reivindicaciones anteriores de las que depende esta reivindicación.

35

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en donde la base orgánica opcional E está presente y es un compuesto de monoamina o un compuesto que tiene la estructura



en donde cada uno de los grupos R₉ a R₁₂ es hidrógeno, alquilo, fenilo, arilo o alcarilo opcionalmente sustituido, y en

donde cada uno de los grupos R_9 a R_{12} puede estar opcionalmente unido entre sí por un grupo de enlace simple o doble como parte de un sustituyente cíclico en una base orgánica opcional cíclica E.

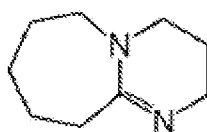
5 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en donde la base orgánica opcional E está presente y es:

(i) DABCO, que tiene la estructura:



10 ○

(ii) DBU, que tiene la estructura:



15 y en donde opcionalmente se usan DABCO o DBU junto con una alquilamina, más preferiblemente trietilamina.

20 12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en donde el catalizador opcional está ausente o está presente y es un alcóxido metálico o carboxilato metálico, preferiblemente uno de estaño, cinc, titanio o aluminio, ○

en donde la base orgánica opcional E está presente en una relación estequiométrica de 0.5 a 6, preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente 2 a 3 moles con respecto a 1 mol de todas las especies de componentes monoméricos usadas como un reactivo en el proceso.

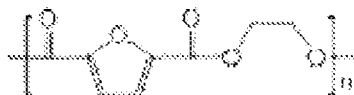
25 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12, en donde la etapa (III) en el que las especies de poliéster oligomérico lineal que tienen unidades furánicas se separan y eliminan de la composición oligomérica cíclica comprende una o más subetapas de separación adicionales de pasar una fase móvil de la composición oligomérica cíclica a través de una fase estacionaria, precipitación selectiva, destilación, extracción, cristalización o sus combinaciones.

30 14. Una composición de polímero de poliéster obtenible, preferiblemente obtenida, por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición contiene: (i) un plastificante seleccionado del grupo que consiste en un éter de fenilo opcionalmente sustituido, un líquido iónico, un xileno opcionalmente sustituido, un poliéter, y sus mezclas,

35 (ii) un oligómero de poliéster cíclico que tiene unidades furánicas,

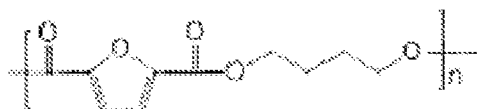
y (iii) YA SEA:

40 (a) un polímero de PEF que comprende la estructura



45 ○

(b) un polímero de PBF que comprende la estructura



50 en donde n es un número entero desde 10 a 100 000, preferiblemente 100 a 10 000.

Fig.1

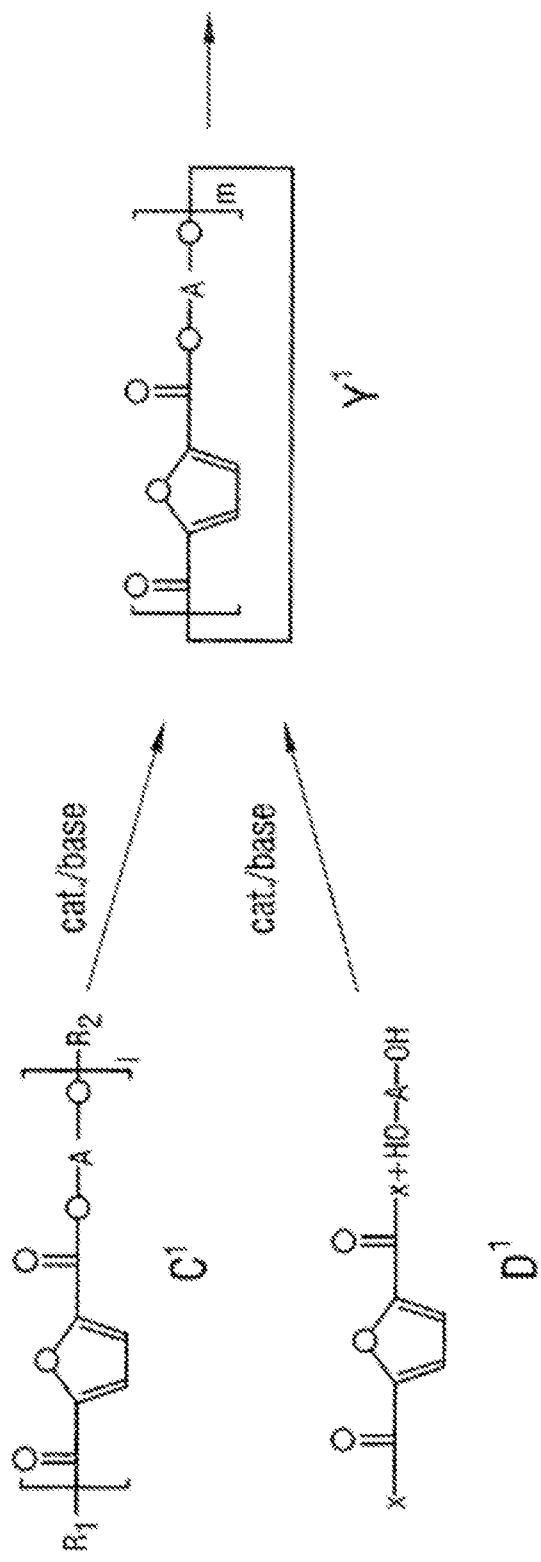


Fig.2

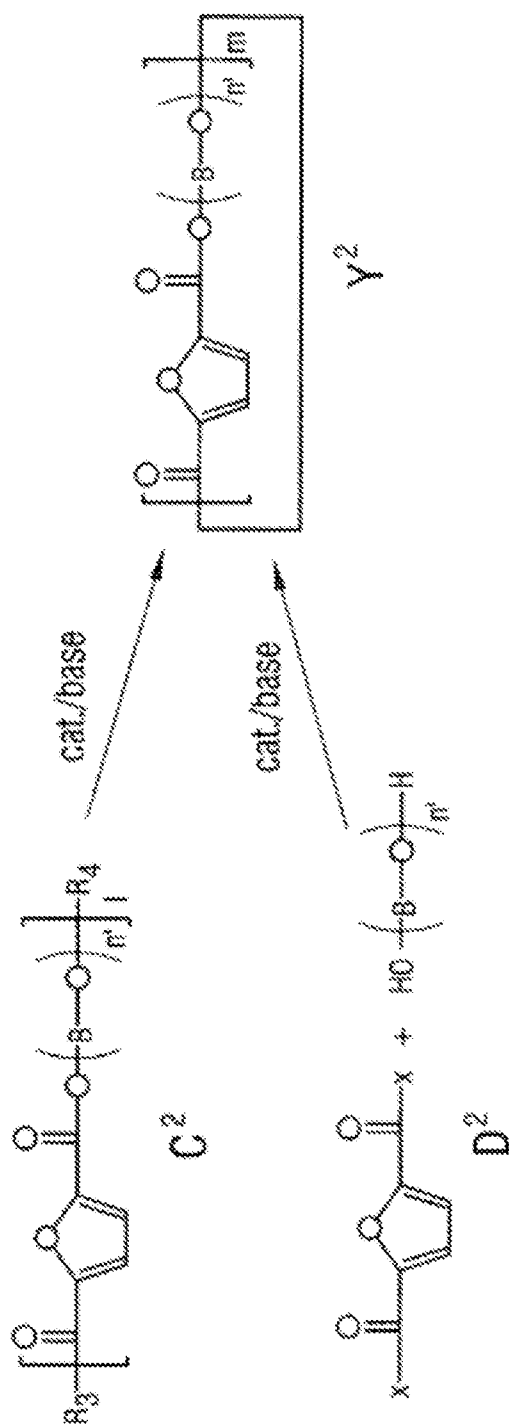


FIG. 3

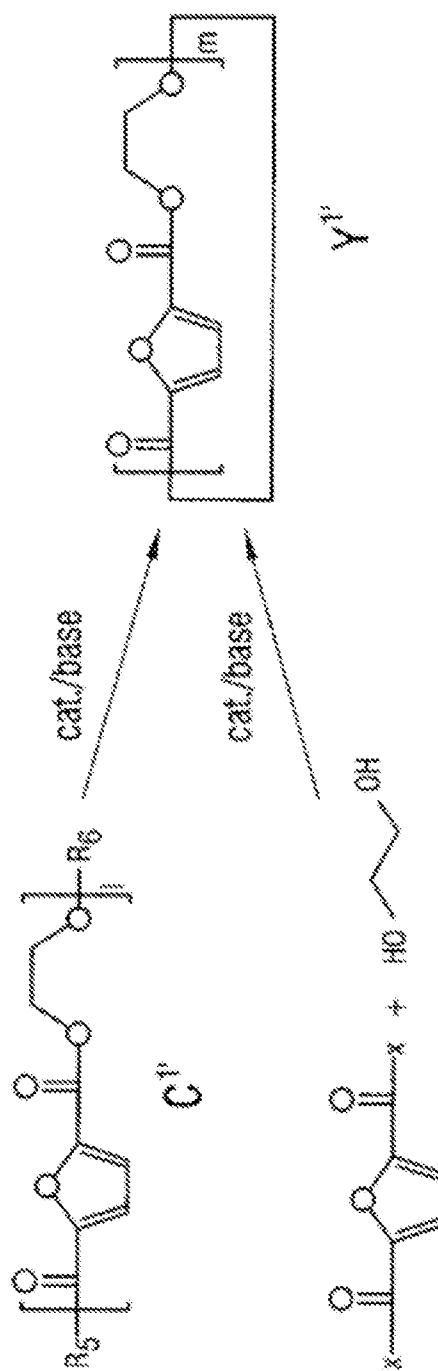


Fig. 4

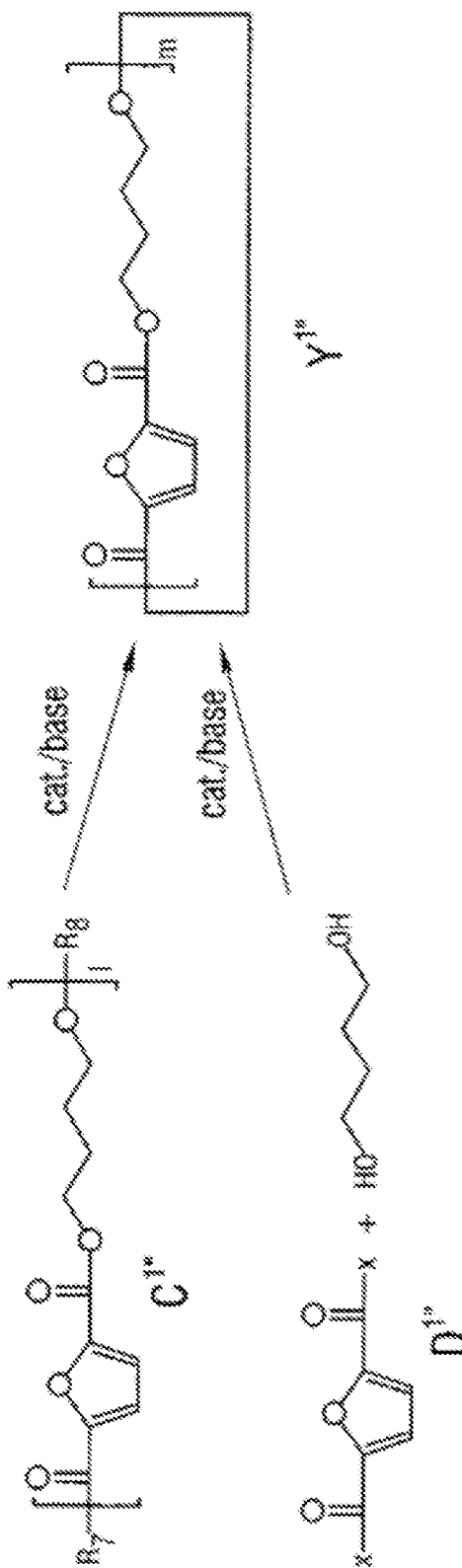
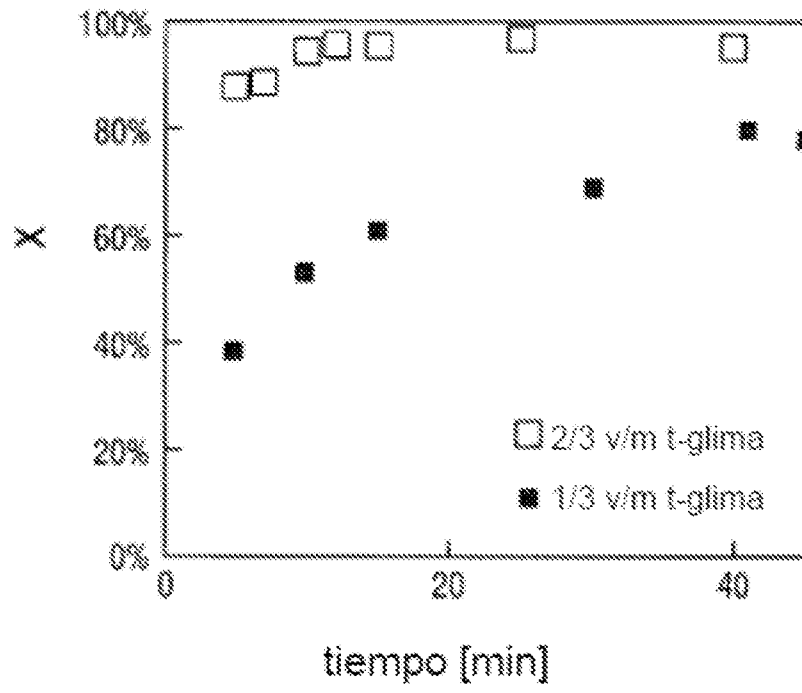


Fig.5



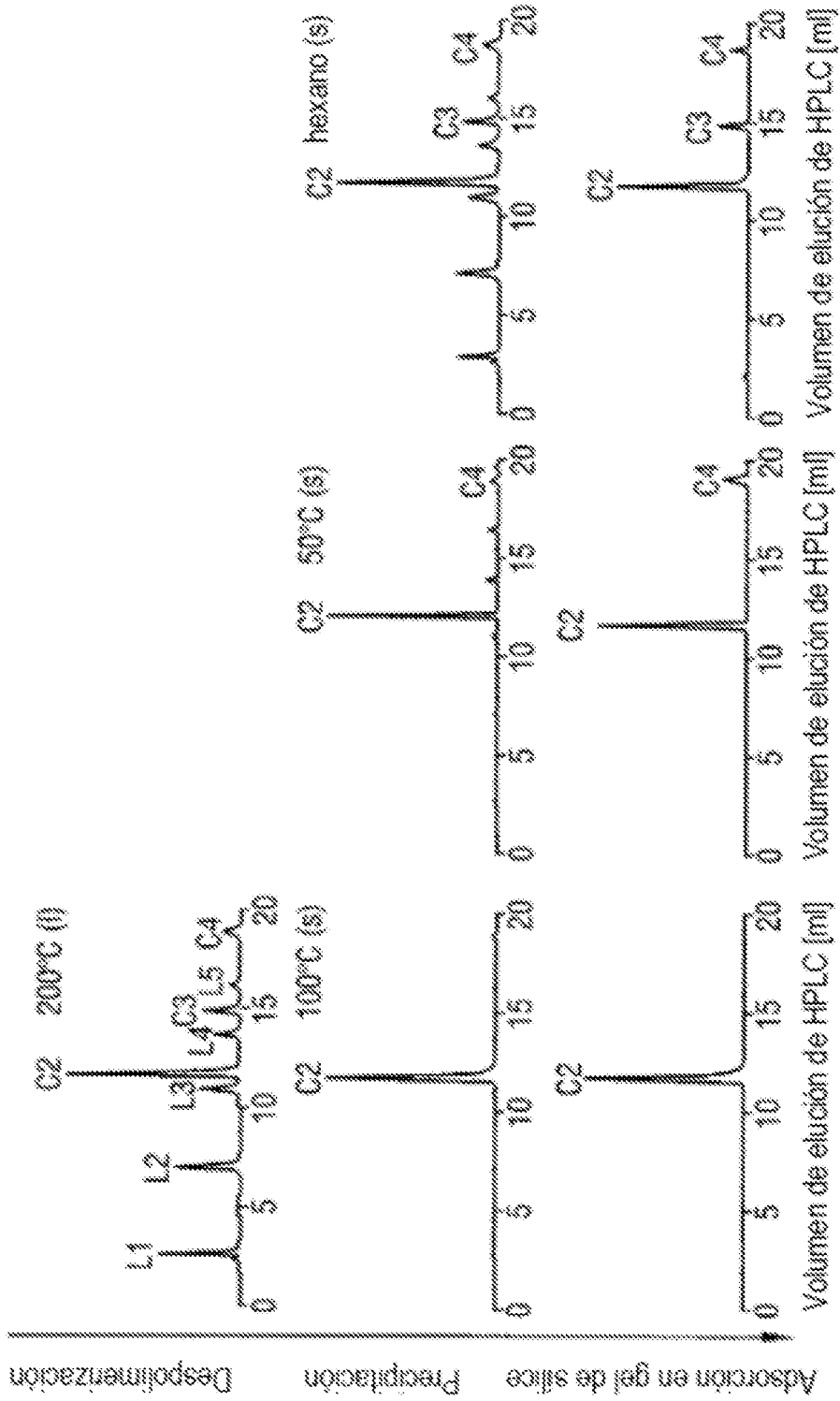


Fig.6

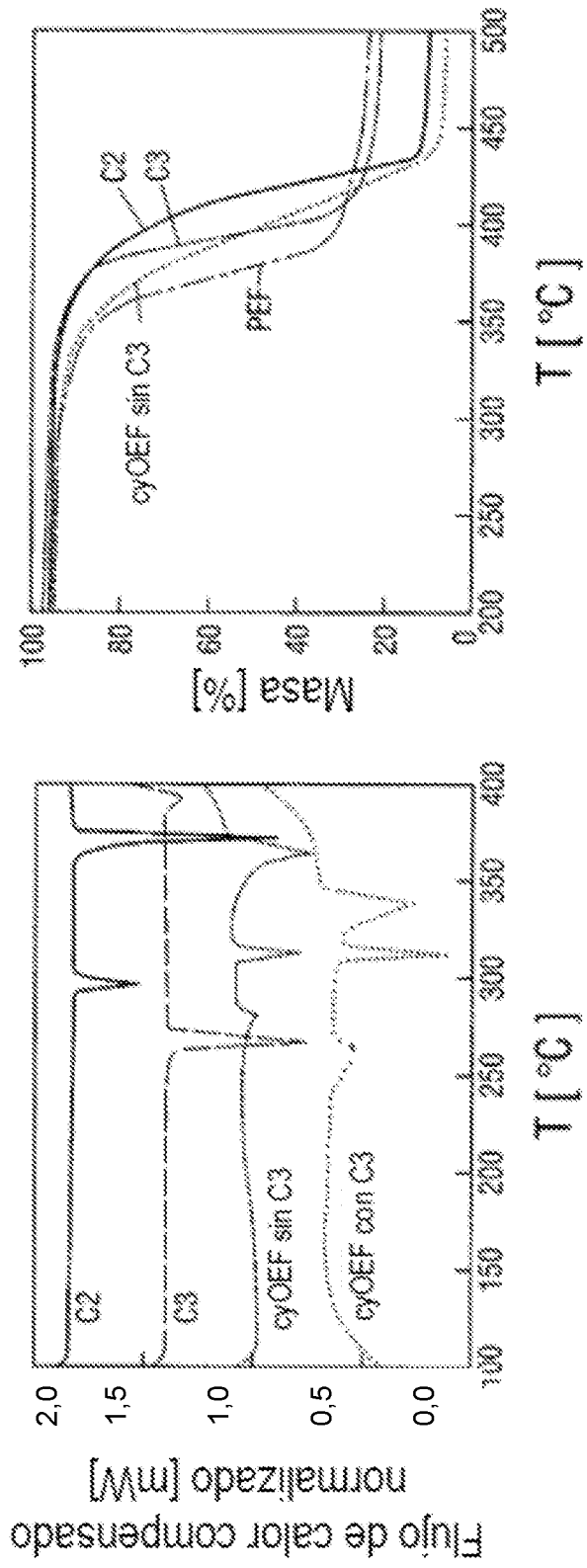


Fig.7

Fig.8

	PEF	T _m [°C]	PET	T _m [°C]
Especies cíclicas	C2	370	C2	225
	C3	272	C3	319
	C4/C5 (92/8)	280	C4	225-328
	cyOEF sin C3	360	C5	189-256
	cyOEF con C3	340	C6	305
				C7
Producto polimérico	PEF (ROP este trabajo)	210-220	PET	243
	PEF (SSPC)	211		

Fig.9

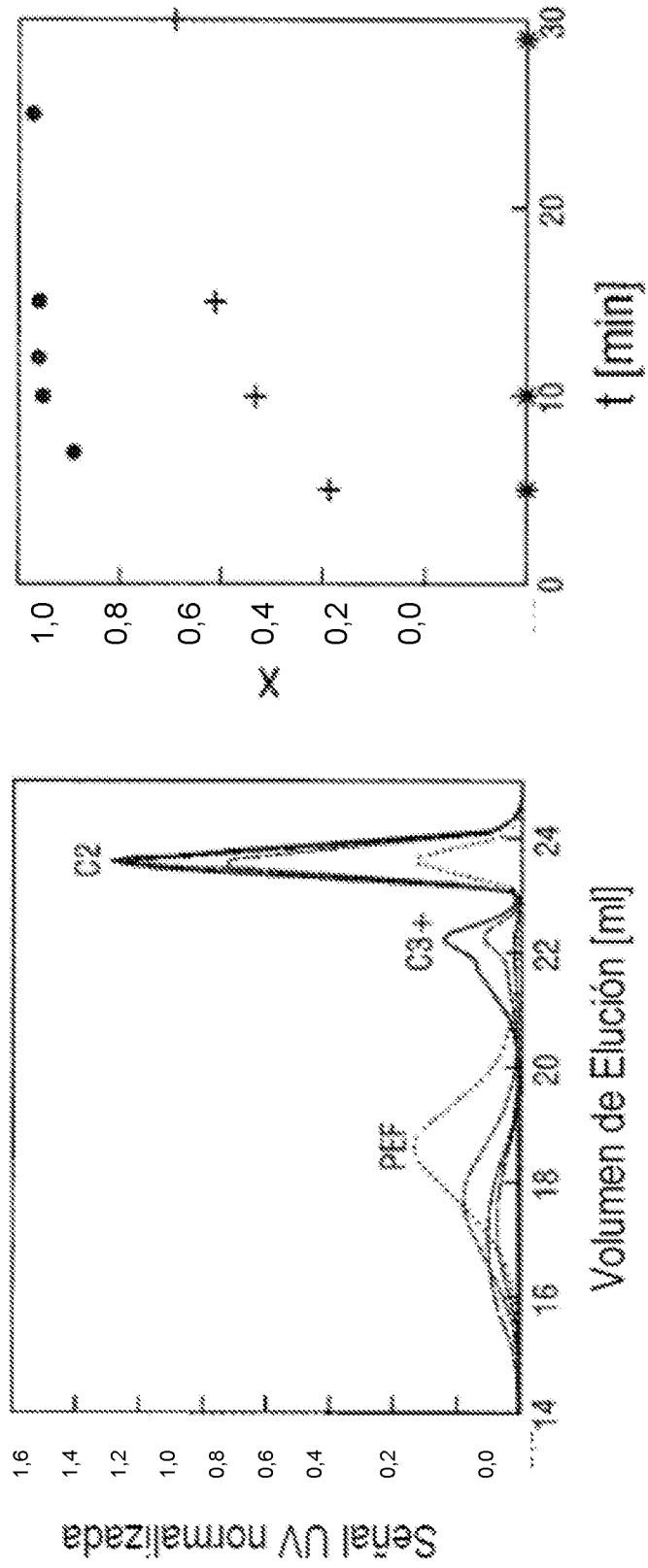


Fig.10

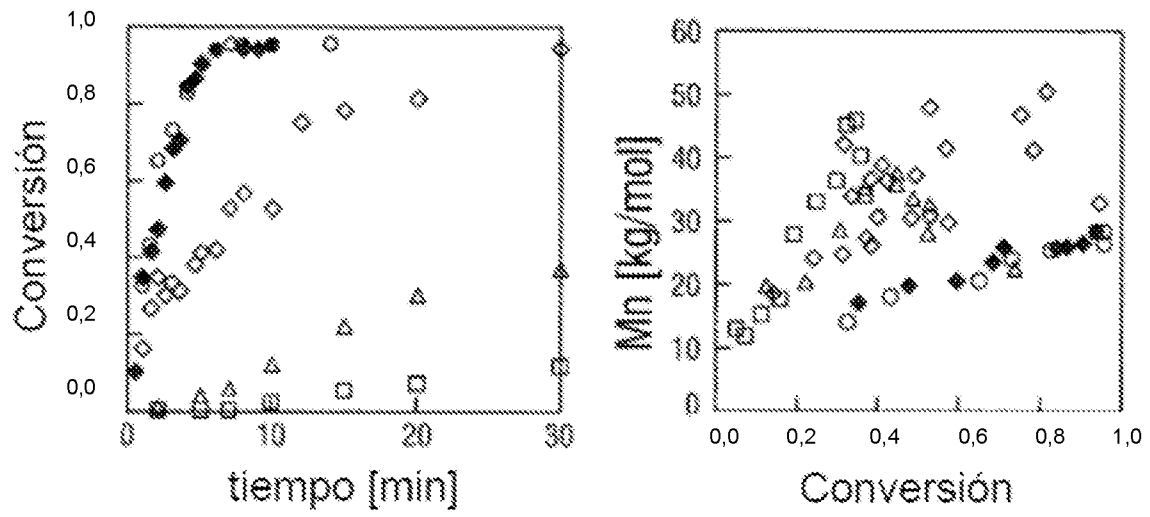


Fig. 11

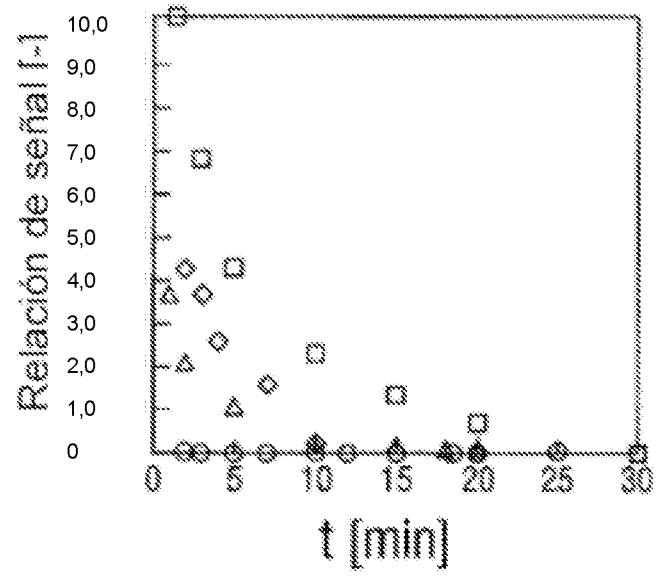
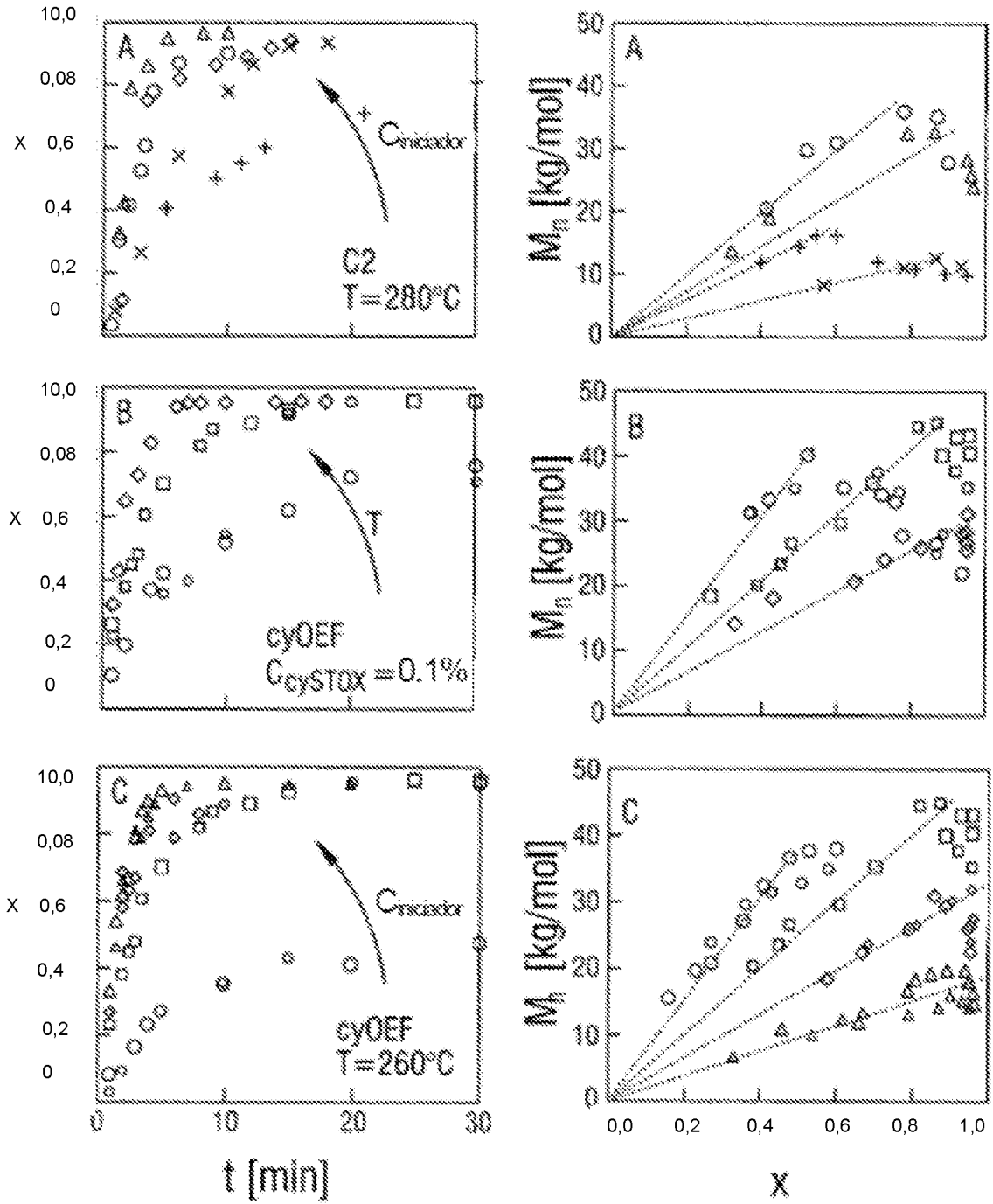


Fig.12



Entrada	Oligómeros Cíclicos	Pureza	Iniciador	T (°C)	tiempo (min)	X (%)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)
Sin iniciador/radiación de plastificante								
1	cyOEF	99%	-	280	60	32	42,7	74,8
2	cyOEF	99%	-	280	600	79	14,5	25,8
Facilidad de polimerización de dímero ácido								
3	C2	99%	0,10% SnOct ₂	280	90	95	10,0	20,6
4	C2	99%	0,20% SnOct ₂	280	20	95	12,2	20,7
5	C2	99%	0,07% cySTOX	280	6	87	35,1	70,8
6	C2	99%	0,10% cySTOX	280	13	92	33,4	73,4
7	C2	99%	0,15% cySTOX	280	10	95	24,0	43,8
Efecto de la pureza de cyOEF								
8	cyOEF	99%	0,10% cySTOX	280	14	96	31,0	61,4
9	cyOEF	92%	0,10% cySTOX	280	4	95	14,2	30,3
10	cyOEF	88%	0,10% cySTOX	280	5	95	9,3	20,3
Efecto de la temperatura								
11	cyOEF	99%	0,10% cySTOX	280	25	96	40,4	79,2
12	cyOEF	99%	0,10% cySTOX	240	120	92	21,8	40,2
Efecto del contenido de iniciador								
13	cyOEF	99%	0,05% cySTOX	280	120	65	36,6	68,6
14	cyOEF	99%	0,20% cySTOX	280	20	96	26,9	50,9
15	cyOEF	99%	0,30% cySTOX	280	10	95	15,0	25,1
Estudios de decoloración								
16	cyOEF	95%	0,10% SnOct ₂	280	90	94	8,7	13,0
17	cyOEF	95%	0,10% SnOct ₂	270	90	56	12,3	19,7
18	cyOEF	97%	0,10% cySTOX	280	60	93	9,4	13,6
19	cyOEF	99%	0,10% cySTOX	280	60	95	14,8	28,1
Otros catalizadores								
20	cyOEF	99%	0,20% Sb ₂ O ₃	280	180	96	32,4	71,5
21	cyOEF	99%	0,30% Bi ₂ O ₃	280	240	32	29,1	71,2
22	cyOEF	99%	0,15% FeAc	270	90	95	15,0	28,7
23	cyOEF	99%	0,30% ZnAc	280	120	90	12,0	21,9
24	cyOEF	99%	1.0% Ca(MeO) ₂	280	120	90	17,6	32,7

Fig.13