

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 272**

51 Int. Cl.:

C07H 9/04 (2006.01)

C07D 493/14 (2006.01)

C08G 63/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2020 PCT/EP2020/078874**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2021 WO21074211**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2020 E 20789986 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2025 EP 4045514**

54 Título: **Monómeros y polímeros renovables**

30 Prioridad:

14.10.2019 EP 19203000

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2025

73 Titular/es:

**ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE
LAUSANNE (EPFL) (100.00%)
EPFL-TTO, EPFL Innovation Park J
1015 Lausanne, CH**

72 Inventor/es:

**LUTERBACHER, JEREMY;
MANKER, LORENZ;
DICK, GRAHAM y
BERTELLA, STEFANIA**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 015 272 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

Monómeros y polímeros renovables

Antecedentes

5 El plástico se ha convertido en un consumible omnipresente en nuestra vida cotidiana. La producción mundial de plástico ha aumentado hasta superar los 380 millones de toneladas anuales en 2015, con una tasa de crecimiento anual compuesto del 8,5 %. Las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero del ciclo de vida de la producción de estos plásticos fueron de 1,7 Gt de CO₂ equivalente (CO₂eJ en 2015, o el 5% del total de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero, y se estima que aumentarán a 6,5 Gt CO₂e en 2050 si continúan las tendencias actuales (Zheng, J. & Suh, S. Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics. *Nat. Clim. Chang.* **9**, 374-378 (2019). Además, más de un tercio de este plástico tiene una vida media inferior a seis meses antes de ser desechado, y la mayor parte acaba en vertederos o en el medio ambiente (Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci. Adv.* **2017**,3 (7J, el700782J. Los plásticos no sólo se producen a partir de combustibles fósiles no renovables y contaminantes, sino que además no son biodegradables y perjudican a los ecosistemas del planeta.

15 Para mitigar las emisiones y la contaminación derivadas de la producción de plásticos, es muy necesaria la investigación sobre polímeros biodegradables y de base biológica. En 2018, se produjeron 2,274 millones de toneladas de bioplástico, lo que equivale a menos del 1% de la producción mundial de plástico. De estos 2,274 millones de toneladas, el 38,7% corresponde a polímeros biodegradables. Sin embargo, con el aumento de la demanda de productos renovables por parte de los consumidores, se espera que el mercado de los bioplásticos se expanda considerablemente en la próxima década (informe Biopolymers facts and statistics 2017. Instituto de Bioplásticos y Biocomposites).

Se han desarrollado polímeros a partir de recursos renovables, pero normalmente sus propiedades mecánicas y/o su procesabilidad no alcanzan las propiedades de los plásticos derivados del petróleo. Los polímeros de recursos renovables más utilizados

25 El ácido poliláctico (PLA), el succinato de polibutilo (PBS) y los polihidroxialconatos (PHA) no son sustitutos adecuados de materiales de envasado como el tereftalato de polietileno (PET), el poliéster más abundante, que representa el 8% del mercado mundial de polímeros (Muñoz-Guerra, S.; Lavilla, C.; Japu, C.; Martínez de Iarduya, A. Renewable Terephthalate Polyesters from Carbohydrate-Based Bicyclic Monomers. *Green Chem.* **2014**,16 (4), 1716-1739). Esto se debe a que sus propiedades mecánicas y su procesabilidad son inferiores. Coca-Cola co. y DuPont han comercializado PET parcialmente renovable mediante el uso de dioles de origen renovable, pero aún no han conseguido encontrar una ruta renovable para producir o sustituir económicamente el componente diácido rígido, el ácido tereftálico (TPA).

35 Aún no se ha encontrado un sustituto renovable satisfactorio para el PET. Por el momento, el candidato sostenible más prometedor para sustituir al PET parece ser el poli(furanoato de etileno) (PEF), que se fabrica a partir del ácido 2,5-furandicarboxílico. Aunque el PEF puede fabricarse a partir de recursos renovables, la secuencia de reacción de varios pasos a partir de la glucosa, combinada con productos de degradación indeseables y las intensas separaciones necesarias antes de la polimerización, han limitado su comercialización. Además, se ha informado de que el PEF no es biodegradable (Sajid et al., *Green Chem.*) **2018**,20 (24), 5427-5453).

40 Los poliésteres renovables se han preparado utilizando dianhidrohexitoles, como la isosorbida disponible comercialmente, que son dioles bicíclicos rígidos derivados de azúcares. Los poliésteres que contienen estos azúcares cíclicos también tienen buenas propiedades térmicas y mecánicas y muestran una biodegradabilidad mejorada (Zamora, F.; Hakkou, K.; Munoz- Guerra, S.; Galbis, J. A. Hydrolytic Degradation of Carbohydrate-Based Aromatic Homo- and Co-Polyesters Analogous to PET and PEI. *Degradación y estabilidad de polímeros* **2006**, 91 (11), 2654-2659). Sin embargo, el principal inconveniente de estos azúcares es su baja reactividad, causada por la naturaleza secundaria de los grupos alcohol y, en algunos casos, por las diferentes orientaciones estéricas de los grupos hidroxilo con respecto a los anillos fusionados. Además, la isosorbida se obtiene normalmente por deshidratación catalizada por ácido del D- sorbitol. Para obtener la pureza requerida del monómero de isosorbida, se requieren laboriosas etapas de reacción que incluyen la destilación, la recristalización a partir de alcoholes, la recristalización a partir de la masa fundida o una combinación de estos procedimientos. Además, la síntesis se limita al diol, y la fabricación de derivados como las aminas requiere otros pasos sintéticos.

55 También se ha sintetizado un diaácido bicíclico similar derivado del azúcar (2,3:4,5-di-O-metileno-galactarato) mediante la acetalización del ácido galactárico con formaldehído, en un intento de sustituir directamente al ácido tereftálico (TPA). Aunque se obtuvieron polímeros de alto peso molecular con buenas propiedades térmicas y mecánicas y una mayor hidrobiodegradabilidad, la producción de estos precursores a partir de biomasa requiere una laboriosa secuencia de reacción de varios pasos en la que se utiliza paraformaldehído tóxico, por lo que la síntesis comercial a partir de carbono renovable resulta poco práctica en la actualidad. Por ejemplo, la producción del polímero a base de ácido glucárico, que es el candidato más prometedor para una producción factible (ya que se produce a partir de la glucosa), requiere la fermentación de la glucosa a ácido glucónico, seguida de la oxidación del ácido

glucónico sobre un catalizador de Pt/C a ácido glucárico y, por último, la reacción con paraformaldehído tóxico para conseguir el producto final (Lavilla, C.; Alla, A.; Martínez de Ilarduya, A.; Benito, E.; García-Martin, M. G.; Galbis, J. A.; Muñoz-Guerra, S. Carbohydrate-Based Polyesters Made from Bicyclic Acetalized Galactaric Acid. *Biomacromoléculas* **2011**, *12* (7), 2642-2652; Lavilla, C.; Alla, A.; Martínez de Ilarduya, A.; Benito, E.; García-Martin, M. G.; Galbis, J. A.; Muñoz-Guerra, S. Biodegradable Aromatic Copolyesters Made from Bicyclic Acetalized Galactaric Acid. *Journal of Polymer Science Parte A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (16), 3393-3406).

Se han preparado acetales de hidratos de carbono, como acetales de glucosa. Por ejemplo, en el documento US 6.294.666 se describe un compuesto tricíclico preparado por acetalización de glucosa. Sin embargo, el documento US 6.294.666 no describe un monómero polimerizable. También en el documento WO 96/32434 A1, se describe un compuesto tricíclico preparado por acetalización de glucosa como residuo sacárido de óxido de polietileno utilizado para aplicaciones farmacéuticas. Además, el documento WO 96/32434 A1 no describe un monómero polimerizable.

Partiendo del estado de la técnica dilucidado anteriormente, es objeto de la invención proporcionar un monómero que pueda polimerizarse o copolimerizarse, en particular, para producir un polímero totalmente renovable, preferentemente con potencial de biodegradabilidad.

Lo ideal es que el polímero o copolímero preparado a partir del monómero tenga buenas propiedades térmicas y/o mecánicas.

El documento WO2011/021398 divulga derivados de piranosa y derivados de furanosa que tienen un grupo polimerizable que puede utilizarse para una resina fotosensible y un procedimiento para producir dichos derivados de piranosa y derivados de furanosa.

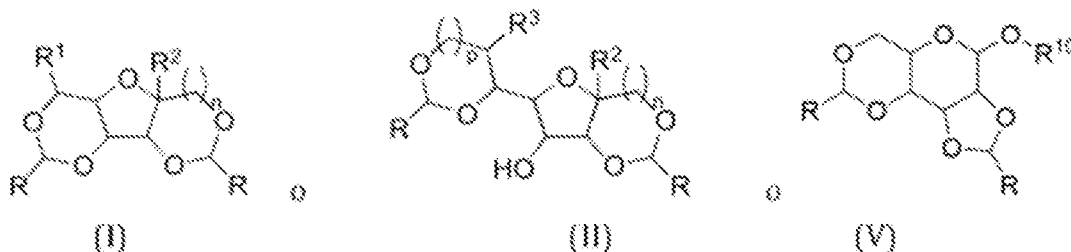
Otros objetos más específicos serán en parte evidentes y en parte aparecerán más adelante.

Sumario de la invención

Algunas o todas estas ventajas se consiguen según la invención mediante el compuesto según la reivindicación 1, el procedimiento según la reivindicación 6, el polímero según la reivindicación 12, el procedimiento según la reivindicación 15, y el uso según la reivindicación 21

Otras realizaciones ventajosas de la invención se especifican en las reivindicaciones dependientes y se explican detalladamente a continuación.

La invención proporciona un compuesto que tiene la estructura (I) o (II), o (V)



donde

R¹ es -H, -CH₂OH o -CH(OH)CH₂OH;

R² es -H, -OH, o -CH₂OH;

R³ es -H, -OH, o -CH₂OH;

R¹⁰ es hidrógeno o una fracción de hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono, en la que cada átomo de hidrógeno de la fracción de hidrocarburo puede estar opcionalmente sustituido por un grupo C₄-C₄- alquilo o un átomo de halógeno;

n es 0 o 1;

p es 0 o 1;

R es -Z-F, and wherein Z is a hydrocarbon moiety with 0 to 10 carbon atoms, optionally substituted with 1 to 4 C₁-C₄-alkyl groups or 1 to 4 halogen atoms, and F is -COOH, -CH(COOH)₂, -COOR⁴, -CHO, -CH(CHO)₂, -C₂H₃, -C₂H, -N₃, -NH₂, -NHR⁷, -OH, -CH(CH₂OH)₂, and

en el que R⁴ es un grupo C₁-C₄-alquilo; y

R⁷ es un grupo Ci-C₄-alquilo, con la condición de que en el compuesto (V) F no es OH ni C₂H₃.

Preferiblemente, si Z es una fracción de hidrocarburo con 0 átomo de carbono, se trata de un enlace covalente.

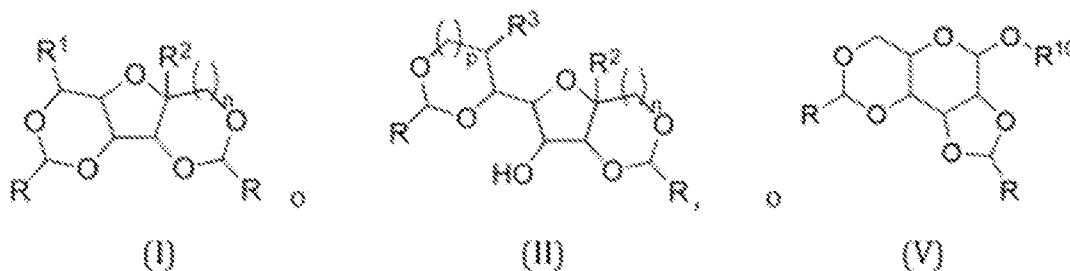
Preferentemente, R¹⁰ puede ser una fracción hidrocarbonada sustituida o no sustituida con 1 a 20 átomos de carbono. El término "fracción de hidrocarburo sustituida con 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a una fracción de hidrocarburo en la que uno o más átomos de hidrógeno o todos ellos pueden sustituirse (sustituirse) por un grupo C₄-C₄-alquilo o un átomo de halógeno. Cada uno de los tres átomos de hidrógeno del átomo de carbono terminal de la fracción hidrocarbonada puede sustituirse con un grupo C₄-C₄-alquilo o con un átomo de halógeno. R¹⁰ puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecil, hexadecil, heptadecil, octadecil, fluorometil, difluorometil, trifluorometil, fluoroetil, difluoroetil, 1-fluoroisopropil, 1,1-difluoroisopropilo, 1,1,1-trifluoroisopropilo, 1,1,1,2-tetrafluoro-isopropilo, pentafluoroisopropilo, hexafluoroisopropilo y similares.

El grupo -C₂H₃ representa un grupo vinilo. El grupo -C₂H representa un grupo etinilo. El grupo -N₃ representa un grupo azida.

Para las moléculas químicas, como las moléculas alquílicas o las moléculas aromáticas o alifáticas, que están sustituidas, uno de los átomos de hidrógeno de la molécula se sustituye por el sustituyente. Por ejemplo, una fracción -C₆H₄- sustituida por un grupo metilo corresponde a una fracción -C₆H₃(CH₃)-.

Sorprendentemente, se ha descubierto que, mediante un sencillo protocolo sintético, es posible preparar un monómero polimerizable a partir de recursos renovables como la biomasa. Utilizando la química de acetalización establecida, pueden obtenerse los compuestos aquí descritos. Dependiendo del grupo funcional adicional conectado al aldehído, se pueden obtener monómeros con diferentes funcionalidades. Alternativamente, la acetalización puede llevarse a cabo utilizando un aldehído con el grupo funcional que pueda transformarse fácilmente en otros grupos funcionales, incluyendo, pero sin limitarse a, grupos vinilo, alcohol, amina y azida. Por consiguiente, pueden prepararse poliésteres, poliamidas u otros tipos de polímeros a partir de los compuestos descritos en el presente documento. Sin querer estar limitado por la teoría científica, se cree que los anillos fusionados en las estructuras (I), (II) y (V) proporcionan polímeros preparados a partir de los compuestos aquí descritos con buenas propiedades térmicas y/o mecánicas. Estas propiedades se encuentran en el PET y el PEF, que se fabrican a partir de ácido tereftálico y ácido furandicarboxílico. Así, la presente invención proporciona por primera vez monómeros a partir de recursos renovables utilizando carbohidratos biodegradables, que pueden fabricarse en un proceso sencillo directamente a partir de biomasa.

La invención también prevé un procedimiento para la preparación del compuesto según la invención o una composición que comprenda al menos dos compuestos diferentes según la invención, que tengan una de las estructuras (I), (II) o (V)



donde

R, R¹, R², R³, R¹⁰, n y p son como se definen en el presente documento, y comprenden las etapas de

- a. proporcionar un hidrato de carbono o una composición que contenga lignocelulosa;
- b. adición de un aldehído que comprenda opcionalmente al menos un grupo funcional seleccionado del grupo formado por ácido carboxílico, amida carboxílica, éter, alquino, alqueno, aldehído, cloruro, hidroxilo y azida, éster de ácido carboxílico, aldehído, vinilo y amina al carbohidrato o a la composición que contiene lignocelulosa para obtener una mezcla;
- c. calentar la mezcla en condiciones ácidas y
- d. separar, en particular aislar, el compuesto según la invención o la composición que comprenda al menos dos compuestos diferentes según la invención, que tengan una de las estructuras (I), (II) o (V)

donde

R¹, R², R³, R¹⁰, n y p son como se definen en el presente documento; y

R⁵ es -Z-F¹-y R⁶ es -F²-Z- donde Z es una fracción de hidrocarburo con 0 a 10 carbonos

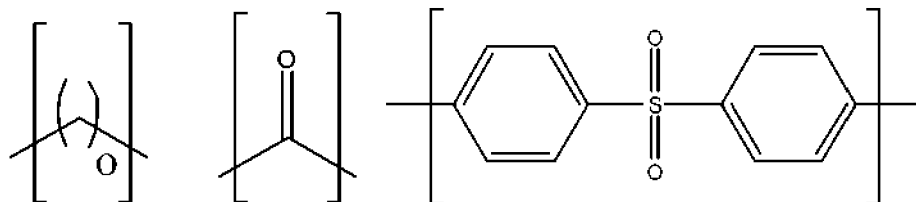
5 átomos, opcionalmente sustituidos con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y en el que F¹ es -C(=O)O-, -OC(=O)-, -C(=O)NR⁸-, -R⁸NC(=O)-, o un enlace covalente, y F² es -OC(=O)-, -C(=O)O-, -R⁸NC(=O)-, -C(=O)NR⁸-, o un enlace covalente;

en el que R⁸ es H o un grupo alquilo C₁-C₄; y

o es un número entero comprendido entre 2 y 10, en particular entre 2 y 4; y

10 La invención también proporciona un procedimiento para la preparación de un polímero según la invención, en el que al menos un compuesto según la invención se somete a una reacción con un compuesto con la fórmula R⁹-L-R^{9A}, en la que

L se selecciona del grupo formado por (CH₂)_o (VI1), CO (VIII) y difenil sulfona (IX)



15 (VII) (VIII) (IX)

R⁹ y R^{9A} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -OR¹¹, -OH, -NR⁸, COOH, COOR⁴ y un átomo de halógeno;

en el que R¹¹ se selecciona del grupo que consiste en arilo y alquilo o R¹¹ del residuo R⁹ y R¹¹ del residuo R^{9A} forman juntos un sistema de anillo;

20 en el que el átomo halógeno se selecciona del grupo formado por flúor, cloro, bromo y yodo; y

donde R⁴, R⁸ y o son como se definen en el presente documento.

Por último, la invención también prevé el uso del polímero según la invención para la fabricación de láminas, fibras u objetos moldeados, en particular como sustituto del poli(tereftalato de etileno).

25 La Fig. 1 muestra un espectro de RMN 2D HSQC de isómeros de dimetilglioxilato de xilosa (DMGX) en DMSO-d₆.

La Fig. 2 muestra un espectro de RMN de ¹³C de los isómeros de DMGX en DMSO-d₆.

La Fig. 3 muestra un cromatograma de cromatografía de gases (GC) de DMGX purificado isómeros.

La Fig. 4 muestra un espectro de masas (EM) y la fragmentación de los isómeros de DMGX a partir de GC-EM.

30 La Fig. 5 muestra un espectro 2D HSQC NMR de polietileno dimetilglioxilato xilosa) (PEDMGX).

La Fig. 6 muestra un espectro MALD1 reflector positivo de PEDMGX.

La Fig. 7 muestra un cromatograma GPC de tres muestras de PEDMGX sintetizadas a distintas temperaturas y duraciones.

35 La Fig. 8 muestra una curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de PEDMGX calentándose de 30°C a 250°C y enfriándose de nuevo a 30°C.

La Fig. 9 muestra una curva de análisis termogravimétrico (TGA) de PEGDMX.

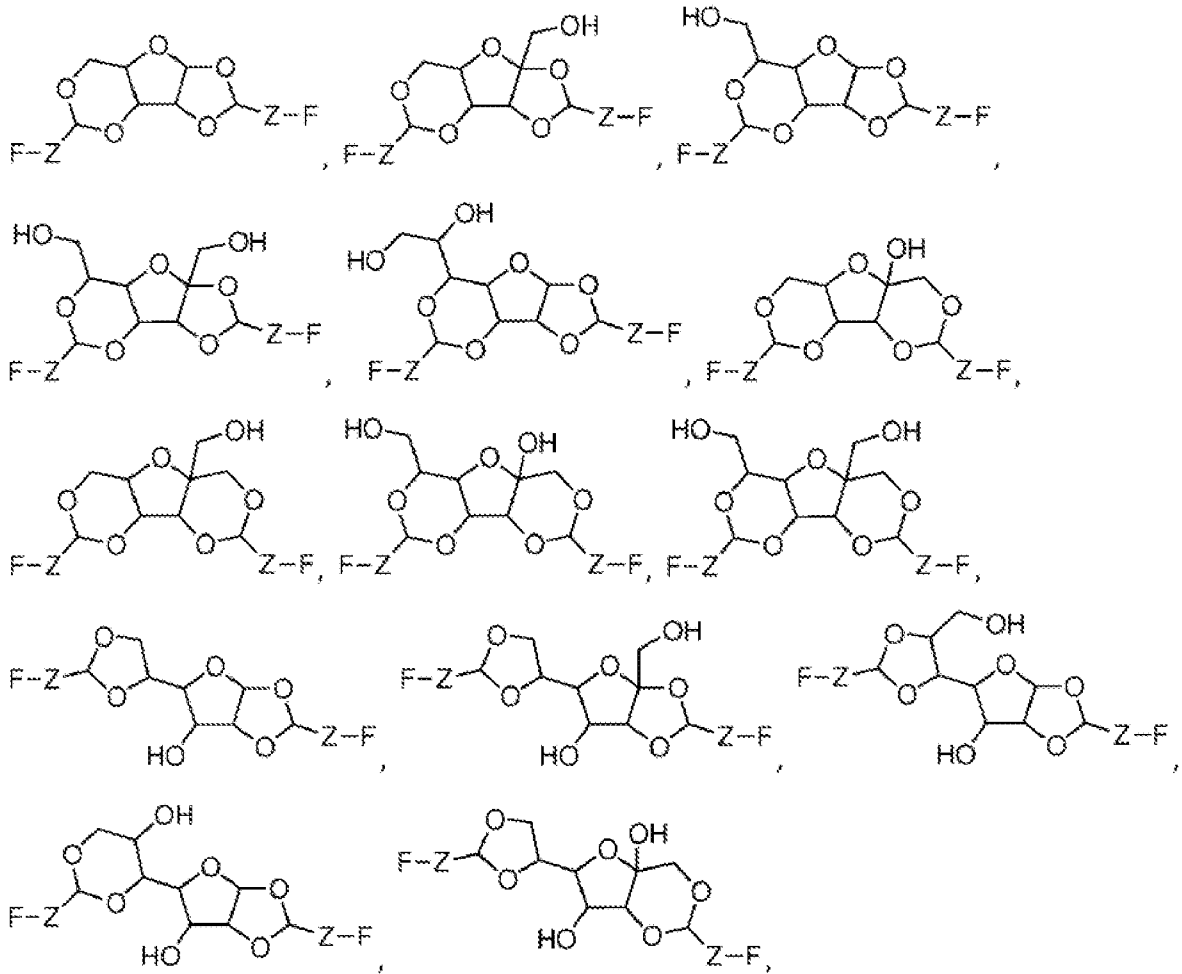
Realizaciones preferentes

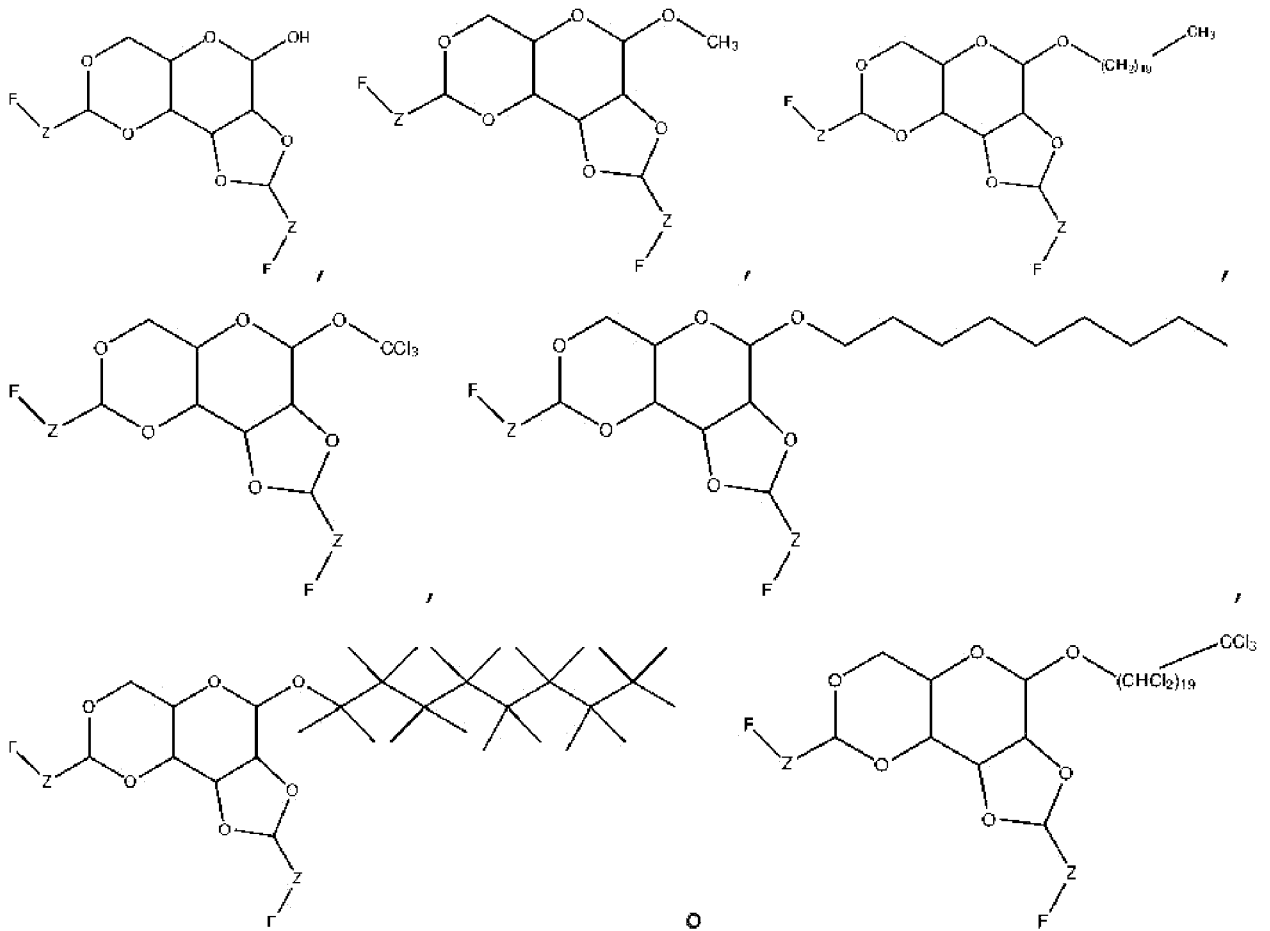
El compuesto según la invención

Las estructuras (I), (II) y (V) se obtienen preferentemente a partir de hidratos de carbono como aldosas o cetosas por reacción con un aldehído. El experto es consciente de las implicaciones que esto tiene en la estereoquímica de los compuestos y polímeros aquí descritos.

5 Los residuos R^1 , R^2 , R^3 y R^{10} difieren particularmente en función del tipo de glúcido a partir del cual se han obtenido las estructuras (I), (II) o (V). Si las estructuras (I), (II) o (V) se han obtenido a partir de aldosas, R^1 puede ser -H, -CH₂OH o -CH(OH)CH₂OH, R^2 puede ser -H, y R^3 puede ser -H, -OH, o -CH₂OH. Si las estructuras (I), (II) o (V) se han obtenido a partir de cetosas, R^1 puede ser -H o -CH₂OH, R^2 puede ser -OH o -CH₂OH, y R^3 puede ser -H.

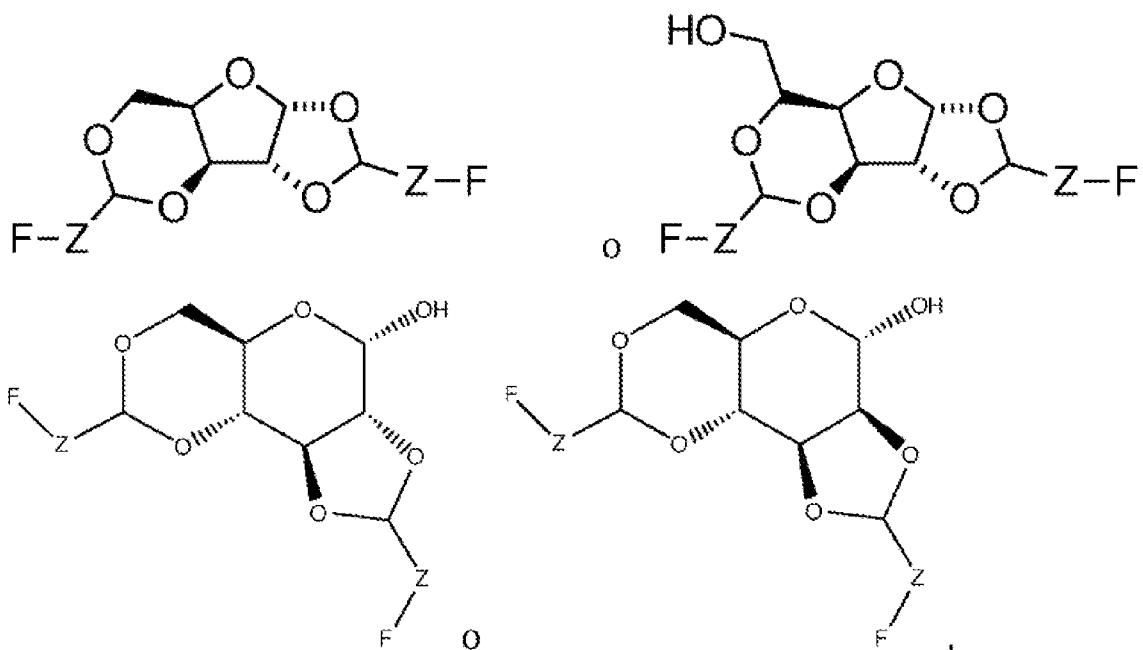
Por consiguiente, el compuesto según la invención puede tener preferentemente una de las características siguientes las siguientes estructuras:



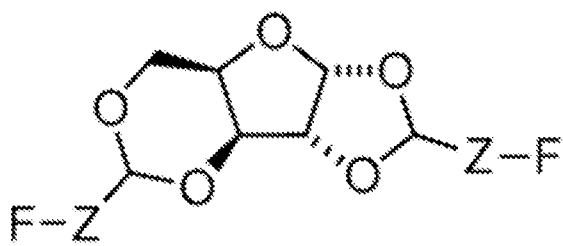


donde Z es una fracción de hidrocarburo con 0 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituida con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y F es -COOH, -CH(COOH)₂, -COOR⁴, -CHO, -CH(CHO)₂, -C₂H₅, -C₂H₃, -N₃, -NH₂, -NHR⁷, -OH, -CH(CH₂OH)₂, donde R⁴ es un grupo C₁-C₄-alquilo y R⁷ es un grupo C₁-C₄-alquilo.

5 Más preferentemente, el compuesto según la invención tiene la estructura



en particular



5 donde Z es una fracción de hidrocarburo con 0 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituida con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y F es -COOH, -CH(COOH)₂, -COOR⁴, -CHO, -CH(CHO)₂, -C₂H₃, -C₂H, -N₃, -NH₂, -NHR⁷, -OH, -CH(CH₂OH)₂, siendo R⁴ un grupo C₁-C₄-alquilo; y

R⁷ es un grupo C₁-C₄-alquilo.

10 Z es preferentemente -(CH₂)_m-, donde m es un número entero de 0 a 10, en particular de 0 a 4; -C₆H₄-, donde el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o -C₆H₁₀-, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo. F es preferentemente -COOH, -COOR⁴, -C₂H₃, -C₂H, o -N₃, donde R⁴ es un grupo C₁-C₄-alquilo.

Preferentemente, R² es -H. Más preferentemente, R² es H, R¹ es H o CH₂OH, y R³ es -H.

En las estructuras (I) y (II), n es preferentemente 0. Este es particularmente el caso cuando las estructuras (I) o (II) se han obtenido a partir de aldosas.

15 Preferiblemente, el compuesto tiene la estructura (I). Los compuestos con la estructura (I) son monómeros rígidos que confieren buenas propiedades térmicas y/o mecánicas al polímero.

Se han obtenido muy buenos resultados cuando el compuesto tiene la estructura (I), R² es H y R¹ es H o CH₂OH, en particular R¹ es H.

20 En las estructuras (I), (II) y (V), R puede comprender una fracción hidrocarbonada y un grupo funcional. Ventajosamente, la fracción de hidrocarburo es una fracción de alquileo con 0 a 10, preferiblemente 0 a 4, átomos de carbono. La fracción de hidrocarburo también puede ser un sistema de anillos aromáticos con 5 a 10, preferiblemente 6, átomos de carbono. La fracción de hidrocarburo también puede ser un sistema de anillos alifáticos cíclicos con 5 a 10, preferiblemente 6, átomos de carbono. El grupo funcional que puede estar comprendido en R puede seleccionarse del grupo formado por -COOH, -CH(COOH)₂, -COOR⁴, -CHO, -CH(CHO)₂, -C₂H₃, -NH₂, -C₂H, -N₃, -NHR⁷, -OH, y -CH(CH₂OH)₂, preferentemente del grupo que consiste en -COOH, -COOR⁴, -NH₂, -NHR⁷, y -OH, más preferentemente del grupo que consiste en -COOH y -COOR⁴, donde R⁴ es un grupo C₁-C₄-alquilo y R⁷ es un grupo C₁-C₄-alquilo. R también puede consistir en uno de los grupos funcionales antes mencionados.

30 Como se ha descrito, en las estructuras (1), (11) y (V), R es -Z-F, donde Z es una fracción hidrocarbonada con 0 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituida con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y F es -COOH, -CH(COOH)₂, -COOR⁴, -CHO, -CH(CHO)₂, -C₂H₃, -C₂H, -N₃, -NH₂, -NHR⁷, -OH, -CH(CH₂OH)₂, donde R⁴ es un grupo alquilo C₁-C₄; y R⁷ es un grupo C₁-C₄-alquilo

Según una realización de la invención, en las estructuras (I), (II) y (V), R es preferentemente

- (CH₂)_mCOOH; -C₆H₄COOH, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀COOH, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; -(CH₂)_mCH(COOH)₂;

35 -(CH₂)_mCOOR⁴; -C₆H₄COOR⁴, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con

1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀COOR⁴, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; -(CH₂)_mCH(COOR⁴)₂;

40 -(CH₂)_mCHO; -C₆H₄CHO, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o con 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀CHO, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; -(CH₂)_mCH(CHO)₂;

-(CH₂)_mC₂H₃; -C₆H₄C₂H₃, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido por 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀C₂H₃, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido por 1 a 4 grupos C₁-

C₄-alquilo; $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$;

$-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{C}_2\text{H}_5$, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo;

5 $-(\text{CH}_2)_m\text{N}_3$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3$, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo;

10 $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2$, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{NH}_2)_2$;

$-(\text{CH}_2)_m\text{NHR}^7$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHR}^7$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NHR}^7$, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{NHR}^7)_2$;

15 $-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; o bien

$-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$,

donde R⁴ es un grupo C₁-C₄-alquilo;

R⁷ es un grupo C₁-C₄-alquilo; y

20 m es un número entero comprendido entre 0 y 10, en particular entre 0 y 4.

Más preferentemente, en las estructuras (I), (II) y (V), R es

25 $-(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{COOH})_2$; $-(\text{CH}_2)_m\text{COOR}^4$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOR}^4$, donde el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOR}^4$, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{COOR}^4)_2$, en el que R⁴ es un grupo C₁-C₄-alquilo;

R⁷ es un grupo C₁-C₄-alquilo; y

m es un número entero comprendido entre 0 y 10, en particular entre 0 y 4.

30 Se han obtenido muy buenos resultados cuando R es $-(\text{CH}_2)_m\text{COOR}^4$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOR}^4$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOR}^4$, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; o $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{COOR}^4)_2$, en el que m es 0 a 4, y R⁴ es un grupo C₁-C₄-alquilo. Preferiblemente, R es -COOMe.

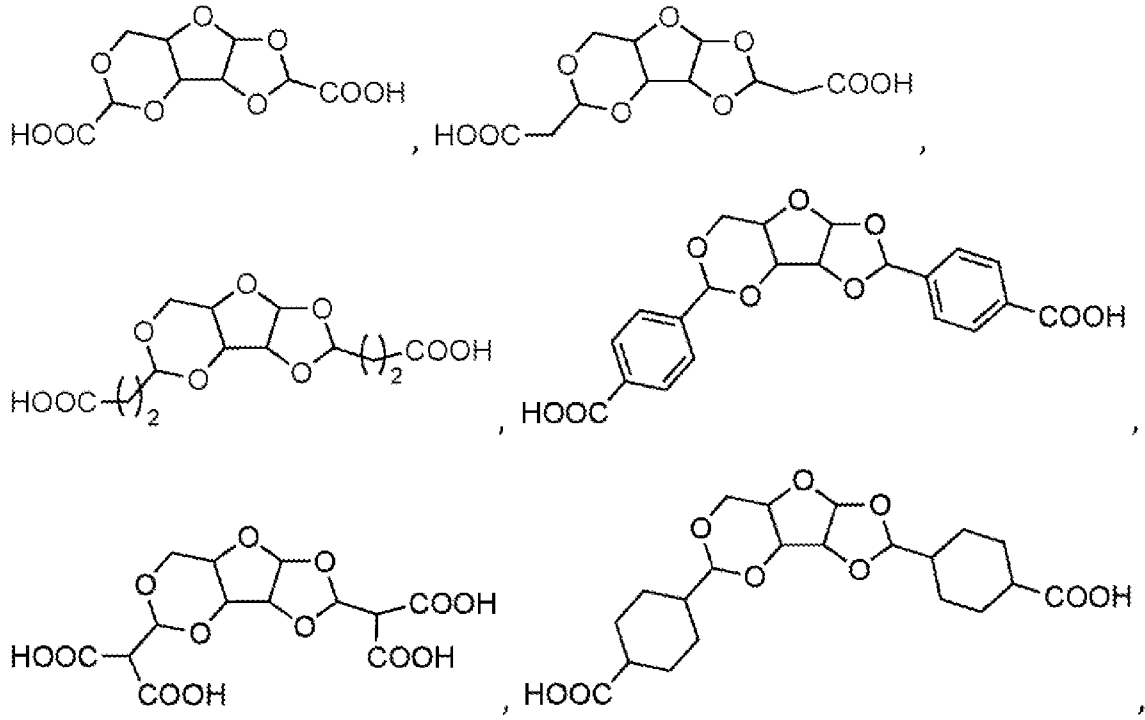
35 Los restos de hidrocarburos mencionados suelen formar parte de aldehídos fácilmente accesibles. En caso de que no se disponga de estos aldehídos, los compuestos pueden obtenerse mediante transformaciones de grupos funcionales, por ejemplo aminación reductora o hidroaminaciones. Además, los mencionados grupos funcionales de los residuos R permiten preparar polímeros a partir de los compuestos con estructuras (I) y (II) con buenas propiedades térmicas y/o mecánicas. En particular, las propiedades térmicas y/o mecánicas pueden adaptarse eligiendo determinadas fracciones de hidrocarburos, como un sistema de anillos aromáticos o alifáticos cíclicos para polímeros más rígidos, o una fracción de alquileo para polímeros más flexibles. Los grupos funcionales mencionados dan acceso a una gama de diferentes tipos de polímeros, como poliésteres, poliamidas o poliéteres. Los poliésteres tienen la ventaja particular de que muy a menudo son biodegradables.

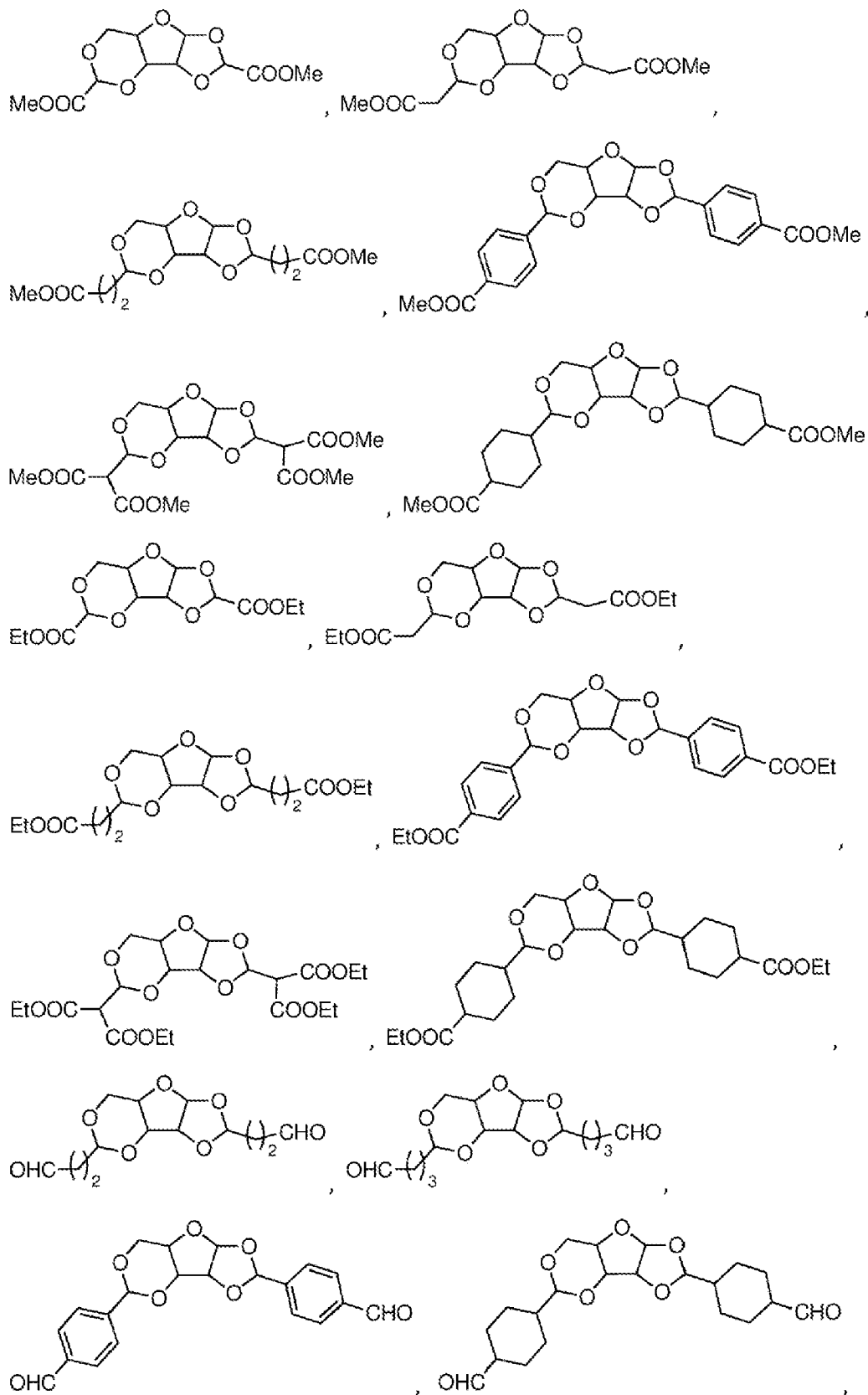
45 Según una realización de la invención, R es $-(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{COOH})_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{COOR}^4$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{COOR}^4)_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CHO}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{CHO})_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_m\text{N}_3$, $-(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{NHR}^7$, $-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, o $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, donde R⁴ es un grupo alquilo C₁-C₄, preferentemente un grupo -CH₃; R⁷ es un grupo C₁-C₄-alquilo; y m es un número entero de 0 a 10, preferentemente de 0 a 4, más preferentemente 0.

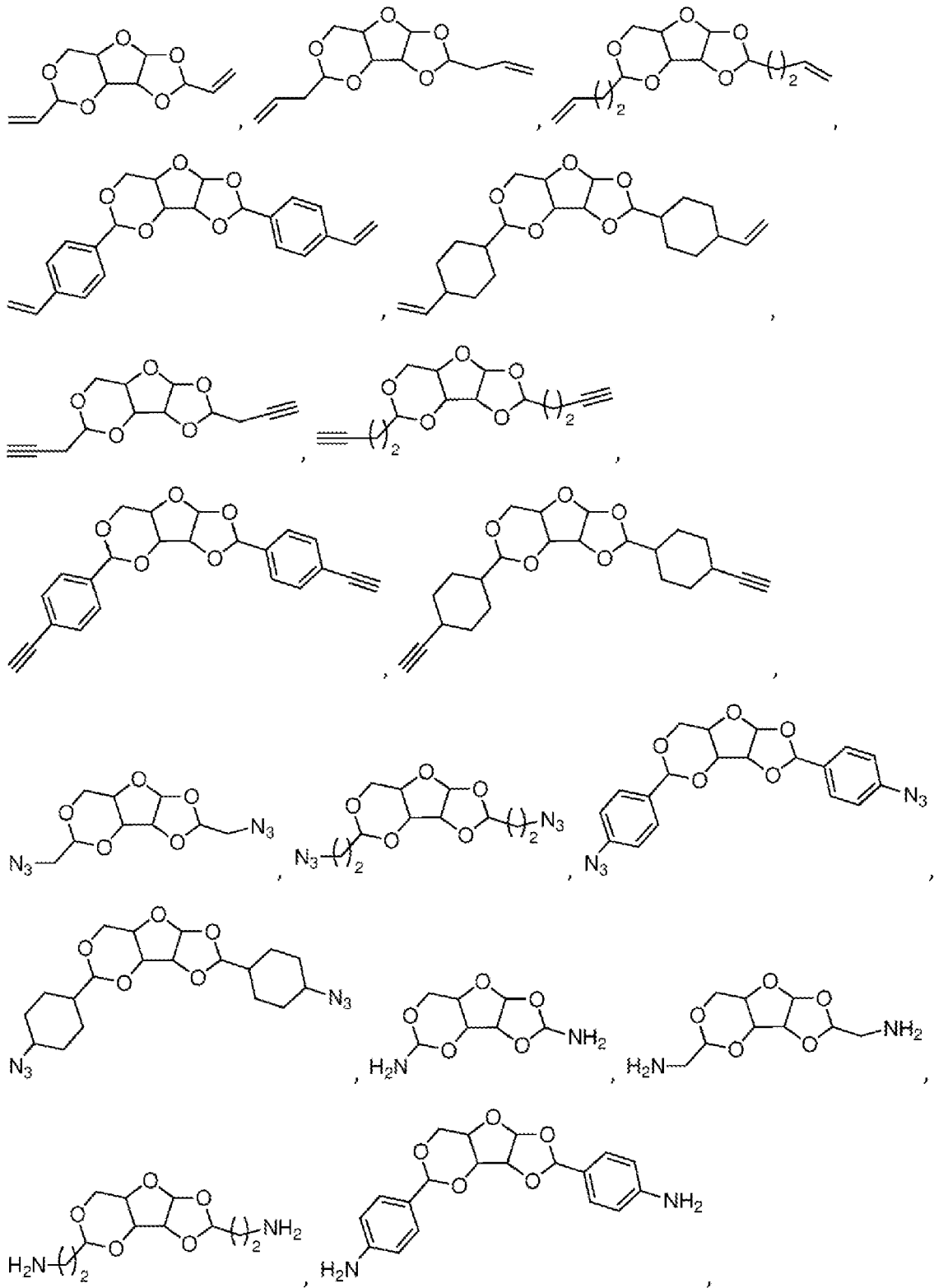
Se han obtenido resultados óptimos cuando el compuesto tiene la estructura (1), R es -.

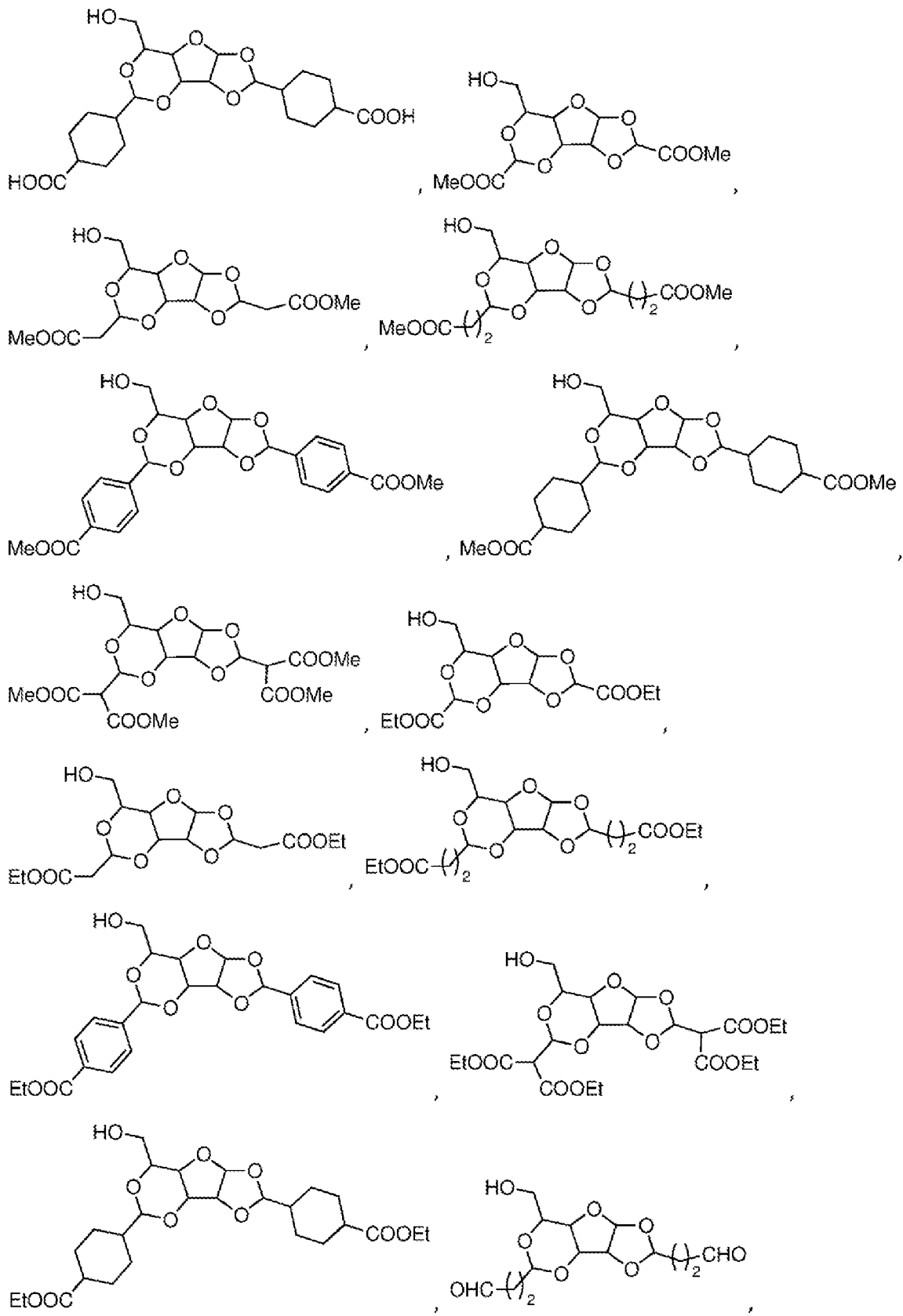
50 $(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{COOH})_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{COOR}^4$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{COOR}^4)_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CHO}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{CHO})_2$; $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_m\text{N}_3$, $-(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, $-(\text{CH}_2)_m\text{NHR}^7$, $-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, o $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, donde R⁴ es un grupo C₁-C₄-alquilo, preferentemente un grupo -CH₃; R⁷ es un grupo C₁-C₄-alquilo; y m es 0. Más preferentemente, R² es H y R¹ es H o CH₂OH, en particular R¹ es H.

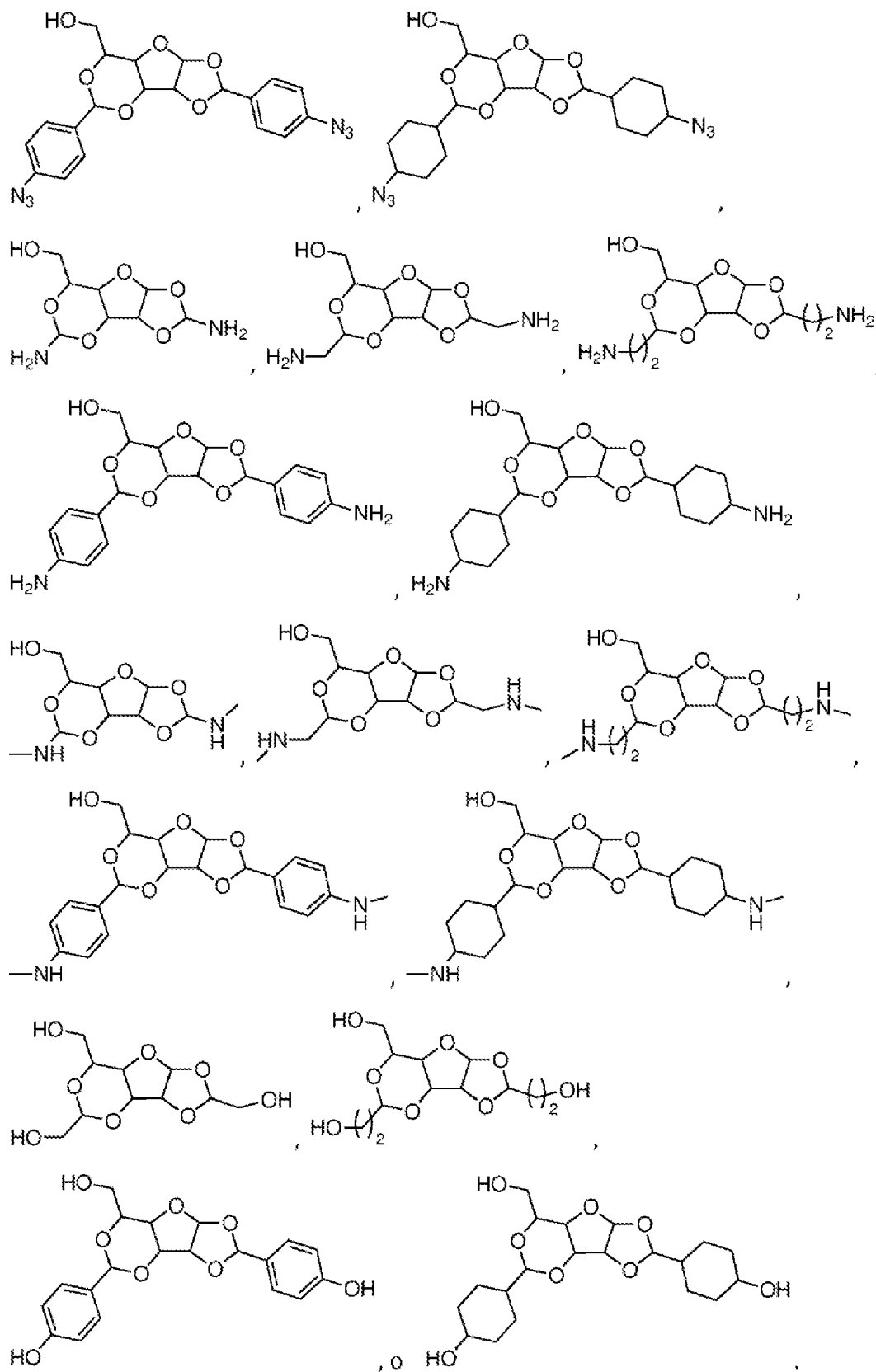
Así, preferentemente, el compuesto según la invención tiene una de las siguientes estructuras:



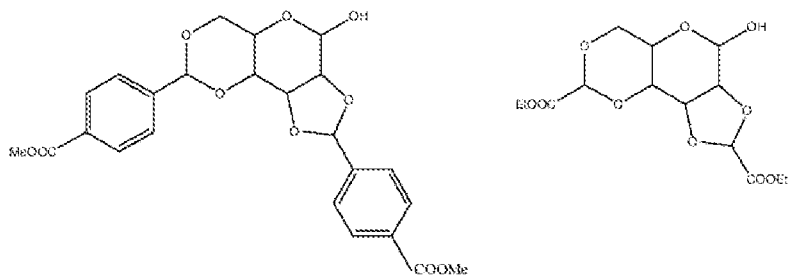
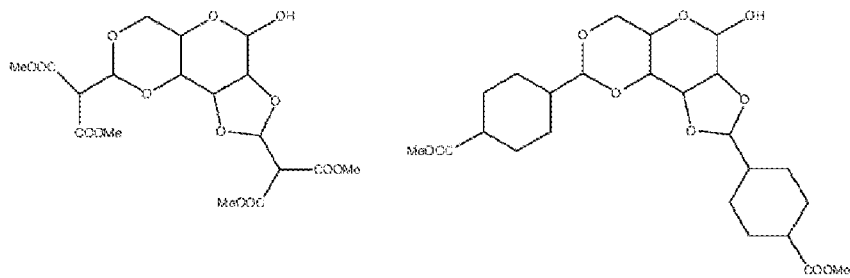
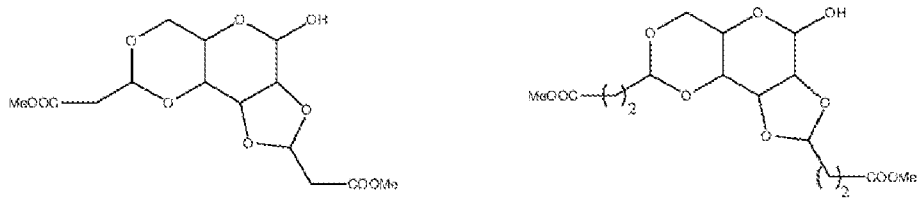
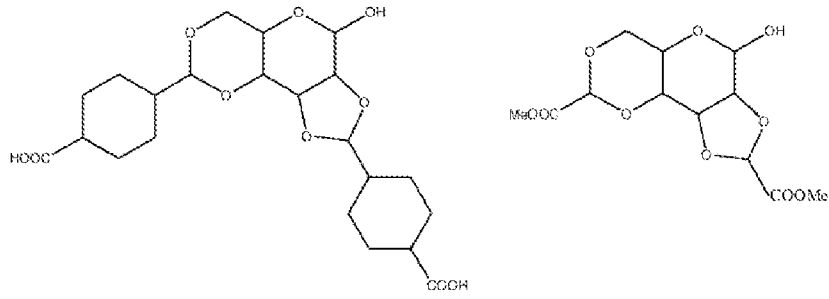
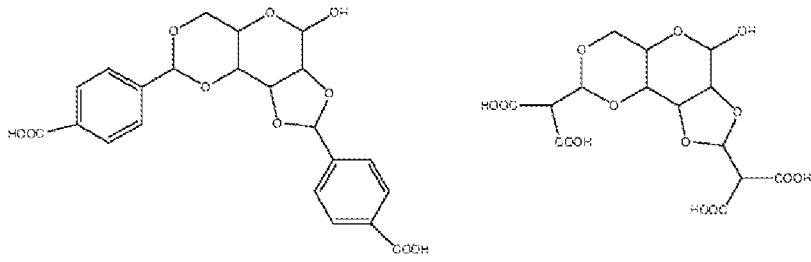
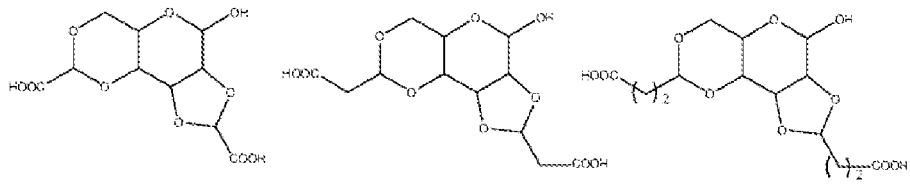


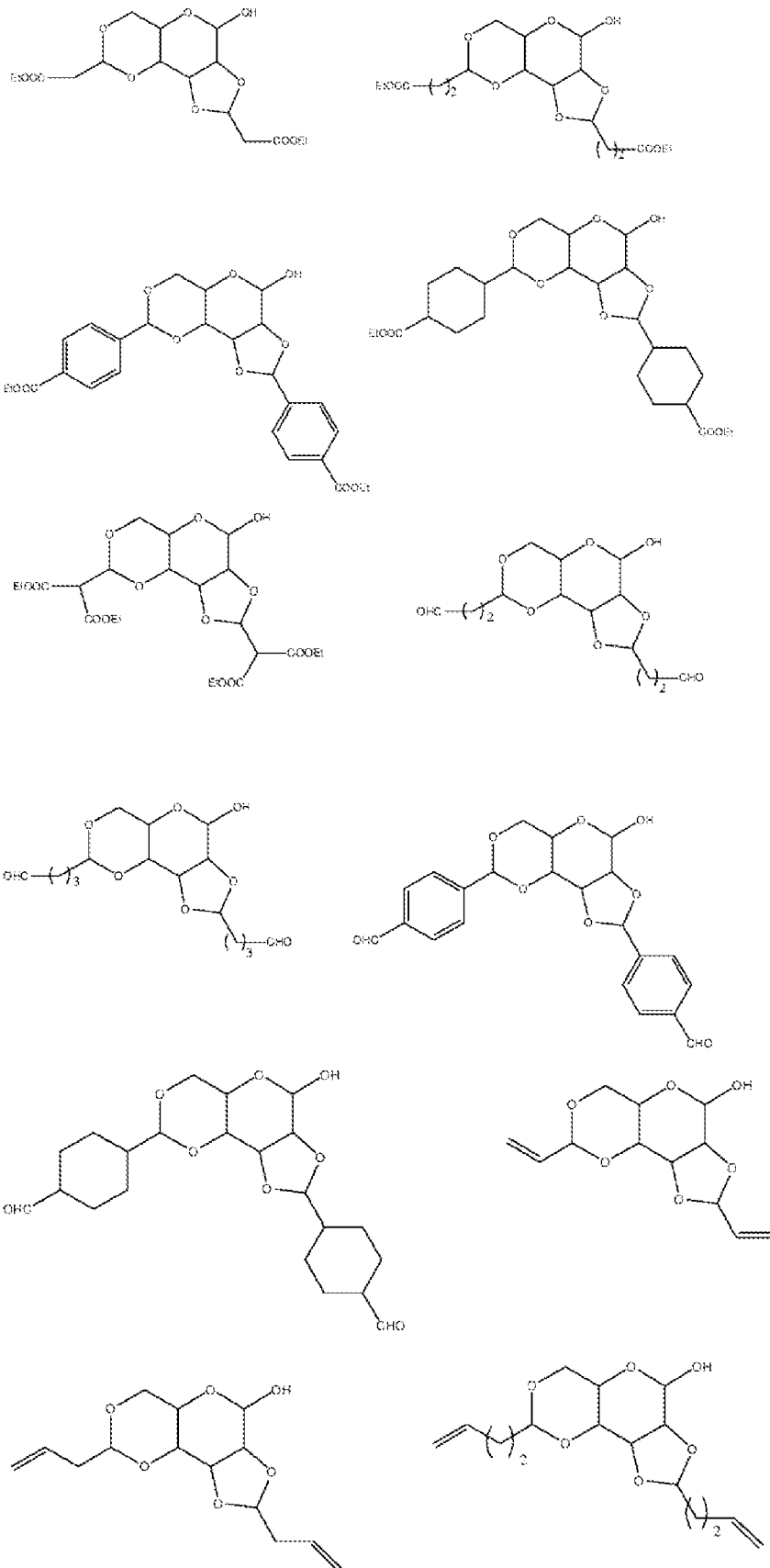


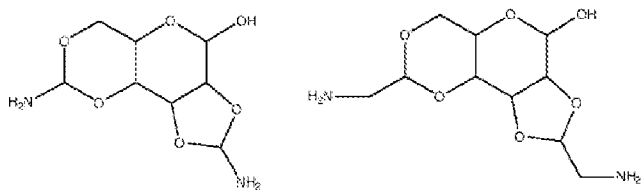
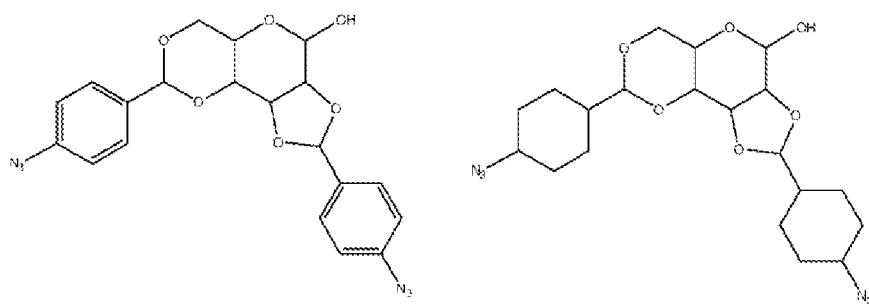
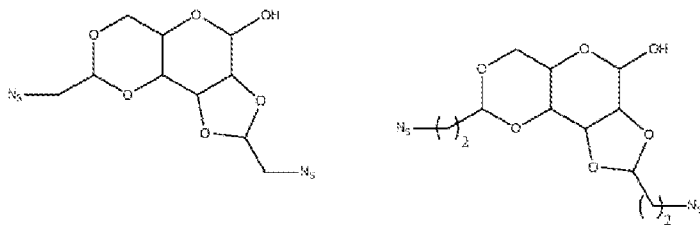
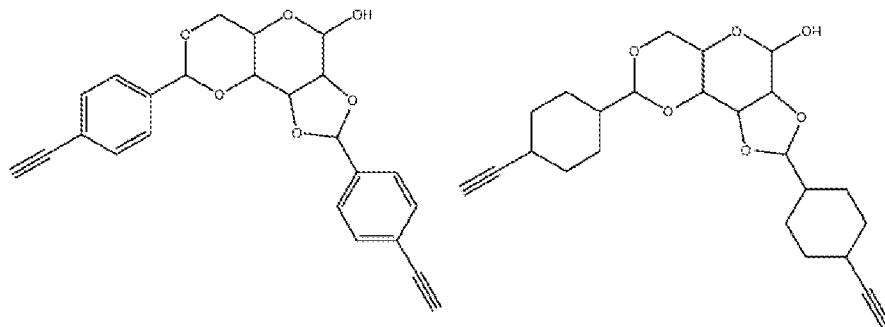
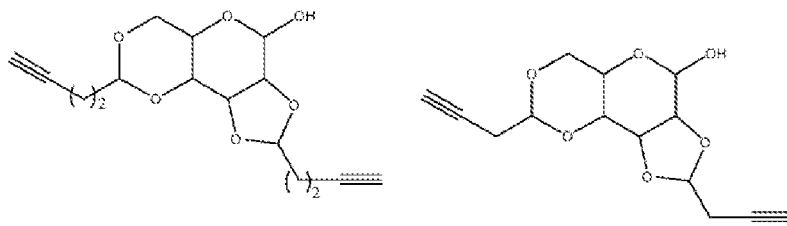
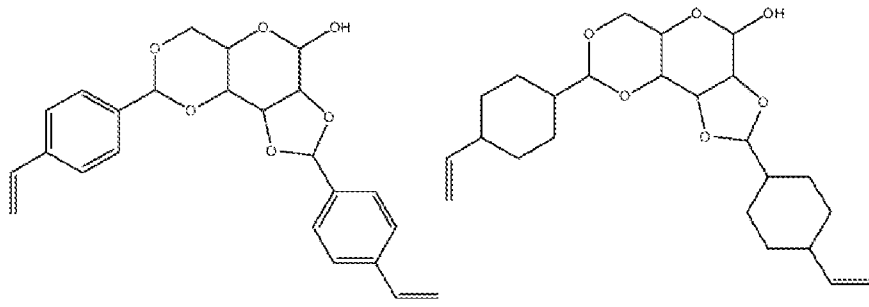


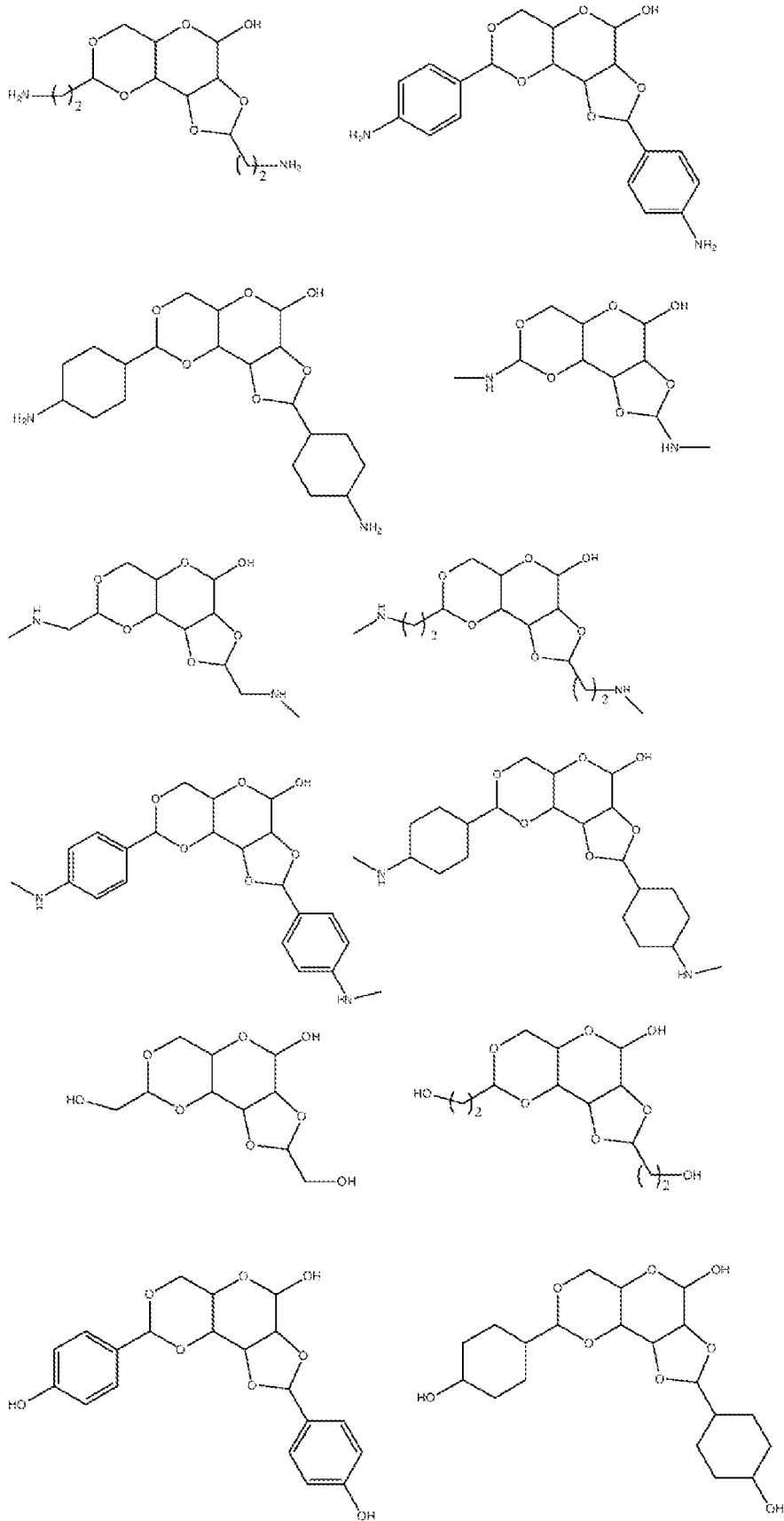


ES 3 015 272 T3

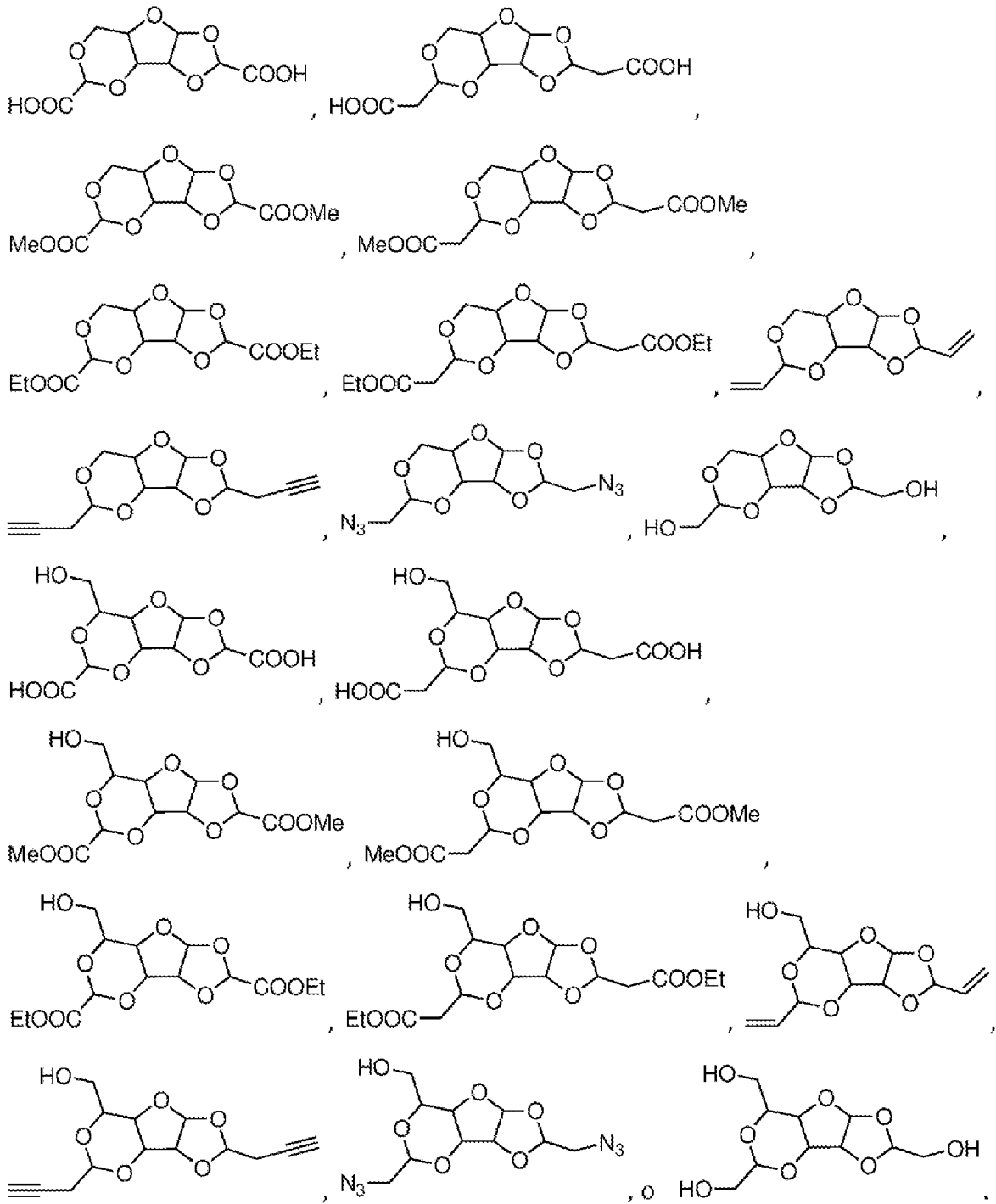




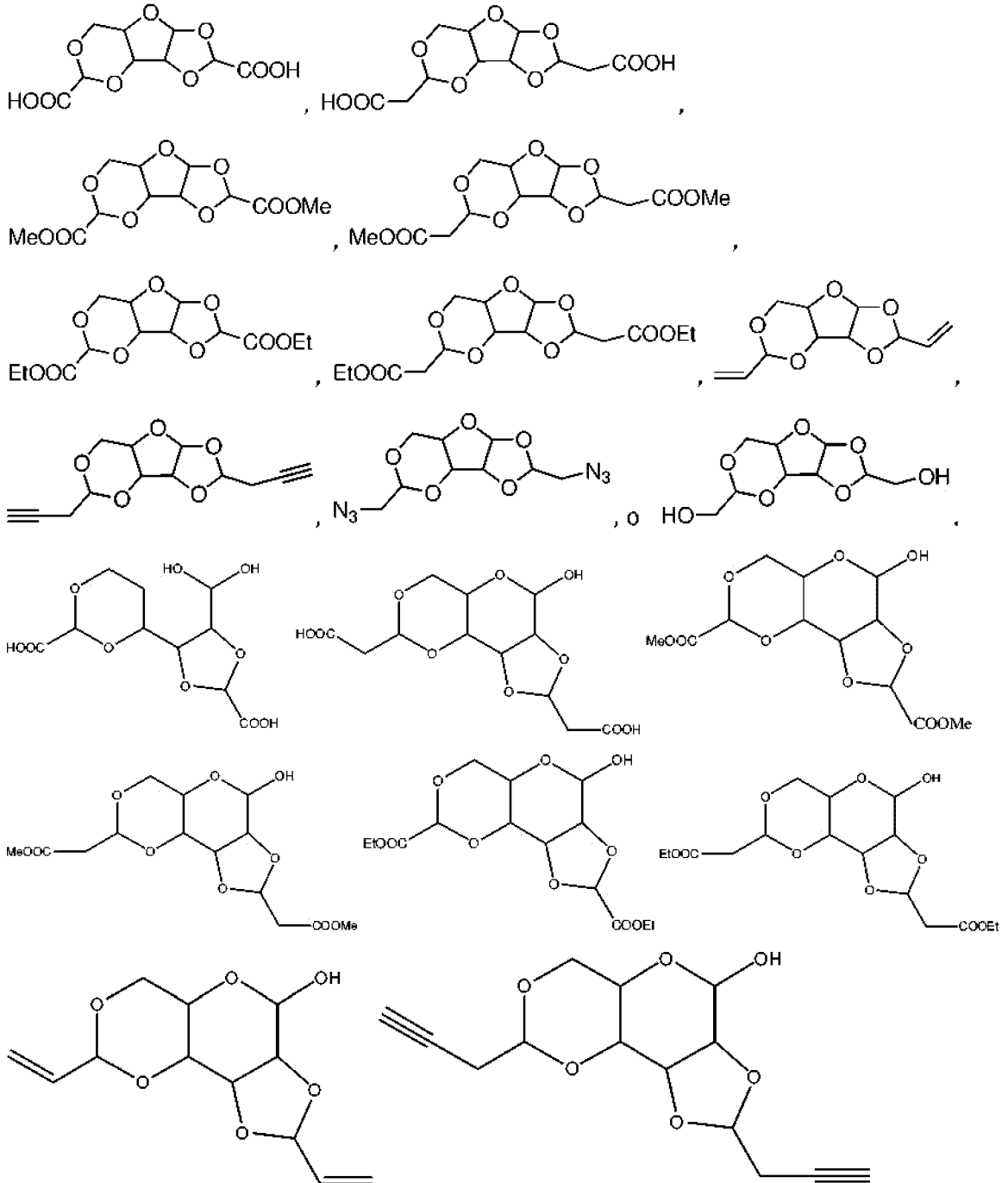


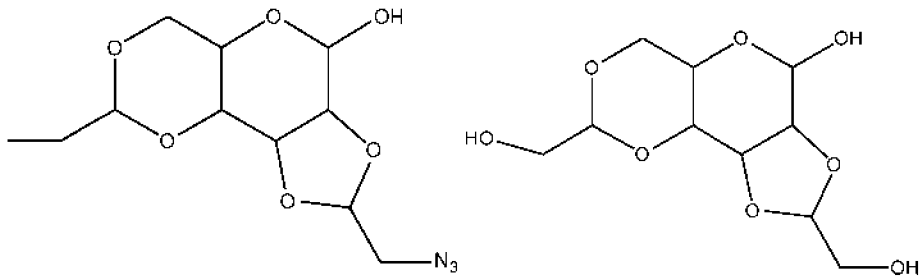


Más preferentemente, el compuesto según la invención tiene una de las siguientes estructuras:

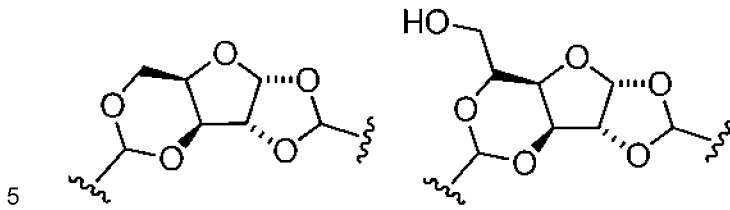


Aún más preferentemente, el compuesto según la invención tiene uno de las siguientes estructuras:





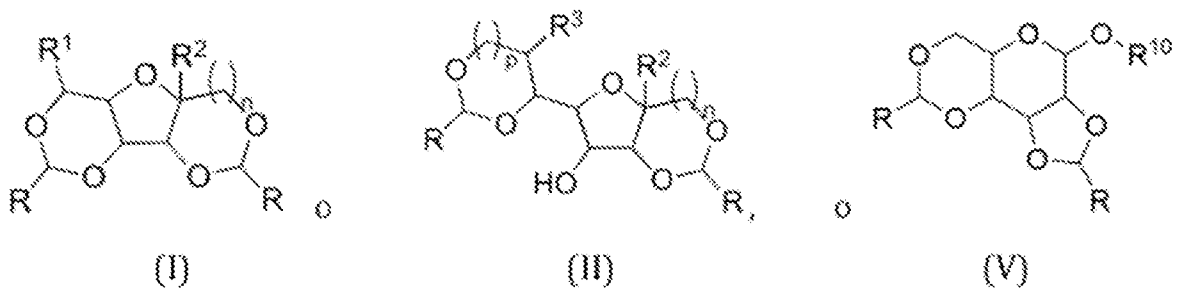
En las estructuras mostradas anteriormente, los sistemas de anillos tienen preferentemente la siguiente estereoquímica:



Procedimiento de preparación del compuesto

10 La invención también proporciona un procedimiento para la preparación del compuesto según la invención que tiene la estructura (I), (II) o (V). El procedimiento según la invención comprende proporcionar un carbohidrato y añadir un aldehído al carbohidrato. Si se emplea una mezcla de hidratos de carbono, puede obtenerse una mezcla de compuestos que tengan la estructura (I), (II) o (V), en particular una mezcla de compuestos según la invención que tengan la estructura (I), (II) o (V).

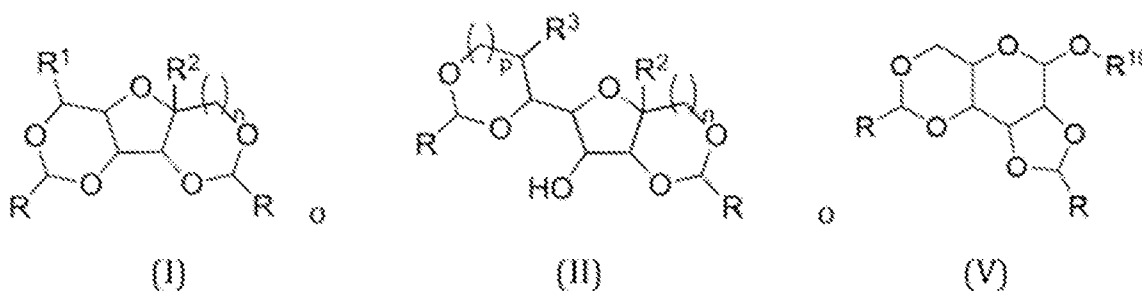
15 Así, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un compuesto según la invención o una composición que comprende al menos dos compuestos diferentes según la invención, que tienen una de las estructuras (I), (II) o (V),



donde

R, R¹, R², R³, R¹⁰, n, y p son como se definen en el presente documento, comprendiendo las etapas de

- a. proporcionar un hidrato de carbono o una composición que contenga lignocelulosa;
- b. adición de un aldehído que comprenda opcionalmente al menos un grupo funcional seleccionado del grupo formado por ácido carboxílico, amida carboxílica, éter, alquino, alqueno, aldehído, cloruro, hidroxilo, azida, éster de ácido carboxílico, aldehído, vinilo y amina al carbohidrato o a la composición que contiene lignocelulosa para obtener una mezcla;
- c. calentar la mezcla en condiciones ácidas; y
- d. separar, en particular aislar, el compuesto según la invención o la composición que comprenda al menos dos compuestos diferentes según la invención, que tengan una de las estructuras (I), (II) o (V)



donde R, R¹, R², R³, R¹⁰, n y p son como se definen en el presente documento.

En una realización preferente de la invención se han obtenido buenos resultados cuando el aldehído del paso b) se selecciona de un grupo que consiste en acetaldehído, propionaldehído, isobutiraldehído, ácido glioxílico, dialdehído, ciclopropanocarboxaldehído, isobutiraldehído, pivaldehído, tolualdehído y benzaldehído.

Pueden emplearse diferentes carbohidratos como carbohidratos en el procedimiento para la preparación del compuesto según la invención. El hidrato de carbono puede ser una aldosa o una cetosa. El hidrato de carbono puede ser una pentosa, una hexosa o una heptosa. Preferiblemente, el hidrato de carbono es una aldopentosa, una aldohexosa, una aldohexosa, una cetohexosa, una cetohexosa, una cetohexosa o una mezcla de ellas. Más preferentemente, el hidrato de carbono es una aldopentosa, una aldohexosa, una aldohexosa o una mezcla de las mismas, en particular una aldopentosa, una aldohexosa o una mezcla de las mismas.

Ventajosamente, el carbohidrato se selecciona del grupo que consiste en ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, aldosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, glucoheptosa, mannoheptosa, psicosa, fructosa, sorbosa, tagatosa, sedoheptulosa, mannoheptulosa, taloheptulosa, alloheptulosa, y mezclas de las mismas. Preferiblemente, el carbohidrato se selecciona del grupo que consiste en ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, alosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, glucoheptosa, mannoheptosa, o mezclas de los mismos, más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, alosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, o mezclas de los mismos. Lo más preferible es que el hidrato de carbono sea xilosa, glucosa o una mezcla de ambos.

En el procedimiento para la preparación del compuesto según la invención, puede emplearse una composición que contenga lignocelulosa.

La lignocelulosa se considera la materia prima (biomasa) más abundantemente disponible en la Tierra. La biomasa lignocelulósica puede clasificarse en biomasa virgen, biomasa residual y cultivos energéticos. La biomasa lignocelulósica virgen incluye todas las plantas terrestres naturales, como árboles, arbustos y hierba. Los residuos de biomasa lignocelulósica se producen como subproducto de bajo valor de diversos sectores industriales, tales como agricultura (rastraje de maíz, bagazo de caña de azúcar, paja, etc.) y silvicultura (descartes de aserraderos y papeleras).

La lignocelulosa comprende hemicelulosa, celulosa y lignina. Tanto la hemicelulosa como la celulosa pueden considerarse polímeros de hidratos de carbono. Los polímeros de carbohidratos contienen monómeros de azúcar de cinco y seis carbonos y están unidos a la lignina.

La lignina puede considerarse un polímero aromático. Dicho polímero aromático contiene subunidades de fenilpropano metoxilado, como subunidades de guayacil y siringil.

El xilano es un polisacárido que pertenece a las hemicelulosas, en el que la principal unidad monomérica del xilano es la D-xilosa. La celulosa puede considerarse un polisacárido, en el que la principal unidad monomérica es la D-glucosa, que está unida mediante enlaces p-1-4.

5 Preferiblemente, la composición que contiene lignocelulosa es biomasa, en particular, biomasa lignocelulósica, preferiblemente biomasa lignocelulósica virgen, por ejemplo madera. La biomasa lignocelulósica procede preferentemente de árboles, como abedules, hayas, álamos, cedros, abetos de Douglas, cipreses, abetos, enebros, kauri, alerces, pinos, abetos, secuoyas, píceas y tejos. La madera más preferente es la madera dura como el roble, el álamo, el arce, el eucalipto, el abedul y/o la playa como composición que contiene lignocelulosa.

10 La composición que contiene lignocelulosa también puede derivarse de cultivos energéticos. Los cultivos energéticos son cultivos con altos rendimientos de biomasa lignocelulósica. Además, los cultivos energéticos crecen rápidamente, por lo que la biomasa lignocelulósica ya está disponible en un corto periodo de tiempo, por ejemplo, al cabo de un par de meses. Algunos ejemplos de cultivos energéticos son el carrizo gigante, el gran tallo azul, el sebo chino, la camelina, la lenteja de agua, la nuez de purga, la millettia pinnata, el pasto varilla y la hierba elefante.

Según una realización, la composición que contiene lignocelulosa se deriva de mazorcas de maíz.

15 Se prefiere que la composición que contiene lignocelulosa sea sólida a una temperatura de 23°C. Preferiblemente, la composición que contiene lignocelulosa se seca al aire a temperaturas ≤ 60 °C. Por ejemplo, la composición que contiene lignocelulosa se seca al aire durante el almacenamiento para eliminar el exceso de agua. La composición que contiene lignocelulosa secada al aire comprende preferentemente menos del 50 % en peso, más preferentemente menos del 30 % en peso, y en particular de 0 a 10 % en peso de agua.

20 La composición que contiene lignocelulosa puede tener un contenido de lignina del 1 al 50 % en peso, preferiblemente del 10 al 30 % en peso, basado en el peso total de la composición que contiene lignocelulosa. La lignina se determina preferentemente como lignina de Klason.

25 Para la determinación de la lignina de Klason, se aplica la prueba de la lignina de Klason. En esta prueba, las partículas de madera (0,25 a 0,50 g) se cargan en un vaso de precipitados de 50 mL con la adición de 7,5 mL de una solución de ácido sulfúrico al 72 % en peso. La mezcla se deja a temperatura ambiente durante 2 horas y se agita con una varilla de vidrio cada 10 minutos. A continuación, la suspensión se transfiere a un matraz de fondo redondo y se añaden 290 mL de agua para alcanzar una concentración de ácido sulfúrico del 3 % en peso. El frasco de vidrio se cierra con el tapón de rosca y se esteriliza a 120°C durante 1 hora en autoclave. La solución resultante se filtra y el precipitado se lava con agua, se seca a 105°C y se pesa para determinar el contenido de lignina Klason.

30 El contenido de lignina Klason puede determinarse mediante la siguiente ecuación:

Contenido de lignina Klason [%] = $KL/LCC \times 100\%$, donde

KL es la cantidad de lignina Klason en g, LCC es la cantidad de composición que contiene lignocelulosa en g.

Pueden utilizarse diferentes aldehídos en el procedimiento para la preparación de un compuesto según la invención. Preferentemente, el aldehído tiene la fórmula R-CHO, en la que

35 R es como se define en el presente documento. Más preferiblemente, el aldehído tiene la fórmula CHO-(CH₂)_mCOOH; CHO-C₆H₄COOH, en la que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; CHO-C₆H₁₀COOH, en la que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; o CHO-(CH₂)_mCH(COOH)₂.

40 La composición que contiene lignocelulosa puede mezclarse con un disolvente, por ejemplo etéreo, como dioxano, 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano o γ -valerolactona, glima o diglima.

45 Para producir los monómeros, la mezcla que contiene el sustrato (azúcares o lignocelulosa) y el aldehído puede calentarse a varias temperaturas en el paso c. Ventajosamente, la mezcla se calienta entre 50 y 120 °C, preferiblemente entre 60 y 110 °C, más preferiblemente entre 60 y 100 °C, y lo más preferiblemente entre 60 y 85 °C. Se ha descubierto que a una temperatura inferior a 50 °C la reacción se produce muy lentamente. Se ha observado que a temperaturas inferiores a 50 °C, la reacción avanza muy lentamente. A todas las temperaturas, la reacción puede acelerarse por la presencia de un catalizador ácido. A temperaturas superiores a 120 °C, se observó que se formaban subproductos no deseados.

50 El calentamiento de la mezcla también puede realizarse a distintas presiones en función de la materia prima. Para los hidratos de carbono, el calentamiento se realiza ventajosamente a una presión inferior a 150 mbar. En particular, la reacción puede llevarse a cabo a una presión de 70 a 130 mbar, preferiblemente de 80 a 120 mbar, más preferiblemente de 90 a 110 mbar. Se ha comprobado que la reacción es más rápida a presiones reducidas.

Para los hidratos de carbono, se obtienen muy buenos resultados, cuando la mezcla se calienta a 50 a 120 °C, preferentemente a 60 a 110 °C, más preferentemente a 60 a 100 °C, más preferentemente a 60 a 85 °C y a una

presión de 70 a 130 mbar, preferentemente a 80 a 120 mbar, más preferentemente a 90 a 110 mbar. En estas condiciones, el agua producida en el curso de la reacción puede eliminarse de la reacción, lo que ayuda a obtener altos rendimientos de los productos deseados y también ayuda a acelerar la reacción.

5 Según una realización, para la biomasa, los pasos a. a c. se llevan a cabo ventajosamente en un disolvente que es preferentemente un disolvente aprótico polar, y aún más preferentemente etéreo, más preferentemente dioxano, γ -valerolactona, 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano, o tetrahidrofurano. Según esta realización, los pasos a. a c. se llevan a cabo preferiblemente de 0,5 a 72 horas, más preferiblemente de 1 a 24 horas, y más preferiblemente de 2 a 4 horas. Según esta realización, las etapas a. a c. se realizan ventajosamente a temperaturas de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 110 °C, más preferentemente de 60 a 100 °C, y lo más preferentemente de 60 a 85 °C. A 10 continuación, la celulosa se elimina preferentemente por filtración de la mezcla de reacción. A continuación, el disolvente se elimina preferentemente por evaporación a presión reducida, por ejemplo de 1 mbar a 150 mbar, de la mezcla de reacción. A continuación, la lignina se elimina preferentemente por precipitación en un disolvente, seguida de filtración de la mezcla de precipitación para obtener una solución filtrada. A continuación, se concentra preferentemente la solución filtrada resultante y se añade un ácido, tras lo cual se calienta y se reduce la presión como se ha descrito anteriormente para los hidratos de carbono. 15

Las condiciones ácidas de la mezcla pueden lograrse por diversos medios. Ventajosamente, se añade un ácido a la mezcla. Para ello se pueden utilizar diferentes ácidos. Ejemplos de ácidos adecuados son el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido yodhídrico, el ácido perclórico, el ácido fosfórico, el ácido nítrico, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido trifluoroacético, el ácido metanosulfónico y el ácido toluenosulfónico. Los ácidos se 20 utilizan preferentemente a una concentración de 0,1 a 1 M, más preferentemente de 0,2 a 0,6 M. Preferentemente, se añade ácido sulfúrico a la mezcla. Un aldehído ácido como, pero no limitado al ácido glioxílico puede autocatalizar la reacción.

El procedimiento para la preparación del compuesto según la invención puede comprender etapas adicionales. Ventajosamente, el procedimiento según la invención comprende la etapa de añadir un alcohol. En particular, puede 25 añadirse un alcohol si el aldehído comprende un grupo ácido carboxílico, más concretamente si el aldehído tiene la fórmula $\text{CHO}-(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$; $\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, en la que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo; $\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$, en la que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo; o $\text{CHO}-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{COOH})_2$, donde m es un número entero de 0 a 10, preferentemente de 0 a 4. El alcohol se añade preferentemente después de calentar la mezcla en condiciones ácidas.

30 Preferiblemente, el alcohol es un C_1-C_4 -alquilalcohol, más preferiblemente metanol.

Ventajosamente, el aldehído tiene la fórmula $\text{CHO}-(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$; $\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, en la que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo; $\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$, en la que el anillo alifático está 35 opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo; o $\text{CHO}-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{COOH})_2$, en donde m es un número entero de 0 a 10, preferentemente de 0 a 4, y en donde el procedimiento comprende el paso adicional de añadir un C_1-C_4 -alquilalcohol, preferentemente metanol, después del paso c. y antes de la etapa d.

El alcohol como el C_1-C_4 -alquilalcohol, preferentemente metanol, puede añadirse a la mezcla en una proporción de 1:1 volumen de alcohol a masa de mezcla de reacción a 20:1 volumen de alcohol a masa de mezcla de reacción, preferentemente 5:1 volumen de alcohol a masa de mezcla de reacción a 15:1 volumen de alcohol a masa de mezcla de reacción, más preferentemente 10:1 volumen de alcohol a masa de mezcla de reacción.

40 La mezcla que contiene el C_1-C_4 -alquilalcohol, preferentemente metanol, puede calentarse a continuación, preferentemente hasta la temperatura de ebullición de la mezcla. El calentamiento puede continuar de 1 a 10 horas, preferentemente de 2 a 5 horas, más preferentemente de 2 a 4 horas.

La etapa d. puede comprender una etapa de neutralización. La neutralización se realiza preferentemente utilizando una base débil. Ejemplos de bases débiles adecuadas son los bicarbonatos, como el bicarbonato sódico o el 45 bicarbonato potásico, preferentemente como soluciones acuosas.

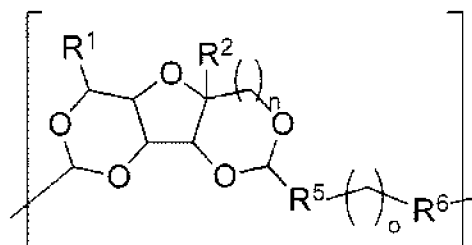
La separación, en particular el aislamiento, del compuesto según la invención o de la composición que comprende al menos dos compuestos diferentes según la invención puede comprender varias etapas. La separación puede comprender la disolución del compuesto o los compuestos según la invención con un disolvente orgánico. La separación también puede comprender una o más etapas de filtración y/o secado, preferentemente antes de disolver 50 el compuesto o los compuestos según la invención en un disolvente orgánico. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son éter dietílico, tetrahidrofurano, acetato de etilo, glima, diglima, diclorometano, cloroformo y tetraclorometano, en particular éter dietílico, tetrahidrofurano, acetato de etilo y diclorometano, más particularmente acetato de etilo o diclorometano. La separación también puede comprender una o más etapas de lavado, por ejemplo con soluciones acuosas como la solución acuosa de bicarbonato sódico y/o la solución acuosa de cloruro sódico. La separación también puede incluir una etapa de purificación, por ejemplo la destilación. La destilación se realiza preferentemente como último paso de la purificación. Alternativamente, la cristalización puede llevarse a cabo como 55 paso final de purificación antes de la polimerización. Por ejemplo, para la cristalización del dimetilglioxilato pueden utilizarse xilosa, ciclopentilmetiléter, tolueno o alcoholes. Llevando a cabo una cristalización a temperatura controlada

es incluso posible obtener la resolución quiral de los isómeros.

El polímero según la invención

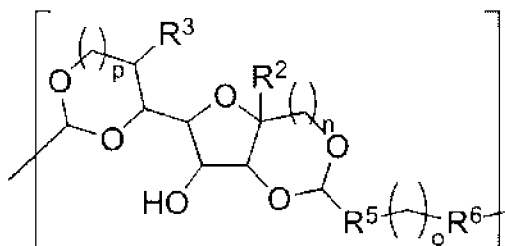
Los compuestos según la invención pueden utilizarse para la preparación de polímeros. Por ejemplo, los compuestos según la invención pueden utilizarse como monómeros para la preparación de poliésteres o poliamidas.

5 En consecuencia, la invención también prevé un polímero que comprende como unidad de repetición



[III]

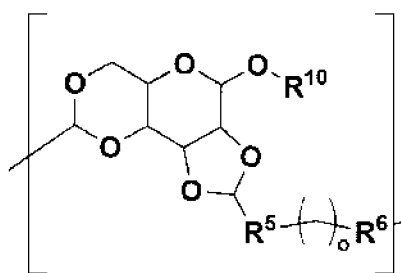
y/o



[IV]

y/o

10



[VI]

donde

R¹, R², R³, R¹⁰, n y p son como se definen en el presente documento; y

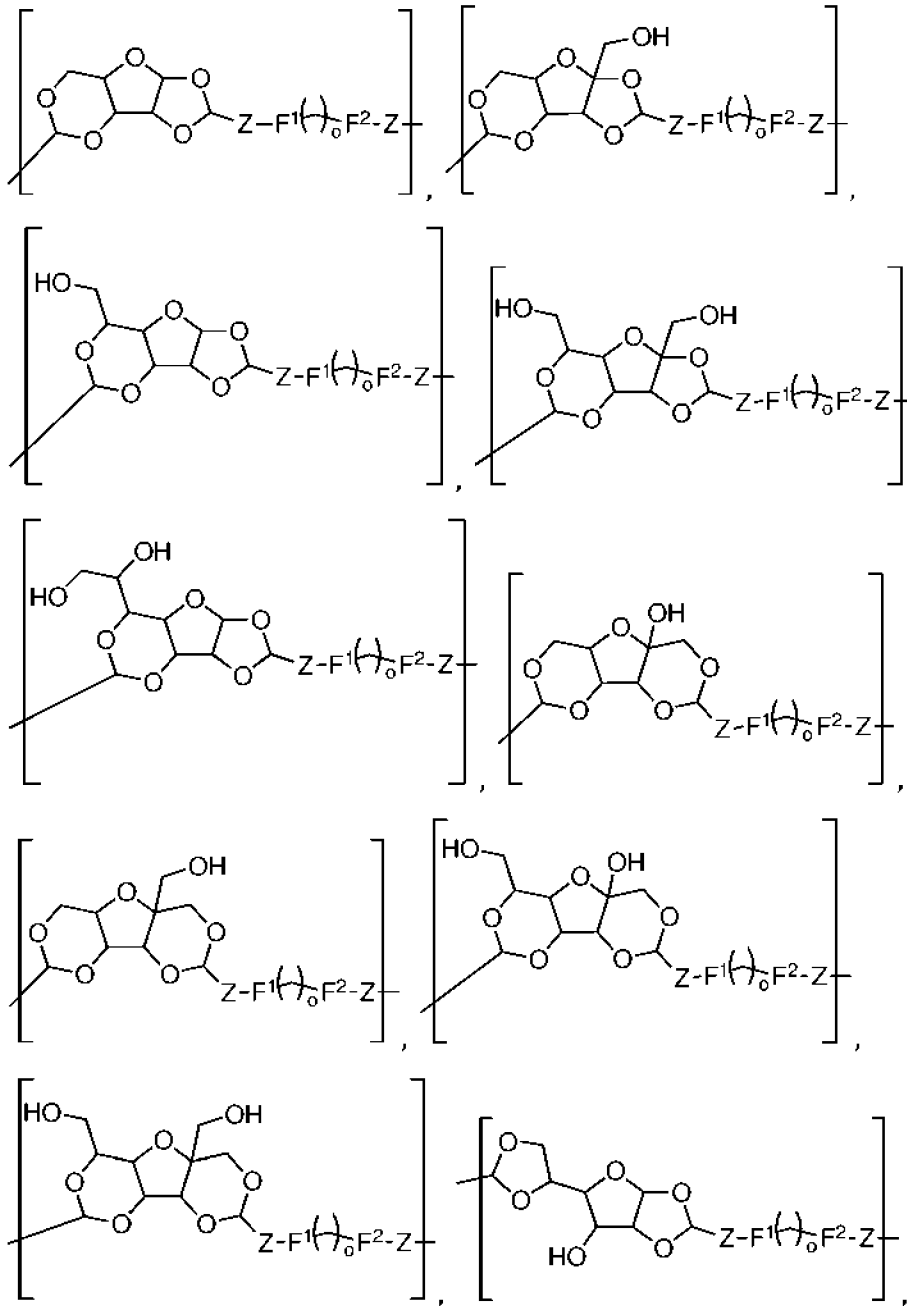
15 R⁵ es -Z-F¹- y R⁶ es -F²-Z-, donde Z es una fracción hidrocarbonada con 0 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituida con 1 a 4 grupos Ci-C4-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y en el que F¹ es -C(=O)O-, -OC(=O)-, -C(=O)NR⁸-, -R⁸NC(=O)-, o un enlace covalente, y F² es -OC(=O)-, -C(=O)O-, -R⁸NC(=O)-, -C(=O)NR⁸-, o un enlace covalente;

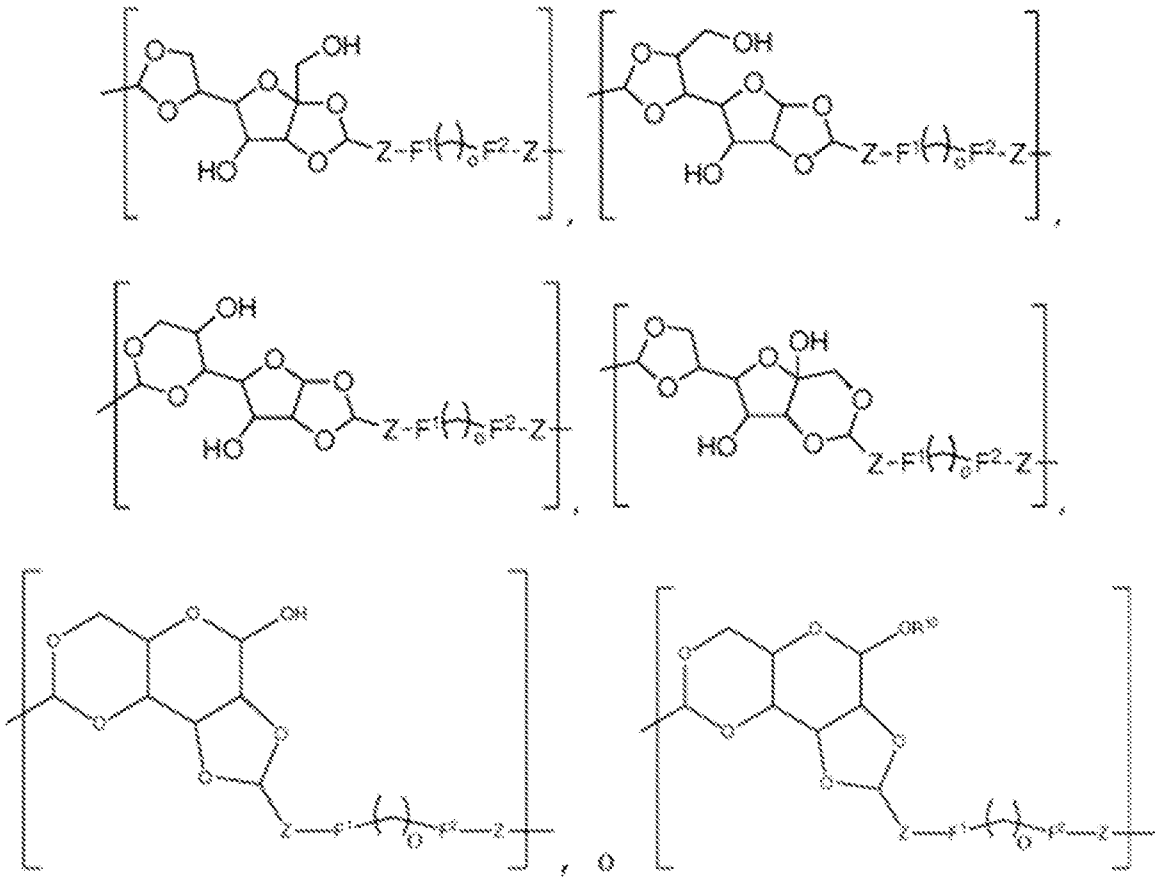
donde R⁸ es H o un grupo Ci-C4-alquilo; y

20 o es un número entero comprendido entre 2 y 10, en particular entre 2 y 4.

Los residuos R¹, R², y R³ difieren en función del tipo de carbohidrato a partir del cual se han obtenido los monómeros utilizados en la preparación del polímero según la invención. Si los monómeros se han obtenido a partir de aldosas, R¹ puede ser -H, -CH₂OH o -CH(OH)CH₂OH, R² puede ser -H, y R³ puede ser -H, -OH, o -CH₂OH. Si los monómeros se han obtenido a partir de cetosas, R¹ puede ser -H o -CH₂OH, R² puede ser -OH o -CH₂OH, y R³ puede ser -H.

En consecuencia, el polímero según la invención comprende preferentemente como unidad de repetición al menos una de las siguientes estructuras:





donde Z es una fracción de hidrocarburo con 0 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituida con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y donde F¹ es -C(=O)O-, -OC(=O)-, -C(=O)NR⁸-, -R⁸NC(=O)-, o un enlace covalente, y F² es -OC(=O)-, -C(=O)O-, -R⁸NC(=O)-, -C(=O)NR⁸-, o un enlace covalente;

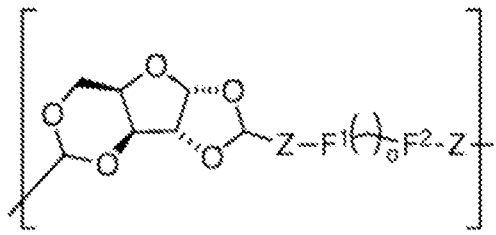
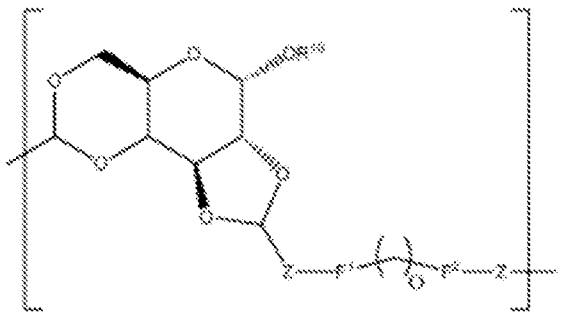
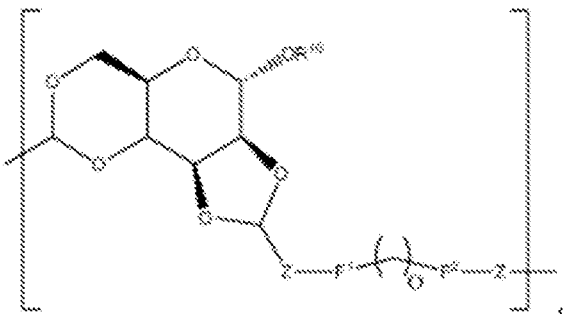
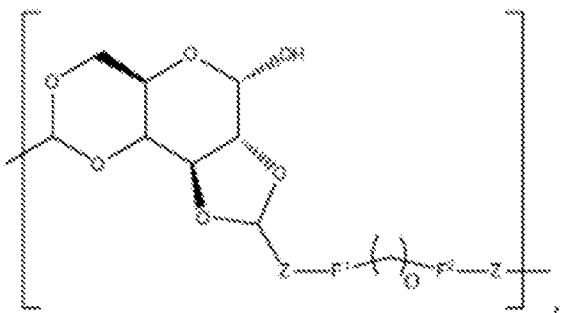
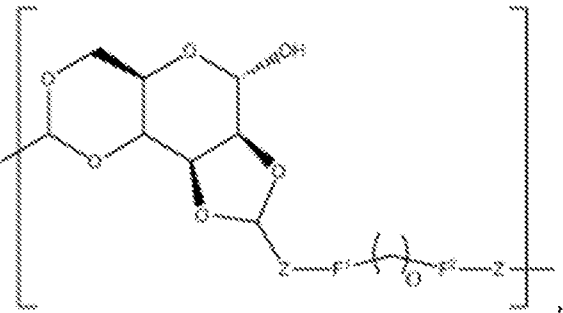
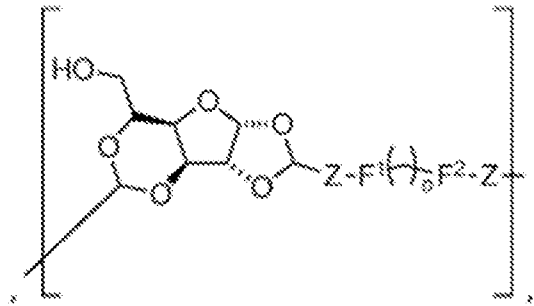
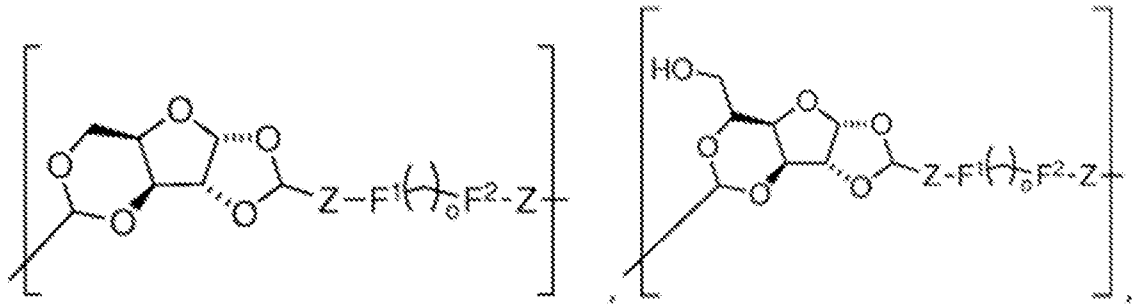
5 donde R⁸ es H o un grupo C₁-C₄-alquilo;

R¹⁰ es hidrógeno o una fracción hidrocarbonada con 1 a 20 átomos de carbono, en la que cada

el átomo de hidrógeno de la fracción hidrocarbonada puede estar opcionalmente sustituido por un grupo C₁-C₄-alquilo o un átomo de halógeno; y

o es un número entero comprendido entre 2 y 10, en particular entre 2 y 4.

10 Más preferentemente, el polímero según la invención comprende como unidad de repetición al menos una de las siguientes estructuras:



o en particular

5 en las que Z es una fracción hidrocarbonada con 0 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituida con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y en la que F¹ es -C(=O)O-, -OC(=O)-, -C(=O)NR⁸-, -R⁸NC(=O)-, o un enlace covalente, y F² es -OC(=O)-, -C(=O)O-R⁸NC(=O)-, -C(=O)NR⁸-, o un enlace covalente;

donde R⁸ es H o un grupo C₁-C₄-alquilo;

R¹⁰ es hidrógeno o una fracción de hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono, en la que cada átomo de hidrógeno de la fracción hidrocarbonada puede estar opcionalmente sustituido por un grupo C₁-C₄-alquilo o un átomo de

halógeno;

y

o es un número entero comprendido entre 2 y 10, en particular entre 2 y 4.

5 Z también puede ser una fracción de alquileo de 0 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 0 a 4 átomos de carbono. Además, Z también puede ser un sistema de anillos aromáticos con 5 a 10, preferiblemente 6, átomos de carbono. Además, Z puede ser un sistema de anillos alifáticos cíclicos con 5 a 10, preferiblemente 6, átomos de carbono.

10 Z es preferentemente $-(CH_2)_m-$, donde m es un número entero de 0 a 10, en particular de 0 a 4; $-C_6H_4-$, donde el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o $-C_6H_{10}-$, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo. F es preferentemente $-COOH$, $-COOR^4$, $-C_2H_3$, donde R^4 es un grupo C_1-C_4 -alquilo.

Preferentemente, R^2 es -H. Más preferentemente, R^2 es H, R^1 es H o CH_2OH , y R^3 es-H.

En las estructuras (III) y (IV), n es preferentemente 0. Este es particularmente el caso cuando las estructuras (III) o (IV) se han obtenido a partir de aldosas.

15 Como se ha descrito, en las estructuras (I), (II) y (V), R es -Z-F, donde Z es una fracción hidrocarbonada con 0 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituida con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y F es -COOH, $-CH(COOH)_2$, $-COOR^4$, $-CHO$, $-CH(CHO)_2$, $-C_2H_3$, $-NH_2$, $-NHR^7$, $-OH$, $-CH(CH_2OH)_2$, siendo R^4 un grupo alquilo C_1-C_4 ; y R^7 es un grupo C_1-C_4 -alquilo.

20 Según una realización de la invención, en las estructuras (III), (IV) y (VI), R^5 es preferentemente $-(CH_2)_mC(=O)O-$ y R^6 es $-OC(=O)(CH_2)_{m-}$; o bien

R^5 es $-C_6H_4C(=O)O-$ y R^6 es $-OC(=O)C_6H_4-$, donde el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o bien

R^5 es $-C_6H_{10}C(=O)O-$ y R^6 es $-OC(=O)C_6H_{10}-$, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo; o bien

25 R^5 es $-(CH_2)_mOC(=O)-$ y R^6 es $-C(=O)O(CH_2)_{m-}$; o bien

R^5 es $-C_6H_4OC(=O)-$ y R^6 es $-C(=O)OC_6H_4-$, donde el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o bien

R^5 es $-C_6H_{10}OC(=O)-$ y R^6 es $-C(=O)OC_6H_{10}-$, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo; o bien

30 R^5 es $-(CH_2)_mC(=O)NR^8-$ y R^6 es $-R^8NC(=O)(CH_2)_{m-}$; o bien

R^5 es $-C_6H_4C(=O)NR^8-$ y R^6 es $-R^8NC(=O)C_6H_4-$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o bien

R^5 es $-C_6H_{10}C(=O)NR^8-$ y R^6 es $-R^8NC(=O)C_6H_{10}-$, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo; o bien

35 R^5 es $-(CH_2)_mR^8NC(=O)-$ y R^6 es $-C(=O)NR^8(CH_2)_{m-}$; o bien

R^5 es $-C_6H_4R^8NC(=O)-$ y R^6 es $-C(=O)NR^8C_6H_4-$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o bien

R^5 es $-C_6H_{10}R^8NC(=O)-$ y R^6 es $-C(=O)NR^8C_6H_{10}-$, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo;

40 donde R^8 es H o un grupo C_1-C_4 -alquilo; y

m es un número entero comprendido entre 0 y 10, en particular entre 0 y 4.

Más preferentemente, en las estructuras (III), (IV) y (VI), R^5 es preferentemente $-(CH_2)_mC(=O)O-$ y R^6 es $-OC(=O)(CH_2)_{m-}$; o bien

45 R^5 es $-C_6H_4C(=O)O-$ y R^6 es $-OC(=O)C_6H_4-$, donde el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o bien

R^5 es $-C_6H_{10}C(=O)O-$ y R^6 es $-OC(=O)C_6H_{10}-$, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos

C₁-C₄-alquilo; o bien

R⁵ es -(CH₂)_mOC(=O)- y R⁶ es -C(=O)O(CH₂)_m-; o bien

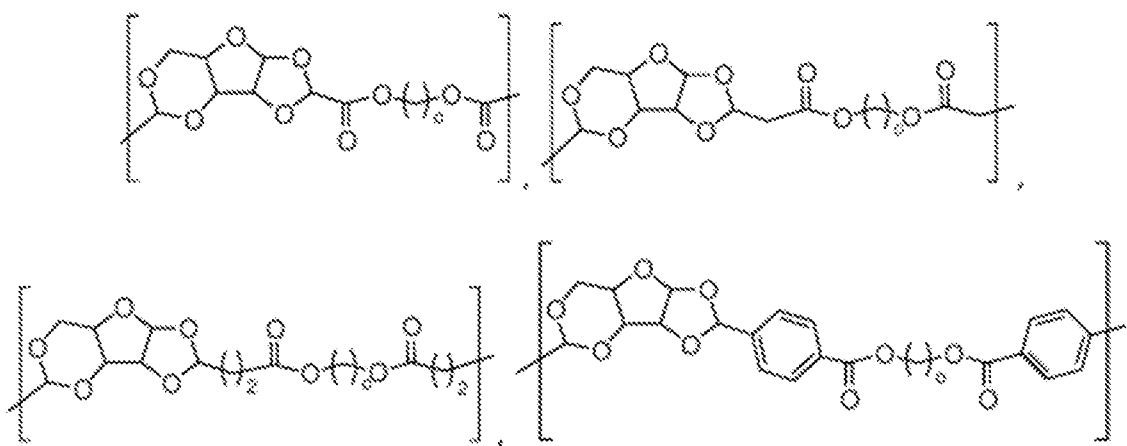
R⁵ es -C₆H₄OC(=O)- y R⁶ es -C(=O)OC₆H₄-, donde el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o bien

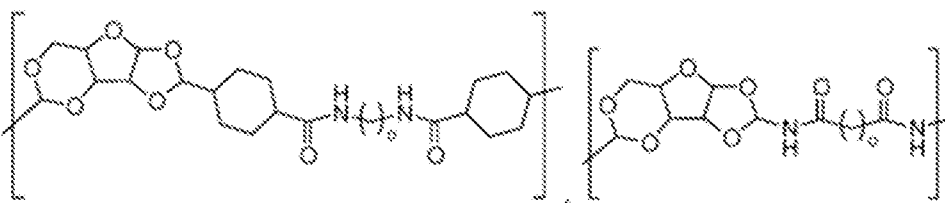
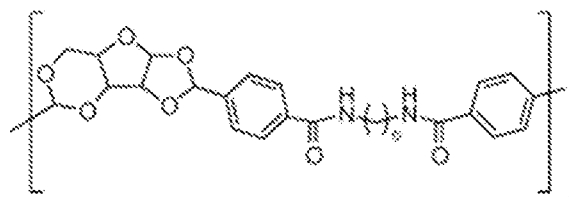
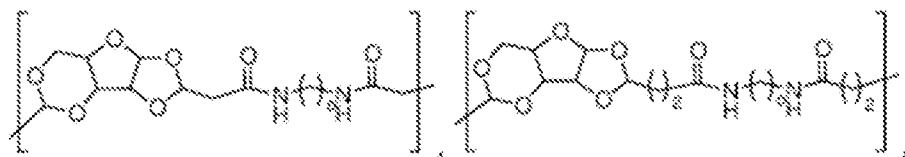
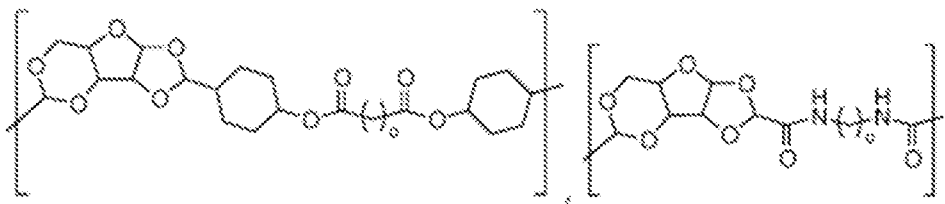
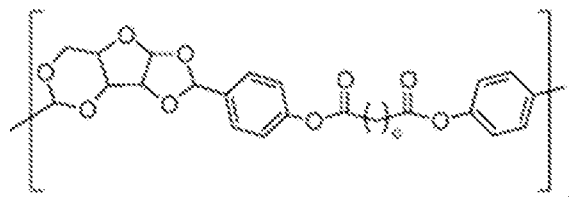
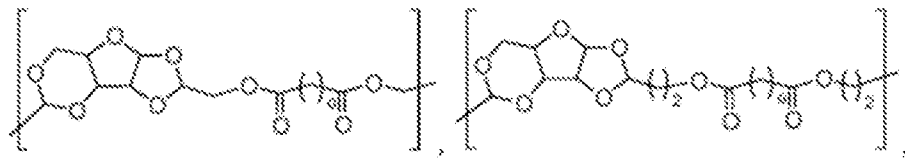
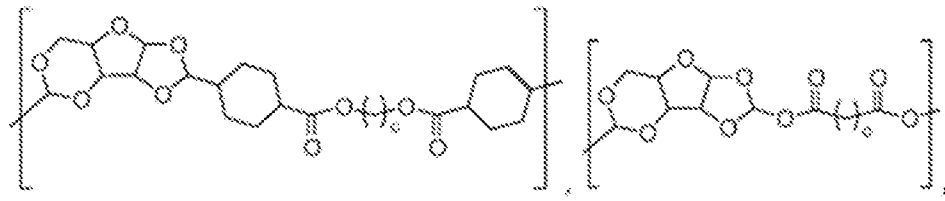
5 R⁵ es -C₆H₁₀OC(=O)- y R⁶ es -C(=O)OC₆H₁₀-, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo;

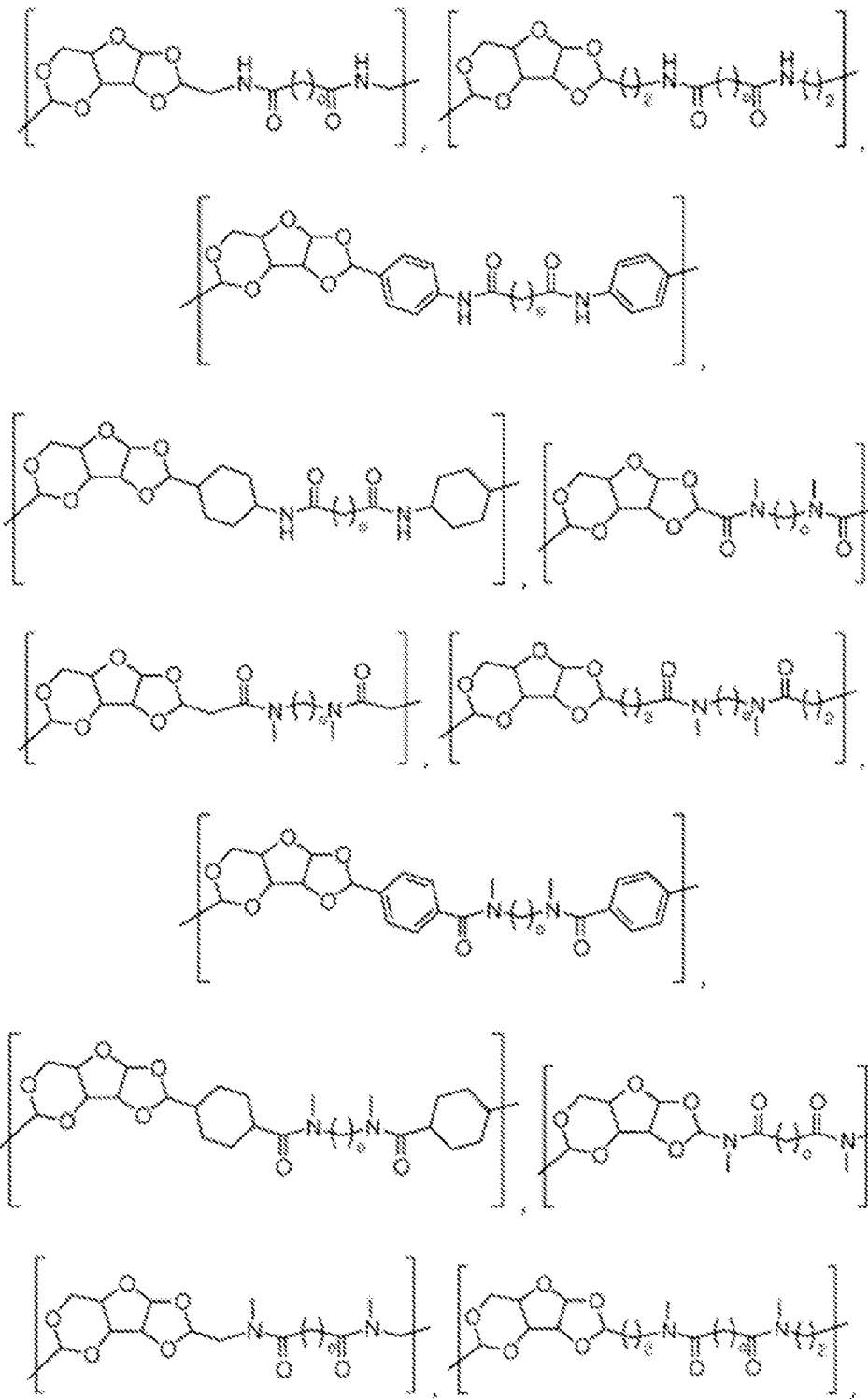
donde m es un número entero de 0 a 10, en particular de 0 a 4.

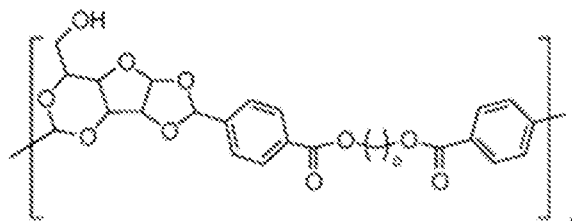
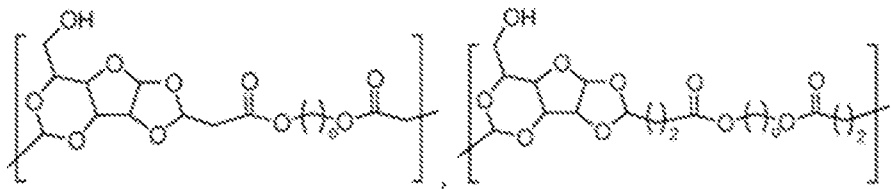
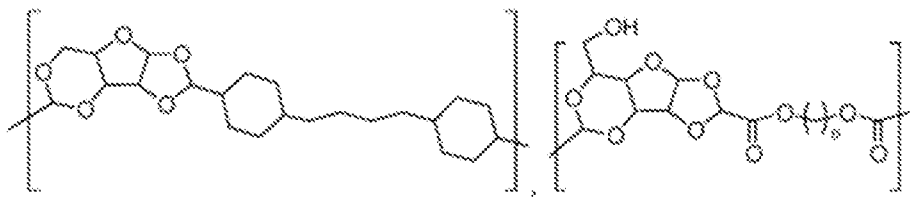
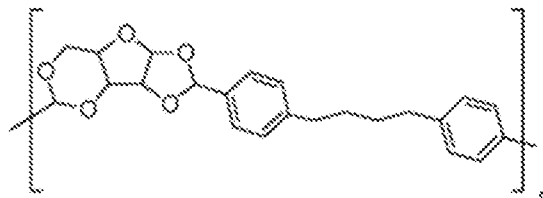
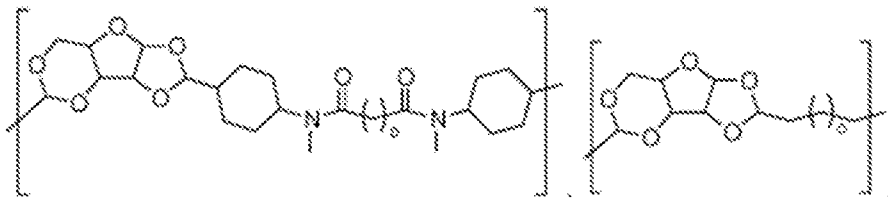
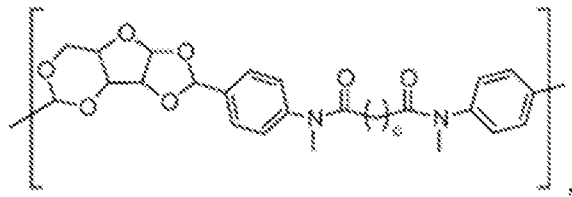
Así, preferentemente, el polímero según la invención comprende como unidad de repetición al menos una de las siguientes estructuras:

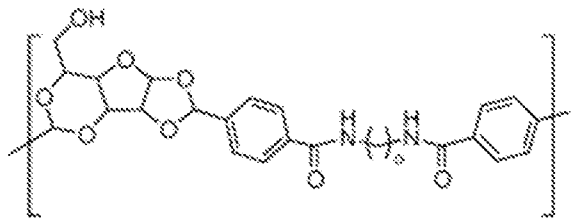
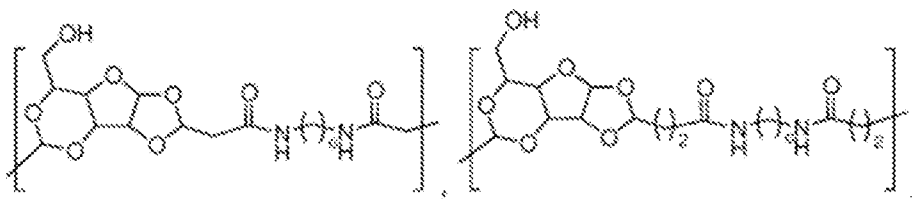
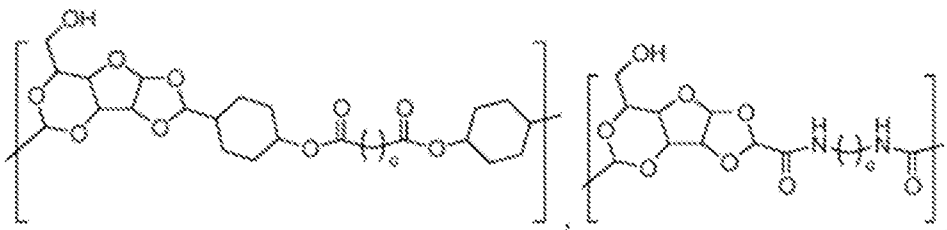
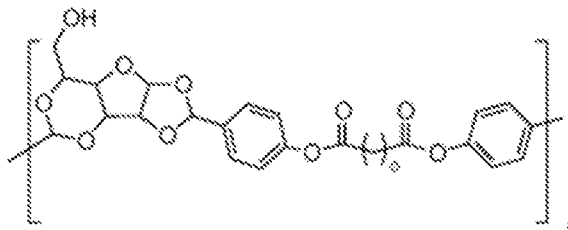
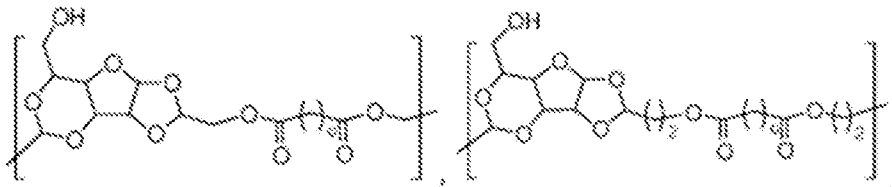
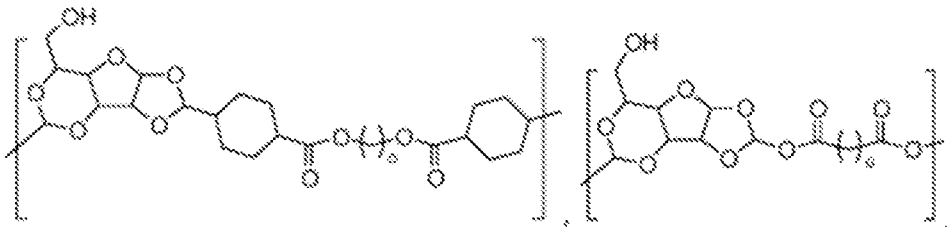
10

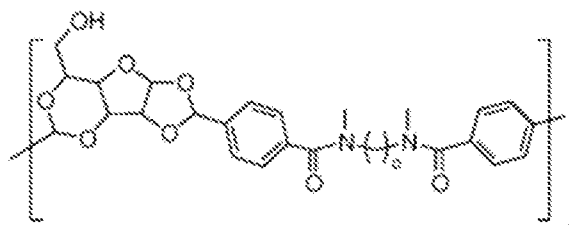
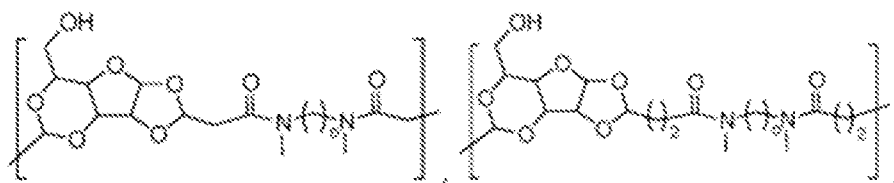
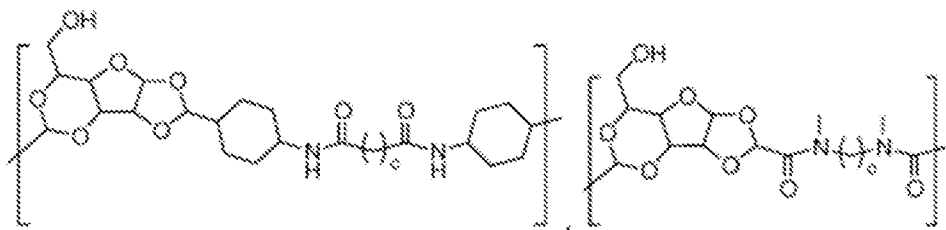
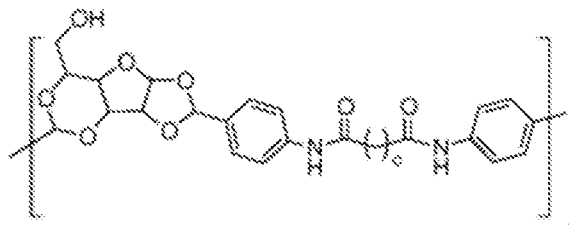
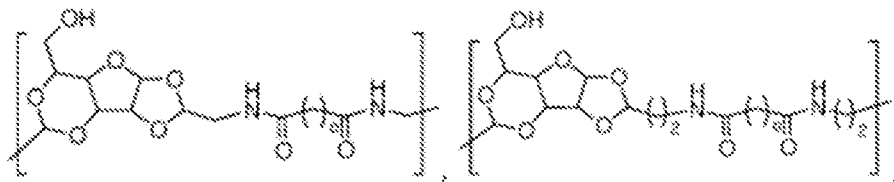
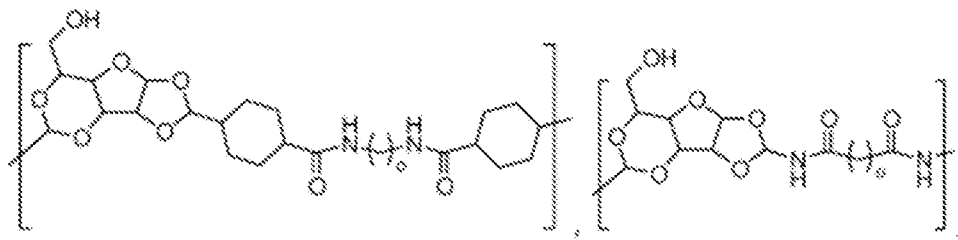


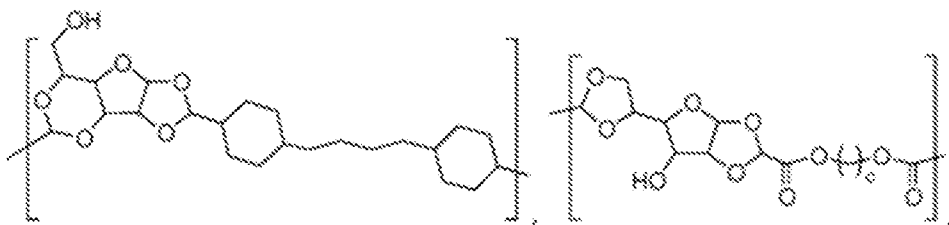
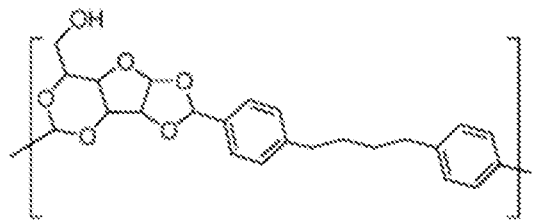
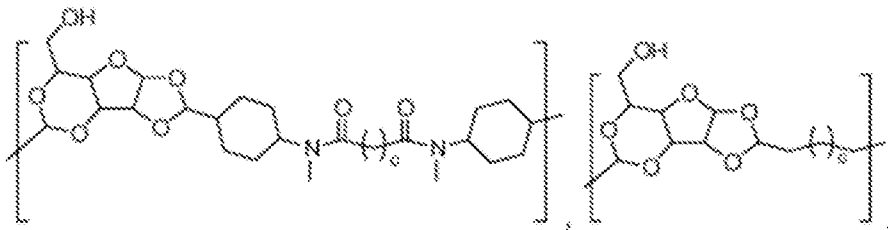
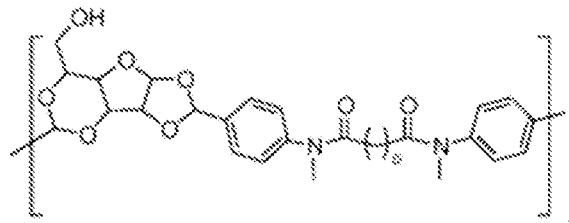
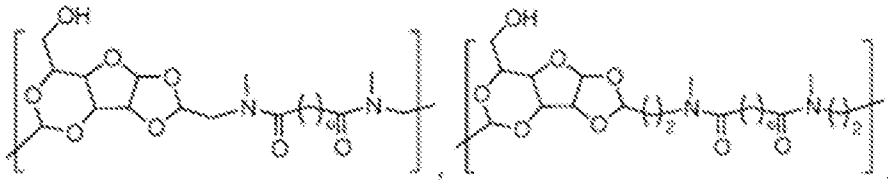
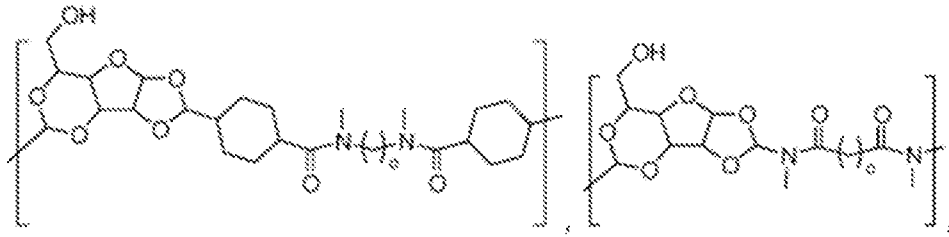


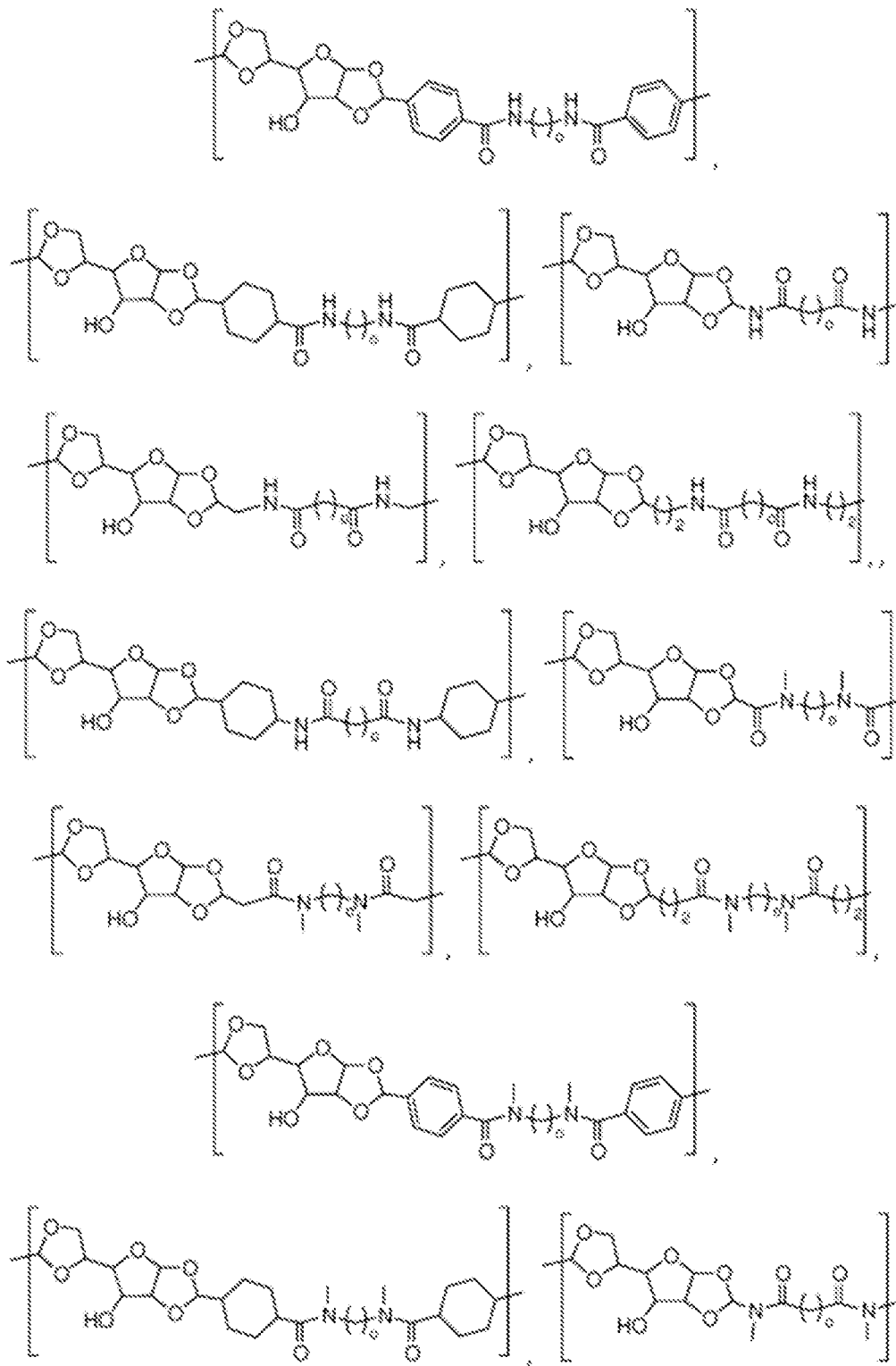


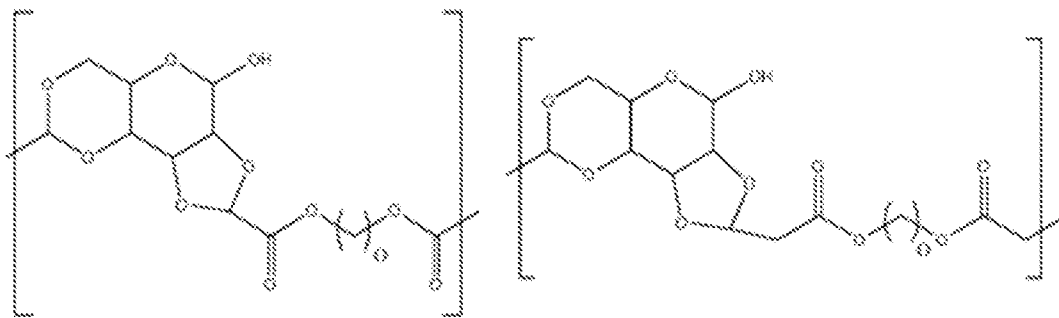
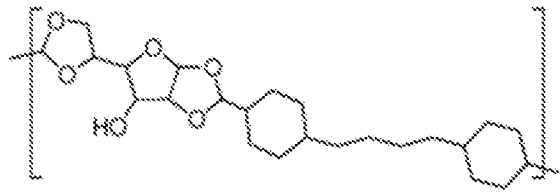
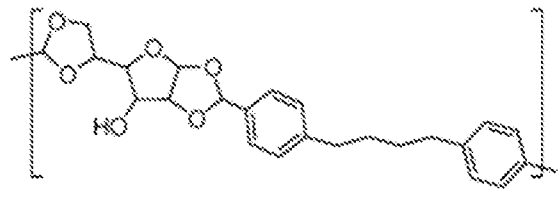
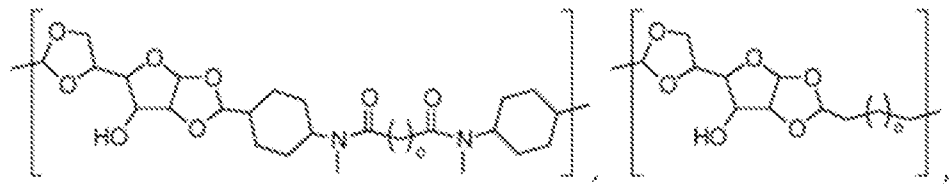
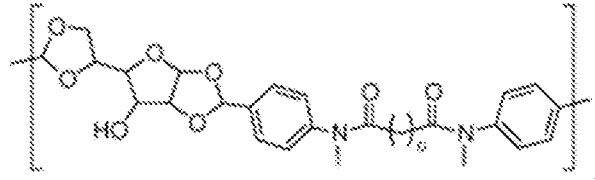
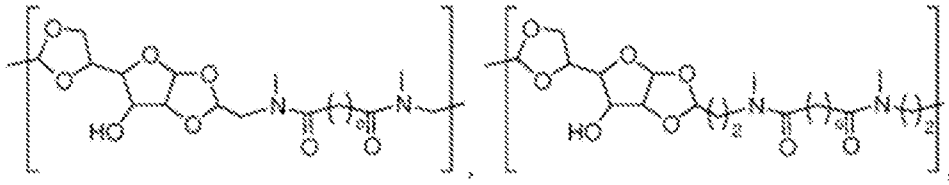


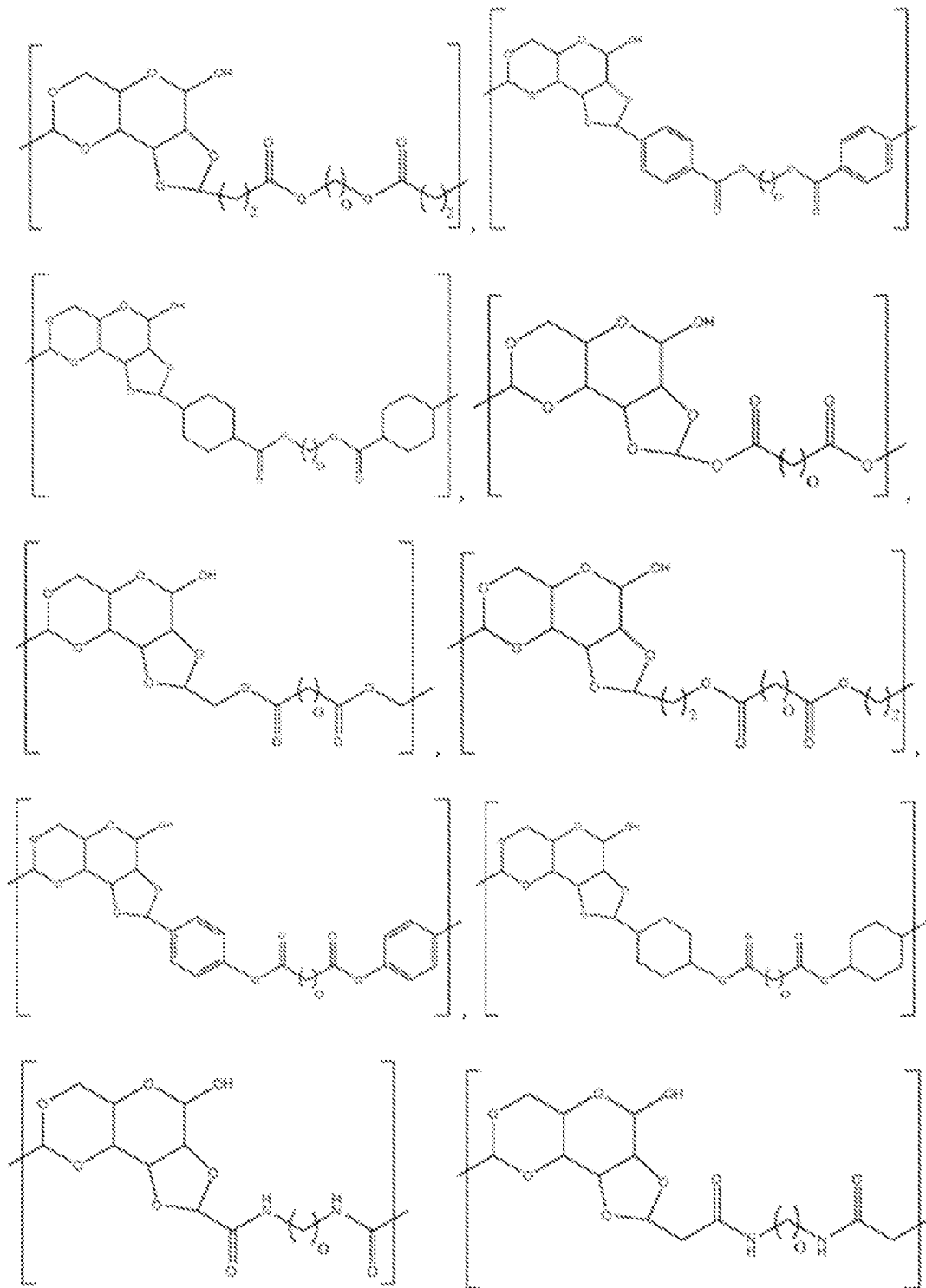


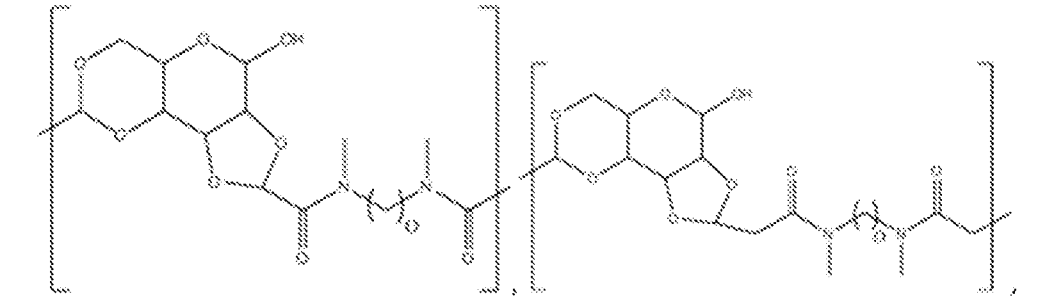
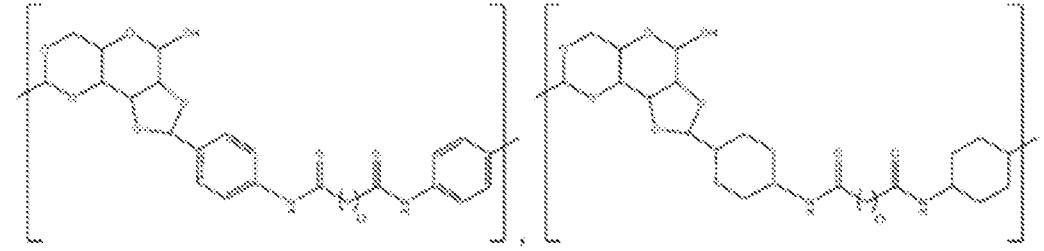
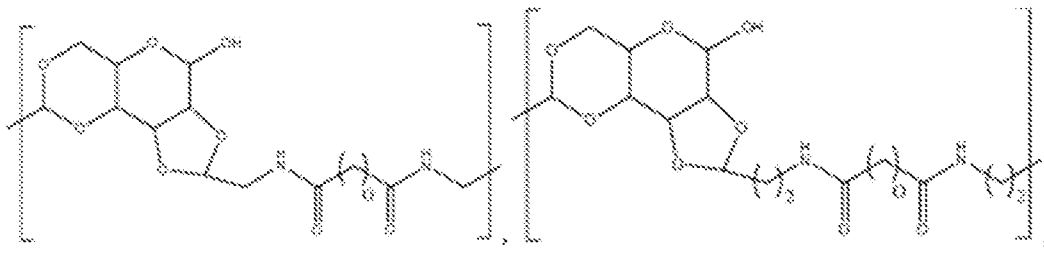
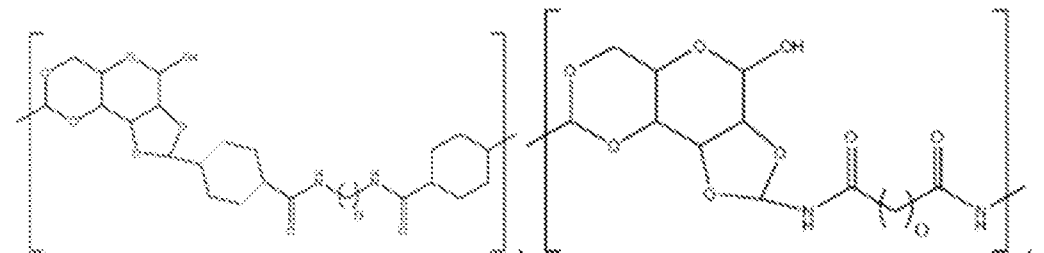
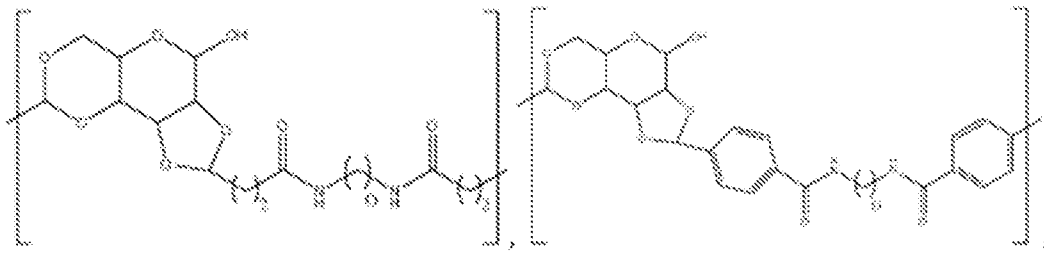


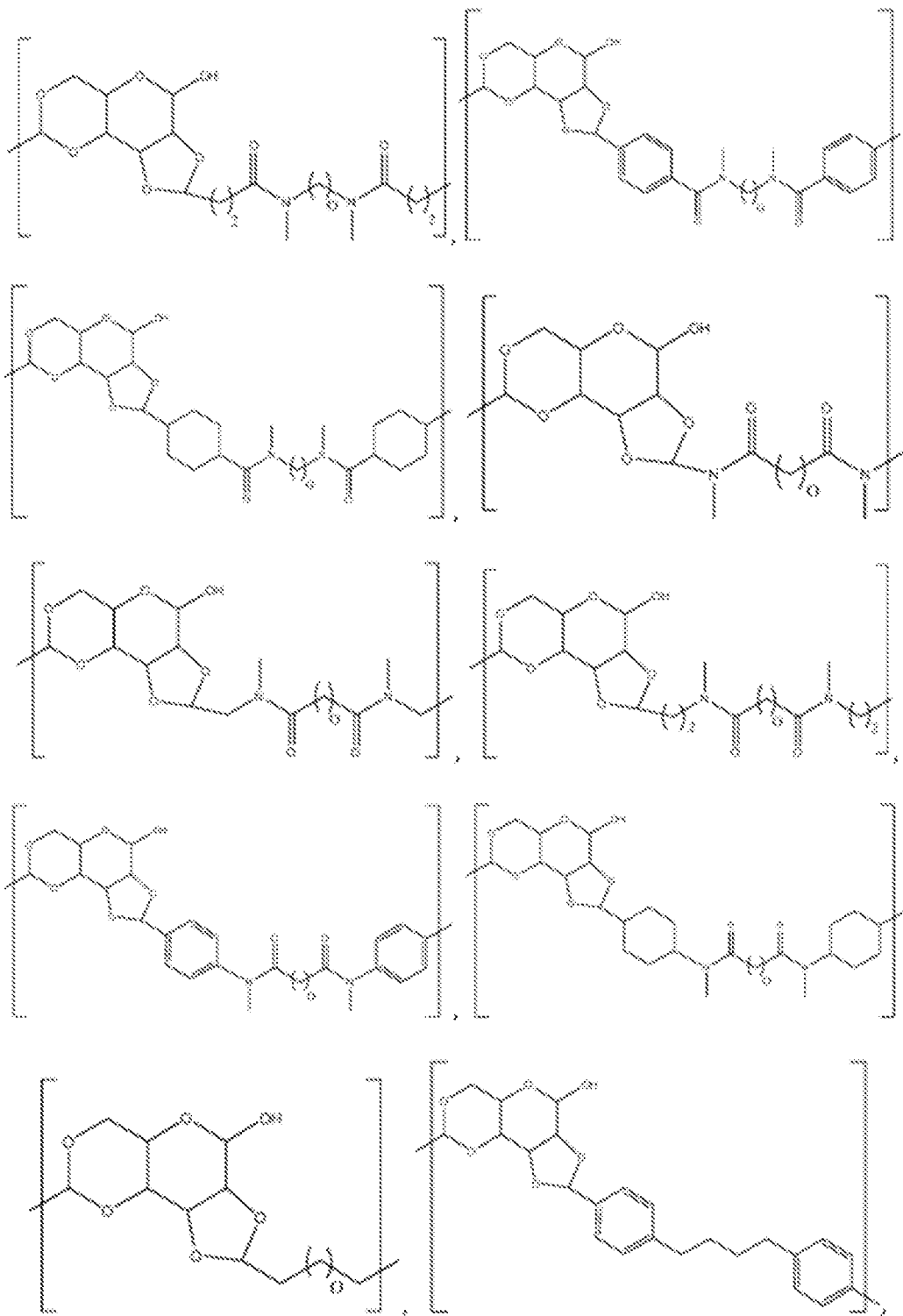


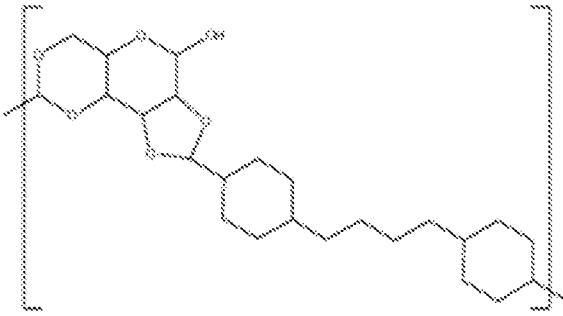












donde o es un número entero de 2 a 10, en particular de 2 a 4.

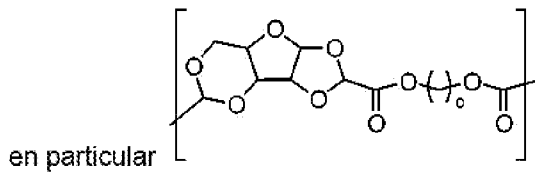
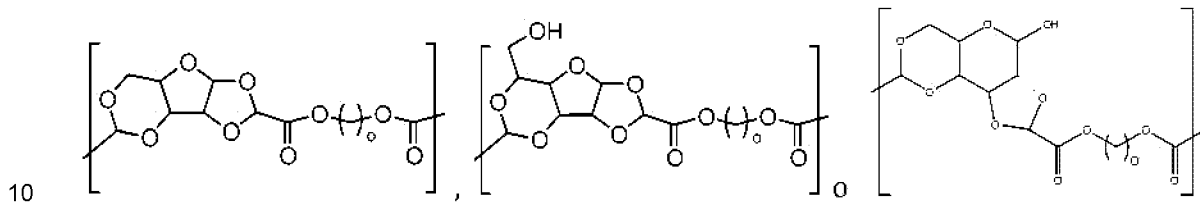
5 Preferiblemente, el polímero según la invención comprende la unidad de repetición con la estructura (III), en la que n es 0 y R^2 es $-H$ y R^1 es H o CH_2OH , en particular R^1 es H , y m es 0.

Según una realización de la invención, el polímero no comprende la unidad de repetición con la estructura (IV).

Se han obtenido muy buenos resultados, cuando en las estructuras (III), (IV) y (VI), R^5 es

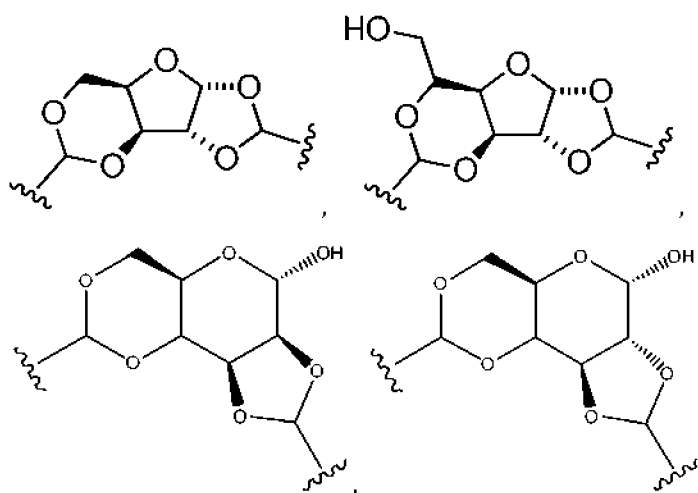
$-C(=O)O-$ y R^6 es $-OC(=O)-$ y o es 2.

Más preferentemente, el polímero según la invención comprende como unidad de repetición



donde o es 2; y no comprende la unidad de repetición con la estructura (IV).

15 En las estructuras mostradas anteriormente, los sistemas de anillos tienen preferentemente la siguiente estereoquímica:



5 Se descubrió que los polímeros que comprenden las unidades de repetición mencionadas, en particular la unidad de repetición derivada de la xilosa, muestran buenas propiedades térmicas y/o mecánicas. Además, estos polímeros pueden prepararse fácilmente a partir de recursos baratos y abundantes en un proceso sencillo.

Procedimiento de preparación del polímero

La presente invención también proporciona un procedimiento para la preparación de un polímero según la invención, en el que al menos un compuesto según la invención se somete a una reacción, opcionalmente con un compuesto con la fórmula R^9-L-R^{9A} , en la que R^9 y R^{9A} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en $-OR^{11}$, $-OH$, $-NHR^8$, $-COOH$, $-COOR^4$ y un átomo de halógeno;

en el que R^{11} se selecciona del grupo que consiste en arilo y alquilo o R^{11} del residuo R^9 y R^{11} del residuo R^{9A} forman juntos un sistema de anillo;

en el que el átomo de halógeno se selecciona del grupo formado por flúor, cloro, bromo y yodo;

15 donde R^4 , R^8 , y o son como se definen en el presente documento. Esto significa que R^9 y R^{9A} pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Se han obtenido muy buenos resultados en una realización preferente de la invención, en la que R^9 y R^{9A} son idénticos.

En otra realización preferente de la invención se han obtenido buenos resultados cuando L es $(CH_2)_o$.

En otra realización preferente de la invención se han obtenido buenos resultados cuando R^9-L-R^{9A} es una bis-(4-halogenfenil) sulfona, en particular bis-(4-clorofenil) sulfona o una bis-(4-fluorofenil) sulfona.

20 En otra realización preferente de la invención se han obtenido buenos resultados cuando R^9-L-R^{9A} es un carbonato orgánico que es L CO de fórmula (VIII) y R^9 y R^{9A} son iguales o diferentes y OR^{11} , en el que R^{11} se selecciona del grupo formado por arilo y alquilo o R^{11} del residuo R^9 y R^{11} del residuo R^{9A} forman juntos un sistema de anillos, es decir, forman un carbonato cíclico. Por ejemplo, el carbonato orgánico puede ser un carbonato dialquílico, un carbonato diarílico o un carbonato cíclico. Ejemplos de carbonato de dialquilo son el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo o el carbonato de metiletilo. Ejemplos de carbonato de diarilo son el carbonato de difenilo o el carbonato de dimetilfenilo. Ejemplos de carbonato cíclico son el carbonato de etileno o el carbonato de trimetileno.

Preferiblemente, la reacción es una reacción de polimerización.

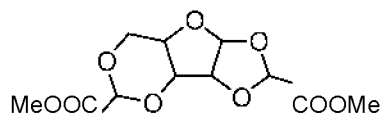
30 El al menos un compuesto según la invención y el compuesto con la fórmula R^9-L-R^{9A} pueden proporcionarse en diferentes proporciones, por ejemplo de 1:10 a 10:1. Preferentemente, el al menos un compuesto según la invención y el compuesto con la fórmula R^9-L-R^{9A} se proporcionan en una proporción de 1:1 a 1:10, más preferentemente de 1:1 a 1:8, más preferentemente de 1:1 a 1:5.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Una lista no exhaustiva de catalizadores de policondensación que pueden utilizarse incluye: trióxido de antimonio, isopropóxido de titanio, butóxido de titanio, óxido de dibutilestaño y acetato de zinc.

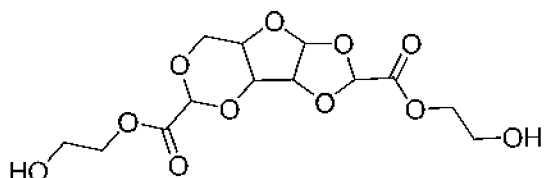
35 La reacción también puede llevarse a cabo en presencia de un iniciador, en particular un iniciador radical. Este es particularmente el caso cuando el compuesto según la invención contiene un grupo vinilo.

La reacción puede llevarse a cabo a diferentes temperaturas. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 250 °C, más preferentemente a una temperatura de 50 a 230 °C, más preferentemente a una temperatura de 100 a 220 °C. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de un iniciador radical, la temperatura se ajusta preferentemente en función del iniciador radical, en particular en función de la semivida del iniciador. Ejemplos de iniciadores radicales adecuados son peróxidos como el peróxido de benzoilo o iniciadores azoicos como el azoisobutironitrilo.

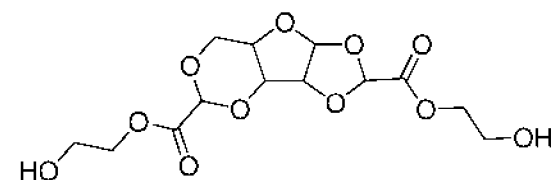
La reacción en el procedimiento para la preparación de un polímero según la invención también puede contener varias etapas. Según una realización del procedimiento para la preparación de un polímero según la invención, en un primer paso, el compuesto según la invención y el compuesto con la fórmula R⁹-L-R^{9A} pueden hacerse reaccionar para producir un intermedio. Por ejemplo, un compuesto con la estructura



puede hacerse reaccionar con etanodiol para obtener como producto intermedio el correspondiente producto intermedio de transesterificación que contiene dos unidades de etanodiol:



En una segunda etapa, el producto intermedio puede polimerizarse para producir el polímero según la invención. Por ejemplo, el intermediario con la estructura



puede polimerizarse en una segunda etapa.

La primera y la segunda etapa pueden llevarse a cabo a temperaturas diferentes, por ejemplo, la primera etapa puede llevarse a cabo a una temperatura de 100°C a 200°C, preferiblemente de 120°C a 160°C, más preferiblemente de 130°C a 150°C. Además, la segunda etapa puede llevarse a cabo a una temperatura de 150°C a 250°C, preferiblemente de 170°C a 230°C, más preferiblemente de 180°C a 220°C.

Las etapas de la reacción pueden llevarse a cabo durante diversos períodos de tiempo. Por ejemplo, el primer paso de la reacción puede llevarse a cabo durante 1 a 15 horas, preferiblemente durante 1 a 10 horas, más preferiblemente durante 1 a 7 horas. El segundo paso de la reacción puede llevarse a cabo durante 2 a 15 horas, preferiblemente durante 3 a 10 horas, más preferiblemente durante 3 a 8 horas.

Para conseguir altos rendimientos y también altos pesos moleculares en el primer y segundo paso, en particular en el caso de las reacciones de transesterificación, puede reducirse la presión. Por ejemplo, en la reacción de transesterificación con etanodiol como reactivo descrita anteriormente, la reacción puede llevarse a cabo primero a presión normal y, a continuación, puede reducirse la presión. Sin embargo, también puede aplicarse en la preparación de amidas, poliésteres o poliamidas.

Preferiblemente, durante la primera etapa, la presión se reduce a 100 mbar o menos, más preferiblemente a 50 mbar o menos, más preferiblemente a 10 mbar o menos. Ventajosamente, durante la segunda etapa, la presión se reduce a 100 mbar o menos, más preferiblemente 50 mbar o menos, más preferiblemente 10 mbar o menos, más preferiblemente 1 mbar o menos. Reduciendo la presión durante la reacción, en particular durante la primera y/o la segunda etapa, pueden obtenerse mayores rendimientos y/o mayores pesos moleculares de los polímeros.

El procedimiento según la invención también puede contener una etapa de purificación. El polímero puede purificarse

por precipitación, extracción y/o cromatografía en columna. Preferiblemente, el polímero se purifica por precipitación.

Los polímeros según la invención son candidatos prometedores para sustituir al tereftalato de polietileno). Por lo tanto, la invención también prevé el uso del polímero según la invención para la fabricación de láminas, fibras u objetos moldeados, en particular como sustituto del tereftalato de polietileno.

5 A continuación se describen ejemplos que no pretenden ser limitativos.

Ejemplos

Procedimientos

10 MALD1-TOF: Los espectros de espectrometría de masas de tiempo de vuelo por desorción/ionización láser asistida por matriz (MALD1-TOF-MS) de los polímeros sintetizados se adquirieron utilizando un instrumento Bruker Auto Flex Speed (Bremen, Alemania). Las muestras se prepararon disolviendo los polímeros en 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HF1P) a una concentración de 1 mg·mL⁻¹. Se preparó una solución de 10 mg de ácido 2,5-dihidroxibenzoico y 10 µL de ácido trifluoroacético (TFA) en 1 ml de THF. A continuación, se depositaron 0,5 µL de la solución de polímero/HFIP sobre la placa de análisis de acero, seguidos de 0,5 µL de la solución de DHB/TFA. La potencia del láser se fijó entre el 60-90% para las diferentes muestras de polímero con el fin de lograr la señal óptima.

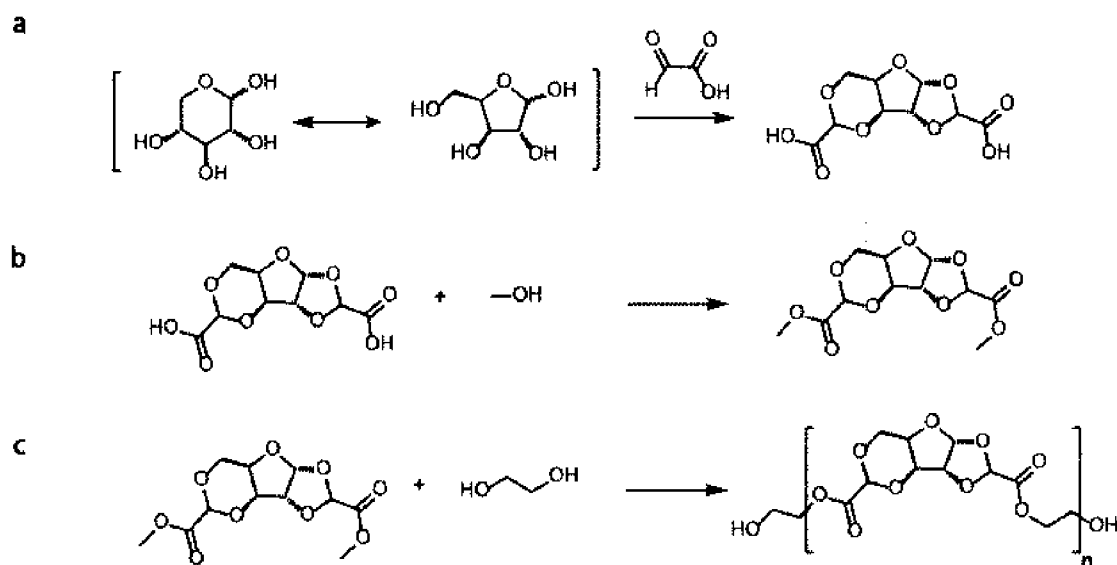
15 Cromatografía de permeación en gel: Los pesos moleculares medios en número y peso, M_n y M_w , de los polímeros sintetizados se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Se equipó un Agilent 1100 GPC/SEC con un PFG lineal M columna (PSS) y conectado a un detector VWD/UV Agilent 1100 operado a 294 nm, un detector DAWN HELEOS II de dispersión de luz láser multiángulo (MALS) (Wyatt Technology Europe) y un detector Optilab TrEX RI (Wyatt). Las muestras se eluyeron en HFIP con K-TFAc 0,03 M a 1 mL min⁻¹ a temperatura ambiente.
20 Cada muestra de polímero se analizó dos veces para garantizar la precisión del instrumento. Para medir con precisión el peso molecular, se utilizaron estándares de polimetilmetacrilato (PMMA) adquiridos a PSS Polymer Standards Service, Alemania, para construir una curva de calibración que se aplicó a nuestros datos.

25 Análisis GC-MS: Los espectros de cromatografía de gases-espectrometría de masas se obtuvieron utilizando un GC Agilent serie 7890B equipado con una columna capilar HP5-MS y un detector de espectroscopia de masas Agilent serie 5977A. El procedimiento GC-MS se realizó como sigue: una temperatura de inyección de 250°C, un programa de temperatura de la columna que comienza a 50°C durante 1 min, seguido de una rampa de 15°C/min hasta 300°C, un mantenimiento a 300°C durante 7 min, y una temperatura de detección de 290°C.

Análisis por RMN: Todos los espectros de RMN se adquirieron con un espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz.

Síntesis

30 Esquema general de reacción:



35 Para la preparación del monómero, se hizo reaccionar ácido glioxílico, que se produce a escala comercial y puede obtenerse fácilmente a partir de etilenglicol renovable, con D-xilosa (paso a del esquema anterior). A continuación, la xilosa protegida con ácido glioxílico se esterificó con metanol para aumentar la velocidad de policondensación y facilitar la separación del azúcar protegido (paso b del esquema anterior). Por último, la xilosa protegida con diéster, dimetilglioxilato de xilosa (DMGX), se polimerizó con etilenglicol para formar el poliéster totalmente renovable, poli(dimetilglioxilato de etileno xilosa) (PEDMGX) (paso c en el esquema anterior).

Síntesis de dimetil glioxilatexilosa a partir de xilosa.

La D-xilosa (200 g, 1,33 mol, 1,00 equiv.) se combinó con ácido glioxílico monohidratado (500 g, 5,43 mol, 4,08 equiv.) en un matraz de fondo redondo de 2 L y se calentó a 95 °C en un rotavapor. Tras disolver la xilosa en el ácido glioxílico fundido, se añadió gota a gota ácido sulfúrico al 98 % en peso (28,57 g, 270,8 mmol, 0,2 equiv.). A continuación, se redujo lentamente la presión del rotavapor a 20 mbar para extraer continuamente el agua que se produce como subproducto de la reacción. La reacción se detuvo cuando el rendimiento de la xilosa protegida con ácido diglioxílico superó el 93% (~3 h), según se determinó mediante. A continuación, se añadió metanol (1 L) a la mezcla de reacción y la solución resultante se calentó a reflujo utilizando un baño de aceite a 80 °C hasta que el rendimiento del éster dimetílico de la xilosa protegida con ácido diglioxílico superó el 95% (~1 h) según se determinó por GC-FID. A continuación, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y se neutralizó con hidróxido de sodio. Las sales resultantes se eliminaron por filtración y el filtrado se concentró *in vacuo* en un rotavapor a 45 °C y 100 mbar. A continuación, el residuo se disolvió en DCM (0,6 L) y se transfirió a un embudo de decantación (2 L). A continuación, la fase orgánica se lavó con agua desionizada (1 L) tres veces para eliminar los productos de degradación del azúcar de color oscuro y los carboxilatos que no habían reaccionado. A continuación, la fase orgánica se extrajo una vez con salmuera (1 L) y se transfirió a un matraz de fondo redondo de 1 L y se concentró *al vacío*. El residuo resultante se destiló utilizando un puente de destilación a una presión de 0,02 mbar y una temperatura del baño de aceite de 80-180 °C. Se desechó el destilado que contenía glioxilatos de metilo y disolvente residual obtenido durante la rampa entre 80 °C y 180 °C. Se equipó un segundo matraz y se recogió la segunda fracción, que contiene el producto. Este aceite viscoso y amarillo se disolvió en DCM (0,5 L) y se trató con carbón activado (30 g). Después de agitar a 700 RPM usando una barra de agitación recubierta de PTFE durante 4 h, la solución se filtró a través de un filtro de membrana de nylon de 0,2 µm para eliminar el carbón activado y se concentró *in vacuo* para proporcionar la xilosa dimetilglioxilada como un aceite viscoso incoloro (205 g, 53%). Este aceite es una mezcla de cuatro estereoisómeros. Alternativamente, se puede utilizar la cristalización en lugar del tratamiento con carbón activado para eliminar las impurezas amarillas. La cristalización se realizó con éxito en metanol, ciclopentilmetiléter y tolueno. Además, utilizando cristalización a temperatura controlada hemos conseguido cristalizar selectivamente el isómero más abundante, dejando los otros 3 isómeros en el licor madre.

Las figuras 1 a 4 muestran los datos analíticos del DMGX. La Fig. 1 muestra una RMN 2D HSQC que muestra la síntesis exitosa de los isómeros de DMGX. Los distintos isómeros de DMGX dan lugar a diferentes conjuntos de picos en el espectro de RMN. Las letras entre paréntesis junto a los picos indican la estereoquímica en los carbonos 6 y 9, respectivamente. La Fig. 2 muestra el espectro de RMN ¹³C de los isómeros de DMGX solos. Las letras entre paréntesis junto a los picos indican la estereoquímica en los carbonos 6 y 9, respectivamente. En la Fig. 3 se ponen de manifiesto los diferentes tiempos de retención en cromatografía de gases de los isómeros de DMGX purificados. La Fig. 4 muestra los correspondientes picos de masa GC-MS de los isómeros DMGX, así como los productos de fragmentación.

35 Síntesis ejemplar de Poli(etilendimetilglioxilatexilosa)

En un matraz de fondo redondo de 2 bocas, se cargó 1 equivalente molar de dimetilglioxilatexilosa con un exceso de etanodiol recién destilado (2,2 eq) y 0,4% en peso de trióxido de antimonio. El recipiente de reacción se conectó a un tubo de destilación y se purgó con nitrógeno tres veces antes del calentamiento. El recipiente se calentó a 140°C en un baño de arena con agitación continua bajo un flujo constante de nitrógeno durante 2 h, extrayéndose el metanol por destilación. A continuación, el baño se llevó a 200°C durante 2 h bajo flujo continuo de nitrógeno. A continuación, se aplicó vacío a una presión de 0,1 mbar y se dejó que la reacción continuara durante 3 h más, destilando etilenglicol para impulsar la transesterificación. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se disolvió en el volumen mínimo de 1,1,1,3,3-hexafluoro-2-propanol y se precipitó por adición gota a gota en metanol mientras se agitaba. El polímero se filtró de la solución y se lavó con metanol seguido de secado al vacío. Pueden utilizarse distintos catalizadores de transesterificación, tiempos de reacción y temperaturas para producir el mismo polímero de distintos pesos moleculares.

Las figuras 5 a 9 muestran los datos analíticos de PEDMGX. La Fig. 5 muestra un espectro de RMN 2D HSQC que demuestra el éxito de la síntesis de PEDMGX. Las letras entre paréntesis junto a los picos indican la estereoquímica en los carbonos 6 y 9, respectivamente. La Fig. 6 muestra un espectro MALD1 positivo reflector de PEDMGX. Las distancias entre los picos prominentes corresponden al peso molecular de la unidad de repetición. La Fig. 7 muestra los cromatogramas GPC de tres muestras diferentes de PEDMGX sintetizadas a distintas temperaturas y duraciones (no todas ellas descritas en este documento). Cada muestra de polímero se analizó dos veces para garantizar la precisión del instrumento. Para las mediciones, se utilizaron patrones de peso molecular de polimetilmetacrilato (PMMA) del PSS Polymer Standards Service, Alemania, como patrones externos para la determinación del peso molecular. Se obtuvieron pesos moleculares de 10 a 50 kDa, lo que se sitúa dentro de la gama comercial del PET (20 a 60 kDa). La Fig. 8 muestra una curva DSC de PEDMGX calentándose de 30°C a 250°C y enfriándose de nuevo a 30°C. El DSC revela una transición vítrea de 125°C, que es entre 45 y 55°C superior a la del PET y 30°C superior a la del PEF. Esto permitiría utilizar el poliéster para aplicaciones a temperaturas significativamente más altas sin que perdiera sus propiedades, en particular las que requieren el contacto con agua hirviendo. La Fig. 9 muestra una curva TGA del PEGDMX. El TGA indica una temperatura de degradación de aproximadamente 348°C, que es inferior a la temperatura de degradación de 400°C del PET, pero sigue estando muy por encima de las temperaturas de procesado

y uso final del polímero.

Procedimiento general para la preparación de poliésteres a base de DMGX

Los siguientes polímeros se han sintetizado mediante el siguiente procedimiento: Poli(etileno dimetilgioxilatoxilosa), Poli(propileno dimetilgioxilatoxilosa), Poli(butileno dimetilgioxilatoxilosa), Poli(pentileno dimetilgioxilatoxilosa) , Poli(hexileno dimetilgioxilatoxilosa) mediante polimerización de DMGX con etanodiol, propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol, respectivamente.

La xilosa con dimetilgioxilato (10 g, 34,4 mmol, 1,0 equiv.) se combinó con diol (86 mmol, 2,5 equiv.), el catalizador de reesterificación: acetato de zinc (2 mg, 0,011 mmol, 0,00032 equiv.), antioxidantes: pentaeritritol tetrakis(3,5-di-terc-butil-4-hy dr oxihidro cinamato) (13 mg, 0,011 mmol, 0,00032 equiv.) y fosfito de trifenilo (13 mg, 0,042 mmol, 0,0012 equiv.) en un matraz de 250 mL, de 2 cuellos y fondo redondo. A continuación, se equipó el recipiente de reacción con un puente de destilación, un adaptador de vacío, una válvula para el flujo de nitrógeno y un matraz de recogida de 250 mL y se conectó a una línea Schlenk. El recipiente de reacción se volvió a llenar con nitrógeno tres veces. Bajo una corriente constante de nitrógeno, la mezcla de reacción se calentó entonces con agitación hasta 140 °C con un baño de aceite. A lo largo de la reacción, el subproducto metanol se destiló de la mezcla de reacción y se recogió en el matraz de recogida. La conversión se monitorizó mediante ¹H-NMR y una vez observada la reesterificación completa (~1-4 h), se añadió a la mezcla de reacción el catalizador de transesterificación, trióxido de antimonio (2 mg, 0,0069 mmol, 0,0002 equiv), como suspensión en el diol (0,5 mL) bajo presión positiva de nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 190 °C y, lentamente durante 30 min, se evacuó el recipiente de reacción a una presión de 0,02 mbar para destilar el subproducto de la reacción de diol e impulsar la reacción de policondensación. La reacción se monitorizó mediante ^XH-NMR y la reacción se detuvo una vez que se observó el peso molecular deseado mediante análisis de grupos finales (peso molecular alto ~ 8-14 h). Los polímeros derivados de la mezcla de 4 isómeros DMGX eran típicamente de color naranja. Los polímeros sintetizados a partir del isómero DMGX más abundante eran en general muy transparentes e incoloros. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y se disolvió en un volumen mínimo de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (250 mL). La solución resultante se añadió gota a gota a una solución agitada de isopropanol (1 L) para los polímeros de butanodiol, pentanodiol y hexanodiol y metanol (IL) para los dioles de cadena más corta, precipitando el polímero. El polímero se recogió por filtración, se lavó con isopropanol, seguido de éter dietílico, y se secó *al vacío* durante una noche a 60 °C y 0,02 mbar para obtener el producto como un polvo blanco brillante. Para las polimerizaciones con etanodiol y propanodiol, en las que era más difícil conseguir pesos moleculares elevados, se utilizó un catalizador de transesterificación más activo, óxido de dibutilestano (45 mg, 0,184 mmol, 0,0053 equiv.), en lugar de acetato de zinc y trióxido de antimonio.

Síntesis de dimetilgioxilato de xilosa a partir de biomasa lignocelulósica

La biomasa (sin extractivos y seca, 90,0 g) se masificó en una botella de reactivo de 1 L. A continuación se añadió a la botella el monohidrato de ácido glicólico (60,753 g, 660 mmol, 3,3 equiv.), 1,4-dioxano (250 mL), ácido clorhídrico (37 % en peso, 16,7 mL, 200 mmol, 1,0 equiv.) y dos barras agitadoras grandes recubiertas de PTFE. El matraz se selló con un tapón GL 45 y se colocó en una incubadora de agitación durante 24 horas a 300 RPM. Una vez completada, la reacción se enfrió a temperatura ambiente (~23-30 °C). Se montó un aparato de filtración compuesto por un matraz de filtración de 2 L, un adaptador de neopreno y un embudo Buchner con un trozo de papel de filtro cualitativo. La reacción se filtró a través del embudo Buchner lavando con dioxano (250 mL) para eliminar los sólidos ricos en celulosa. A continuación, el filtrado se transfirió a un matraz de fondo redondo de 29/32, 2 L y se concentró en un rotavapor con una temperatura de baño de 45 °C y una presión final de 10 mbar. A continuación, se añadió a la solución concentrada de lignina una barra agitadora recubierta de PTFE de tipo oval, seguida de agua desionizada (1 L), que precipitó la lignina. La mezcla se agitó a 500 RPM durante 30 minutos para romper las grandes aglomeraciones. A continuación, se retiró la barra de agitación. Se montó un aparato de filtración compuesto por un matraz de filtración de 2 L, un adaptador de neopreno y un aparato de filtración por membrana con un filtro de membrana de nailon de 0,8 pm. A continuación, la solución de lignina precipitada se filtró lavándola con agua desionizada (100 mL) a través del filtro de membrana de nailon para recoger la lignina.

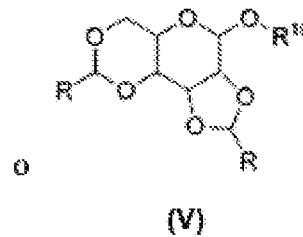
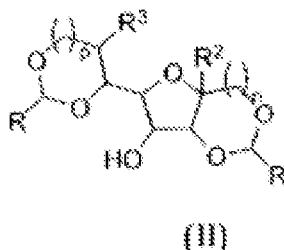
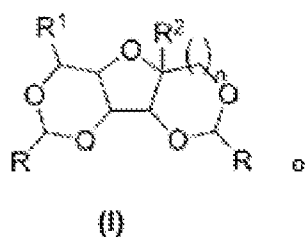
El filtrado se transfirió a un matraz de fondo redondo de 29/32 2 L y se añadió ácido sulfúrico (1,7 mL, 31 mmol, 0,16 equiv., 98 % en peso). A continuación, la solución de reacción se concentró al vacío en un rotavapor (90 °C, 200 mbar a 50 mbar) durante tres horas hasta que se evaporó toda el agua de la solución de reacción. A la mezcla de reacción se añadió metanol (400 mL) y una barra agitadora ovalada recubierta de PTFE. La reacción fue agitada después durante 12 horas a temperatura ambiente y se neutralizó con NaOH 10 N (3,1 mL). Se montó un aparato de filtración compuesto por un matraz de filtración de 1 L, un adaptador de neopreno y un embudo Buchner (frita de vidrio esmerilado, grado de porosidad 3). Las sales resultantes y las barras de agitación de la solución de reacción neutralizada se filtraron y el filtrado se secó en un evaporador rotatorio a 45°C y 100 mbar. A continuación, el residuo se disolvió en DCM (250 mL) y se transfirió a un embudo de separación de 1 L. La solución se diluyó con 250 mL de agua y el embudo se cerró herméticamente y se agitó. Se separaron las fases orgánica y acuosa, y la fase acuosa se devolvió al embudo de decantación. Se extrajo una vez más con DCM (250 mL). Las capas se separaron de nuevo, y las fases orgánicas se combinaron y se secaron con sulfato de magnesio (1-2 g). Se montó un aparato de filtración compuesto por un matraz de filtración de 1 L, un adaptador de neopreno y un embudo Buchner (frita de vidrio esmerilado, grado de porosidad 3). A continuación se filtró la fase orgánica para eliminar el sulfato de magnesio y se transfirió a un matraz de fondo redondo de 29/32 1 L. El diclorometano se eliminó mediante un evaporador rotatorio a

ES 3 015 272 T3

5 45 °C y 500 mbar. El aceite resultante se transfirió a un matraz de fondo redondo con forma de pera de 50 mL y se añadió una barra agitadora recubierta de PTFE. A continuación, el matraz se equipó con un tren de destilación, un matraz de fondo redondo de dos cuellos y un adaptador de gas, y se conectó a una línea Schlenk. Utilizando un baño de aceite, la solución de reacción se calentó lentamente hasta 180 °C. El glioxilato de metilo residual se destiló a 90 - 180 °C y 0,1 mbar. A continuación, se cambió el matraz de recogida y se extrajo el producto deseado como destilado a 180 °C y 0,01 mbar. El producto destilado se utilizó para la polimerización

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de estructura (I), (II) o (V)



en las que

5 R¹ es -H, -CH₂OH o -CH(OH)CH₂OH;

R² es -H, -OH, o-CH₂OH;

R³ es -H, -OH, o-CH₂OH;

R¹⁰ es hidrógeno o una fracción de hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono, en el que cada átomo de hidrógeno de la fracción de hidrocarburo puede estar opcionalmente sustituido por un grupo alquilo C₁-C₄ o un átomo de halógeno;

10 n es 0 o 1;

p es 0 o 1;

R es -Z-F, y

donde Z es una fracción de hidrocarburo con 0 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituida con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y F es -COOH, -CH(COOH)₂, -COOR⁴, -CHO, -CH[CHO]₂, -C₂H₃, -C₂H₄, -N₃,

15

-NH₂, -NHR⁷, -OH, -CH[CH₂OH]₂,

en las que R⁴ es un grupo C₁-C₄-alquilo;

R⁷ es un grupo C₁-C₄-alquilo con la condición de que

en el compuesto (V) F no es ni -OH ni -C₂H₃.

20 2. Compuesto según la reivindicación 1,

en el que R es -Z-F, donde Z es una fracción de hidrocarburo con 0 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituida con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y F es -COOH, -CH(COOH)₂, -COOR⁴, -CHO, -CH(CHO)₂, -C₂H₃, -C₂H₄, -N₃, -NH₂, -NHR⁷, -OH, -CH(CH₂OH)₂.

25

en particular en las que R es -(CH₂)_mCOOH; -C₆H₄COOH, donde el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀COOH, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; -(CH₂)_mCH(COOH)₂;

-(CH₂)_mCOOR⁴; -C₆H₄COOR⁴, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀COOR⁴, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; -(CH₂)_mCH(COOR⁴)₂;

30

-(CH₂)_mCHO; -C₆H₄CHO, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀CHO, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; -[CH₂]_mCH[CHO]₂;

-(CH₂)_mC₂H₃; -C₆H₄C₂H₃, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀C₂H₃, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; -[CH₂]_mCH[C₂H₃]₂;

35

-(CH₂)_mC₂H₄; -C₆H₄C₂H₄, donde el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀C₂H₄, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo;

-(CH₂)_mN₃; -C₆H₄N₃, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀N₃, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo;

40

-(CH₂)_mNH₂; -C₆H₄NH₂, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con

1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀NH₂, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; -[CH₂]_mCH[NH₂]₂;

45

-(CH₂)_mNHR⁷; -C₆H₄NHR⁷, wherein the aromatic ring is optionally substituted

con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; -C₆H₁₀NHR⁷, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; -[CH₂]_mCH[NHR⁷]₂;

-(CH₂)_mOH; -C₆H₄OH, donde el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4

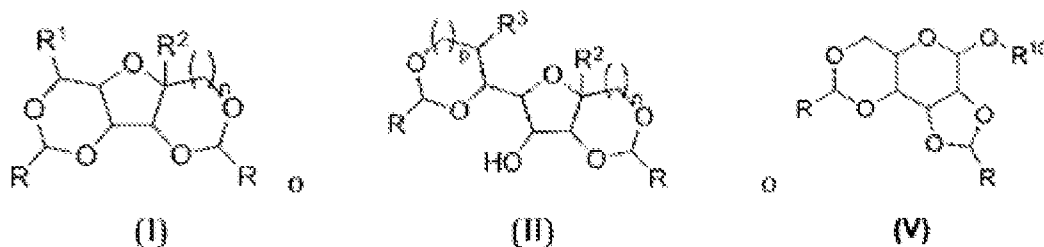
átomos de halógeno; $-C_6H_{10}OH$, donde el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo; o $-(CH_2)_mCH(CH_2OH)_2$; en el que R^4 es un grupo C_1-C_4 -alquilo; m es un número entero comprendido entre 0 y 10, en particular entre 0 y 4; y R^7 es un grupo C_1-C_4 -alquilo.

5 3. Compuesto según la reivindicación 2, en el que n es 0 y R^2 es $-H$.

4. Compuesto según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que R es $-(CH_2)_mCOOR^4$; $-C_6H_4COOR^4$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos alquilo C_1-C_4 ; $-C_6H_{10}COOR^4$, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -alquilo; o $-(CH_2)_mCH(COOR^4)_2$, siendo m de 0 a 4 y R^4 es un grupo C_1-C_4 -alquilo, en particular donde R^4 es $-CH_3$ y m es 0.

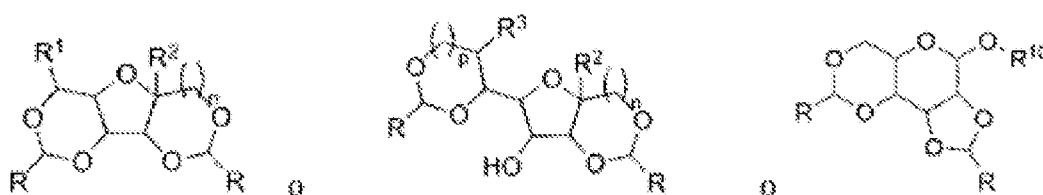
10 5. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el compuesto tiene la estructura (I), y en el que m es 0.

6. Procedimiento para la preparación de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o de una composición que comprenda al menos dos compuestos diferentes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, con una de las estructuras (I) o (II)



15 en las que R , R^1 , R^2 , R^3 , R^{10} , n , y p son como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo las etapas de

- 20 a. proporcionar un hidrato de carbono o una composición que contenga lignocelulosa;
- b. adición de un aldehído que comprenda opcionalmente al menos un grupo funcional seleccionado del grupo formado por ácido carboxílico, amida carboxílica, éter, alquino, alqueno, aldehído, cloruro, hidroxilo, azida, éster de ácido carboxílico, aldehído, vinilo y amina al carbohidrato o a la composición que contiene lignocelulosa para obtener una mezcla;
- 25 c. calentar la mezcla en condiciones ácidas; y
- d. separar, en particular aislar, el compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o la composición que comprenda al menos dos compuestos diferentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tengan una de las estructuras (I) o (II) o (V)



donde R , R^1 , R^2 , R^3 , R^{10} , n , y p son como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el aldehído de la etapa b) se selecciona entre un grupo formado por acetaldehído, propionaldehído, isobutiraldehído, ácido glioxílico, dialdehído, ciclopropanocarboxaldehído, isobutiraldehído, pivaldehído, tolualdehído y benzaldehído.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en el que el carbohidrato es una aldopentosa, una aldohexosa, una aldoheptosa, una cetoheptosa o una mezcla de las mismas, preferentemente cuando el hidrato de carbono se selecciona del grupo formado por ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, aldosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, glucoheptosa, mannoheptosa, psicosa, fructosa, sorbosa, tagatosa, sedoheptulosa, mannoheptulosa, taloheptulosa, alloheptulosa, y mezclas de los mismos, más preferiblemente, en el que el hidrato de carbono es xilosa o glucosa, o una mezcla de las mismas; o en el que la composición que contiene lignocelulosa tiene un contenido de lignina del 20 al 40 % en peso, basado en el peso total de la composición que contiene lignocelulosa, y/o en el que el aldehído tiene la fórmula $R-CHO$, en la que R es como se define en la reivindicación 1.

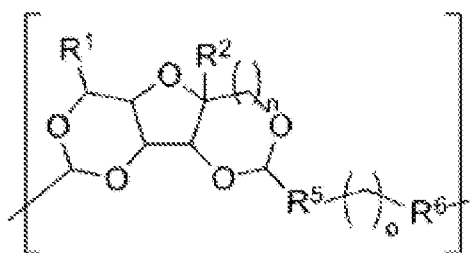
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el aldehído tiene la fórmula $CHO-(CH_2)_mCOOH$; $CHO-C_6H_4COOH$, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C_1-C_4 -

alquilo; CHO-C₆H₁₀COOH, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; o CHO-(CH₂)_mCH(COOH)₂, y en el que el procedimiento comprende el paso adicional de añadir un C₁-C₄-alquilalcohol, preferentemente metanol, después del paso c. y antes de la etapa d.

5 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que la mezcla se calienta a una temperatura de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 110 °C, más preferentemente de 60 a 110 °C, más preferentemente de 60 a 85 °C y/o en el que el calentamiento se realiza a una presión de 70 a 130 mbar, preferentemente de 80 a 120 mbar, más preferentemente de 90 a 110 mbar.

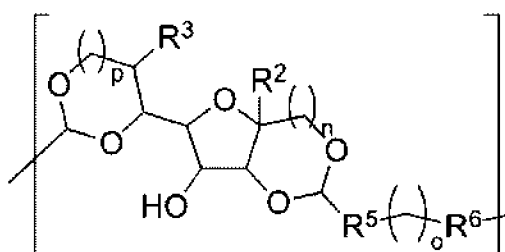
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que la composición que contiene lignocelulosa es biomasa, en particular biomasa lignocelulósica.

10 12. Polímero que comprende como unidad de repetición



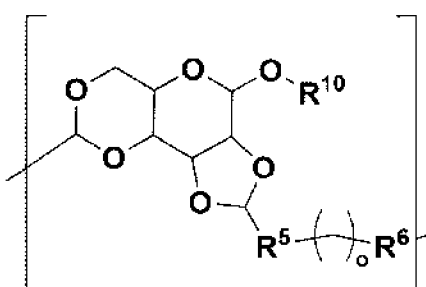
(III)

y/o



(IV)

y/o



(VI)

15 en las que
 R¹, R², R³, R¹⁰, n, y p son como se definen en la reivindicación 1; y
 R⁵ es -Z-F¹-y R⁶ es -F²-Z-, siendo Z una fracción hidrocarbonada de 0 a 10 átomos de carbono, opcionalmente
 20 sustituida con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno, y en el que F¹ es -C(=O)O-, -OC(=O)-, -
 C(=O)NR⁸-, -R⁸NC(=O)-, o un enlace covalente, y F² es -OC(=O)-, -C(=O)O-, -R⁸NC(=O)-, -C(=O)NR⁸-, o un enlace
 covalente, y en particular en las que
 R⁵ es -(CH₂)_mC(=O)O- y R⁶ es -OC(=O)(CH₂)_m-; o bien
 R⁵ es -C₆H₄C(=O)O- y R⁶ es -OC(=O)C₆H₄-, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4
 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o
 25 R⁵ es -C₆H₁₀C(=O)O- and R⁶ es -OC(=O)C₆H₁₀-, en las que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4
 grupos C₁-C₄-alquilo; o bien

R⁵ es -(CH₂)_mOC(=O)- y R⁶ es -C(=O)O(CH₂)_m-; o bien

R⁵ es -C₆H₄OC(=O)- y R⁶ es -C(=O)OC₆H₄-, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno;

o

5 R⁵ es -C₆H₁₀OC(=O)- y R⁶ es -C(=O)OC₆H₁₀-, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; o

R⁵ es -(CH₂)_mC(=O)NR⁸- y R⁶ es -R⁸NC(=O)(CH₂)_m-; o bien

R⁵ es -C₆H₄C(=O)NR⁸- and R⁶ es -R⁸NC(=O)C₆H₄-, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o

10 R⁵ es -C₆H₁₀C(=O)NR⁸- and R⁶ es -R⁸NC(=O)C₆H₁₀-, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo; o

R⁵ es -(CH₂)_mR⁸NC(=O)- y R⁶ es -C(=O)NR⁸(CH₂)_m-; o bien

R⁵ es -C₆H₄R⁸NC(=O)- and R⁶ es -C(=O)NR⁸C₆H₄-, en el que el anillo aromático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo o 1 a 4 átomos de halógeno; o

15 R⁵ es -C₆H₁₀R⁸NC(=O)- and R⁶ es -C(=O)NR⁸C₆H₁₀-, en el que el anillo alifático está opcionalmente sustituido con 1 a 4 grupos C₁-C₄-alquilo;

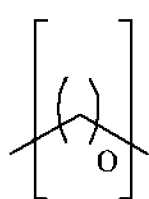
en las que R⁸ es H o un grupo C₁-C₄-alquilo;

m es un número entero comprendido entre 0 y 10, en particular entre 0 y 4; y o es un número entero comprendido entre 2 y 10, en particular entre 2 y 4.

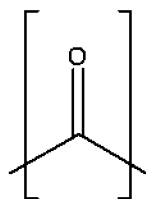
20 13. Polímero según la reivindicación 12, en el que el polímero comprende la unidad de repetición con la estructura llena J, donde n y R² son como se definen en la reivindicación 3 y R¹ es H o CH₂OH, en particular R¹ es H, y m son como se definen en la reivindicación 5.

14. Polímero según la reivindicación 12 o 13, en el que R⁵ es -C(=O)O- y R⁶ es -OC(=O)- y o es 2.

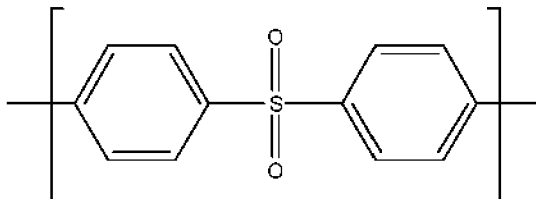
25 15. Procedimiento para la preparación de un polímero, en el que al menos un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 se somete a reacción con un compuesto de fórmula R⁹-L-R^{9A}, en el que L se selecciona del grupo que consiste en (CH₂)_o [VII], CO (VIII) y difenil sulfona (IX)



(VII)



(VIII)



(IX)

30 R⁹ y R^{9A} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -OR¹¹, -OH, -NR⁸, -COOH, -C(O)R⁴ y un átomo de halógeno;

en el que R¹¹ se selecciona del grupo formado por arilo y alquilo o R¹¹ del residuo R⁹ y R¹¹ del residuo R^{9A} forman juntos un sistema de anillos;

en el que el átomo halógeno se selecciona del grupo formado por flúor, cloro, bromo y yodo;

donde R⁸ es H o un grupo C₁-C₄-alquilo;

35 donde R⁴ es un grupo C₁-C₄-alquilo, preferentemente -CH₃; y o es un número entero de 2 a 10, en particular de 2 a 4.

16. Procedimiento para la preparación de un polímero según la reivindicación 15, en el que R⁹ y R^{9A} son idénticos.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, en el que L es (CH₂)_o (VII).

18. Procedimiento para la preparación de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, R⁹-L-R^{9A} es una bis-(4-halogenfenil) sulfona, en particular bis-(4-clorofenil) sulfona o una bis-(4-fluorofenil) sulfona.

40 19. Procedimiento para la preparación de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, en el que R⁹-L-R^{9A} es un carbonato orgánico, preferentemente

un dialquilarcarbonato, preferentemente dimetilcarbonato, dietilcarbonato o etilcarbonato de metilo;

un carbonato de diarilo, preferentemente carbonato de difenilo o carbonato de dimetilfenilo; o

un carbonato cíclico, preferentemente carbonato de etileno o carbonato de trimetileno.

45 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, en el que la reacción se lleva a cabo en 5 presencia de un catalizador y/o un iniciador y/o a una temperatura de 30 a 250 °C.

21. Uso de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 para la fabricación de láminas, fibras u objetos moldeados, en particular como sustituto del tereftalato de polietileno.

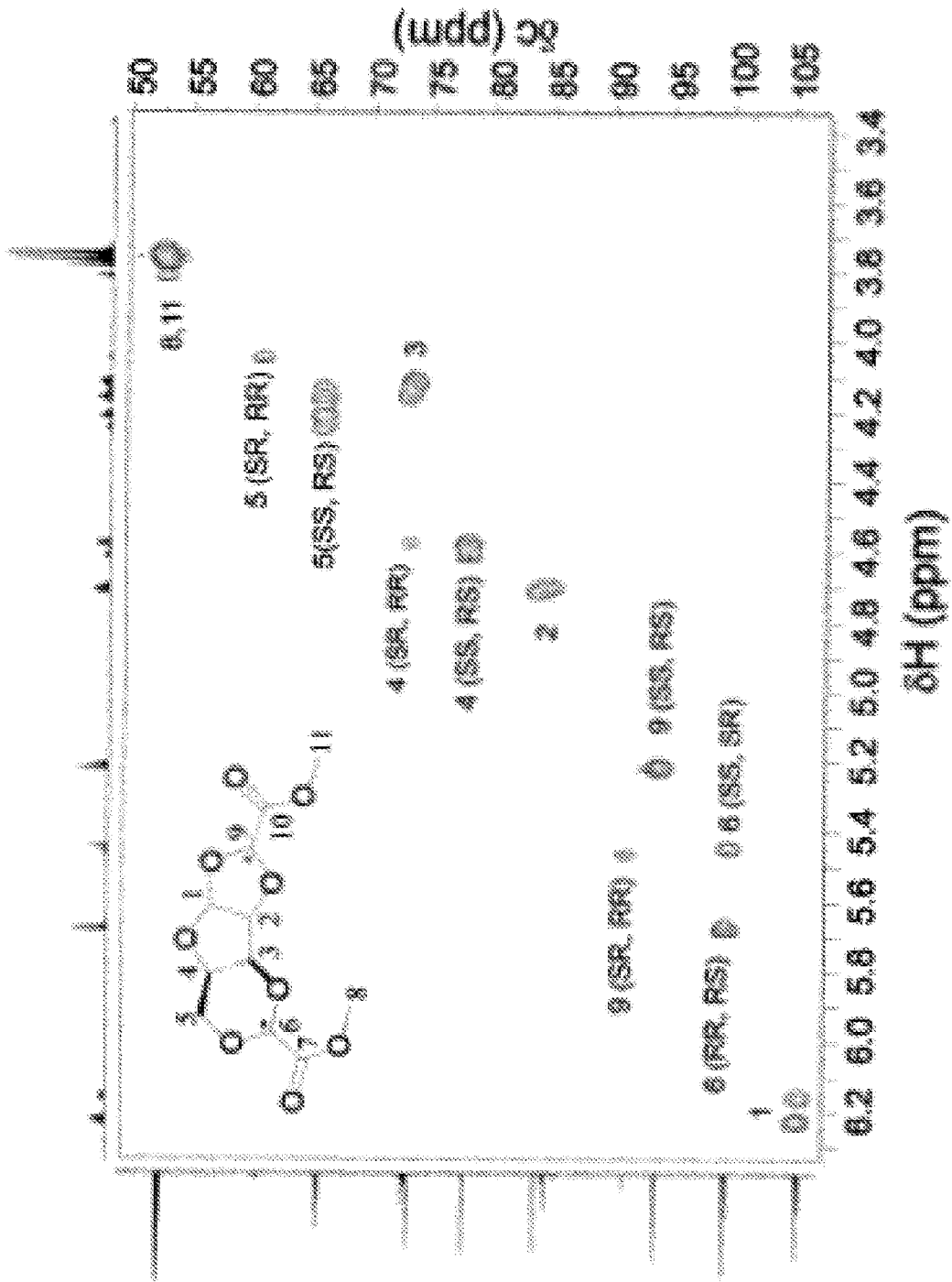


Figura 1

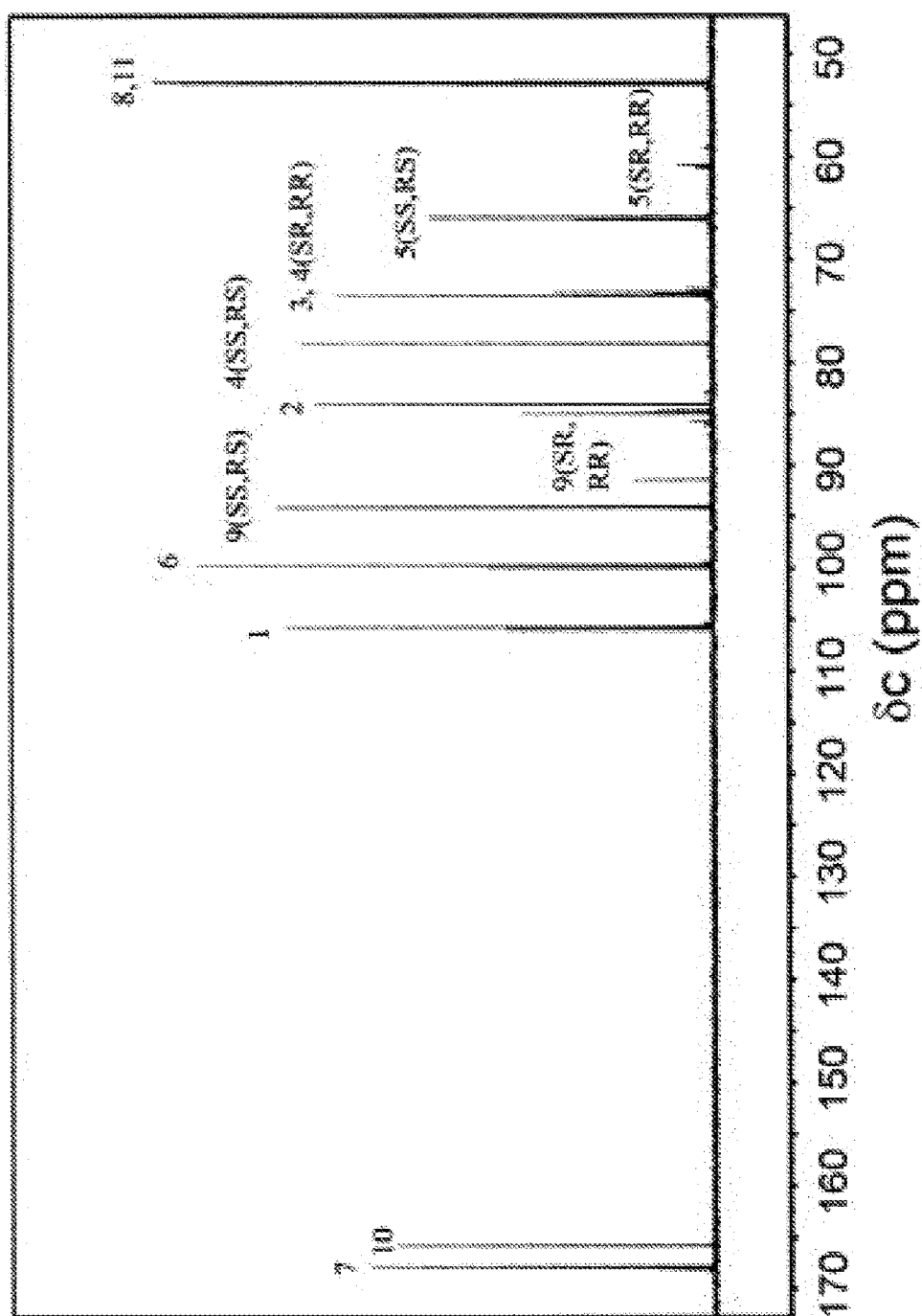


Figura 2

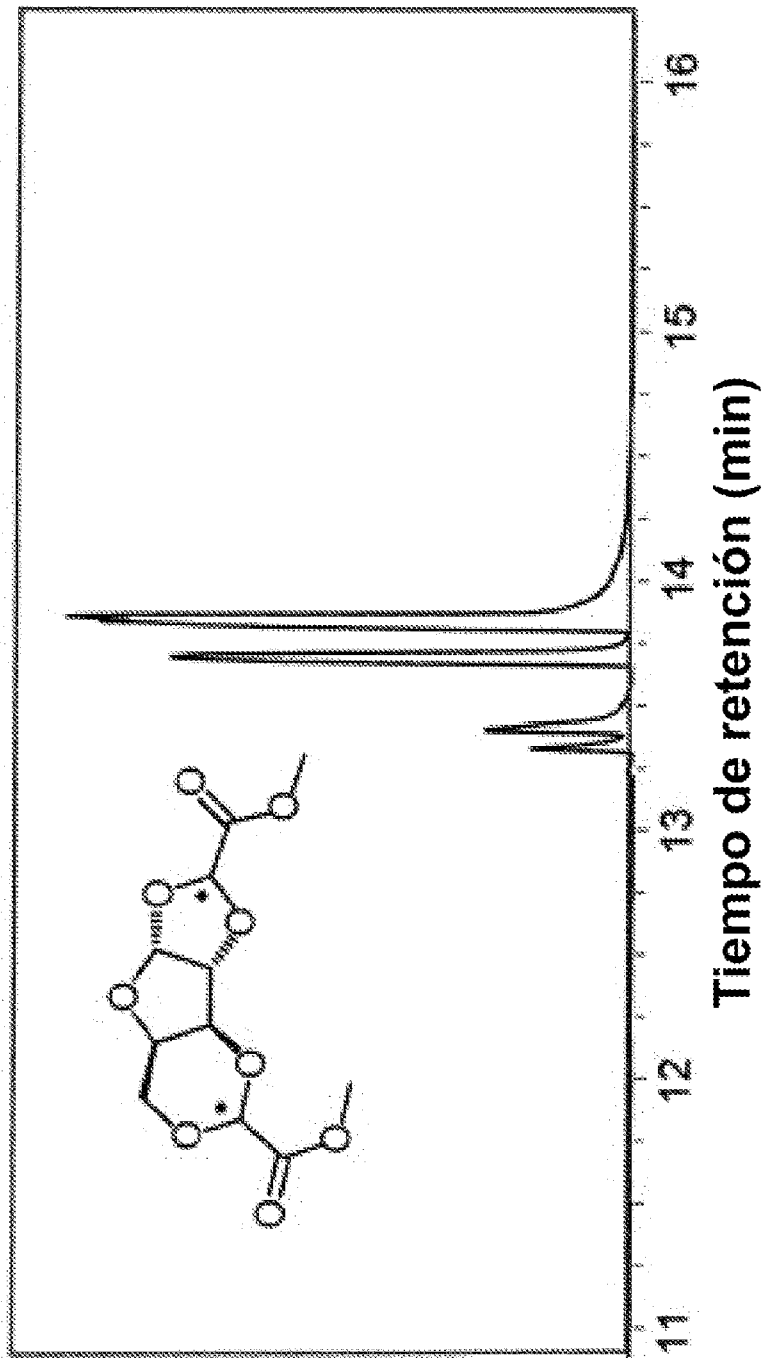


Figura 3

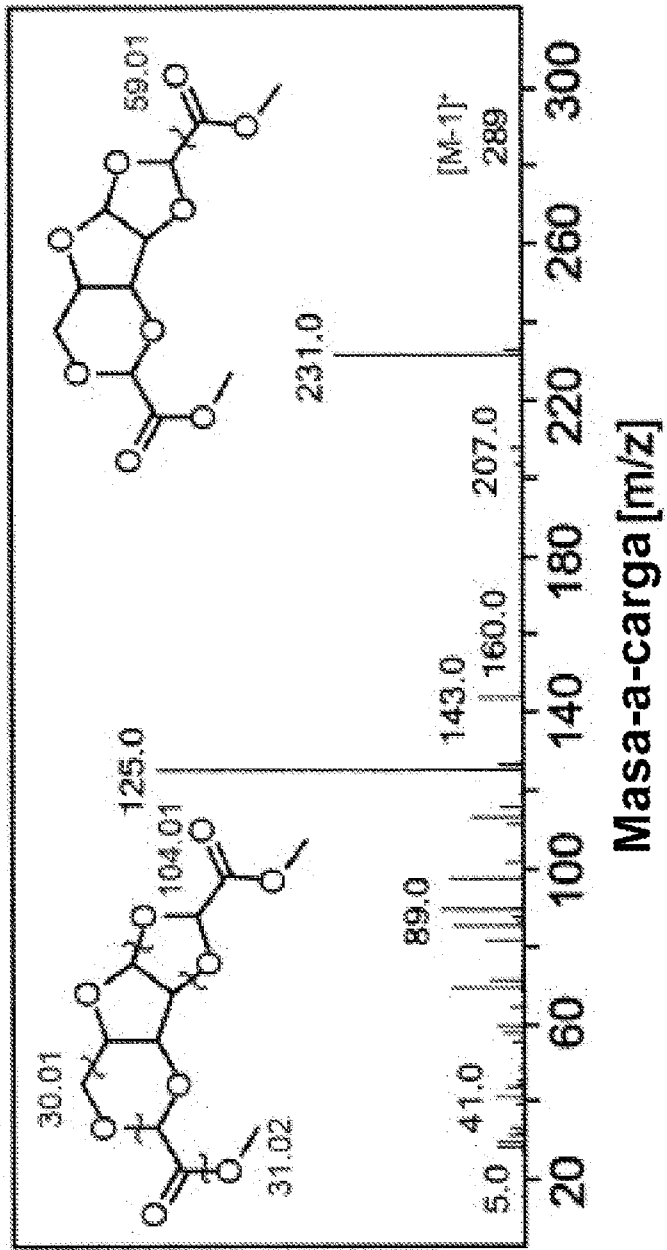


Figura 4

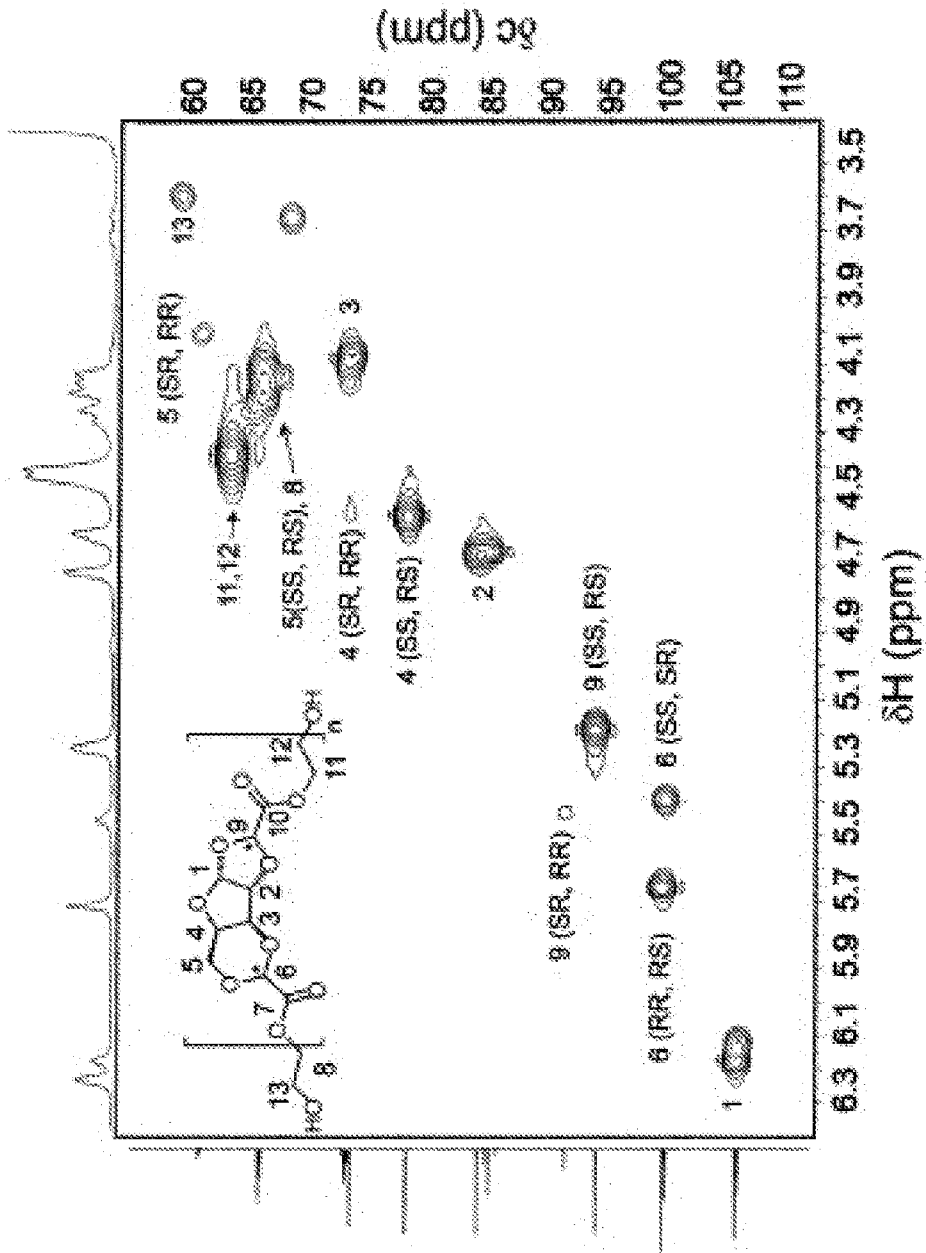


Figure 5

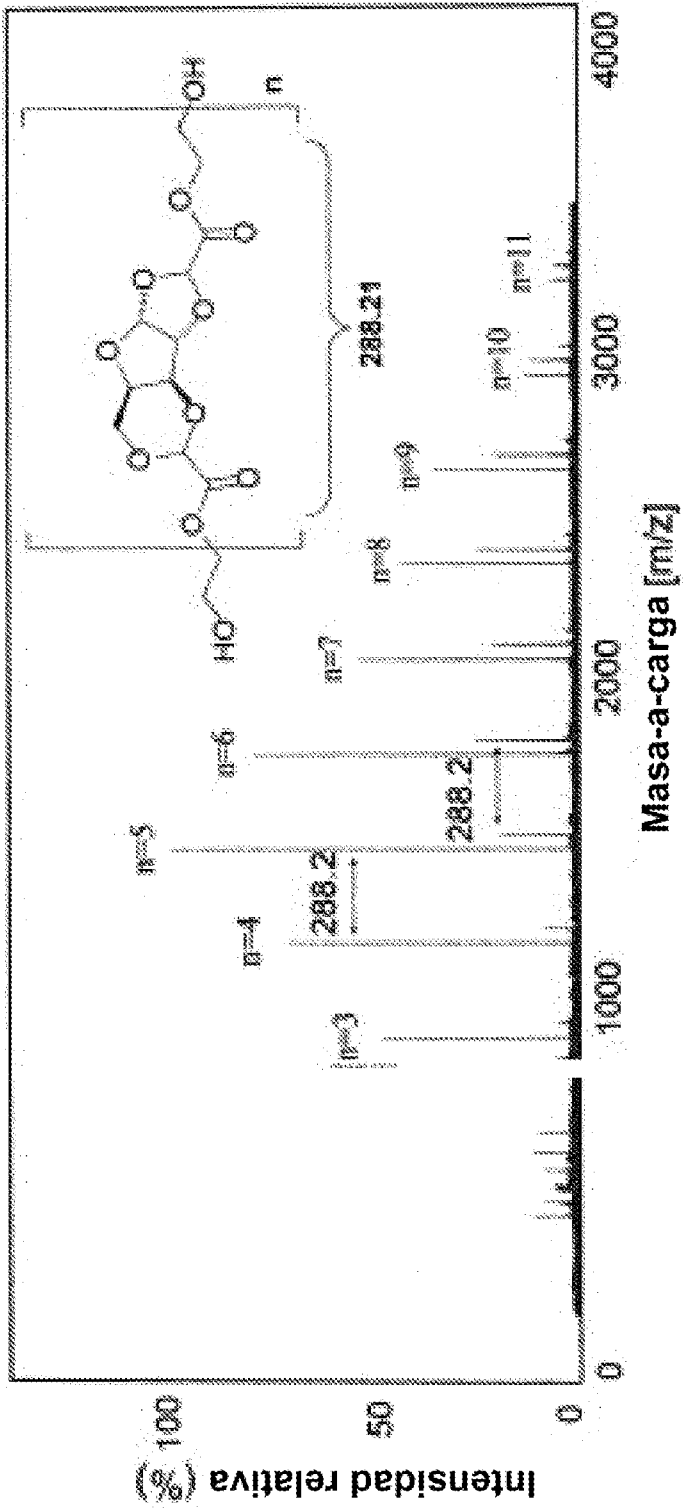


Figura 6

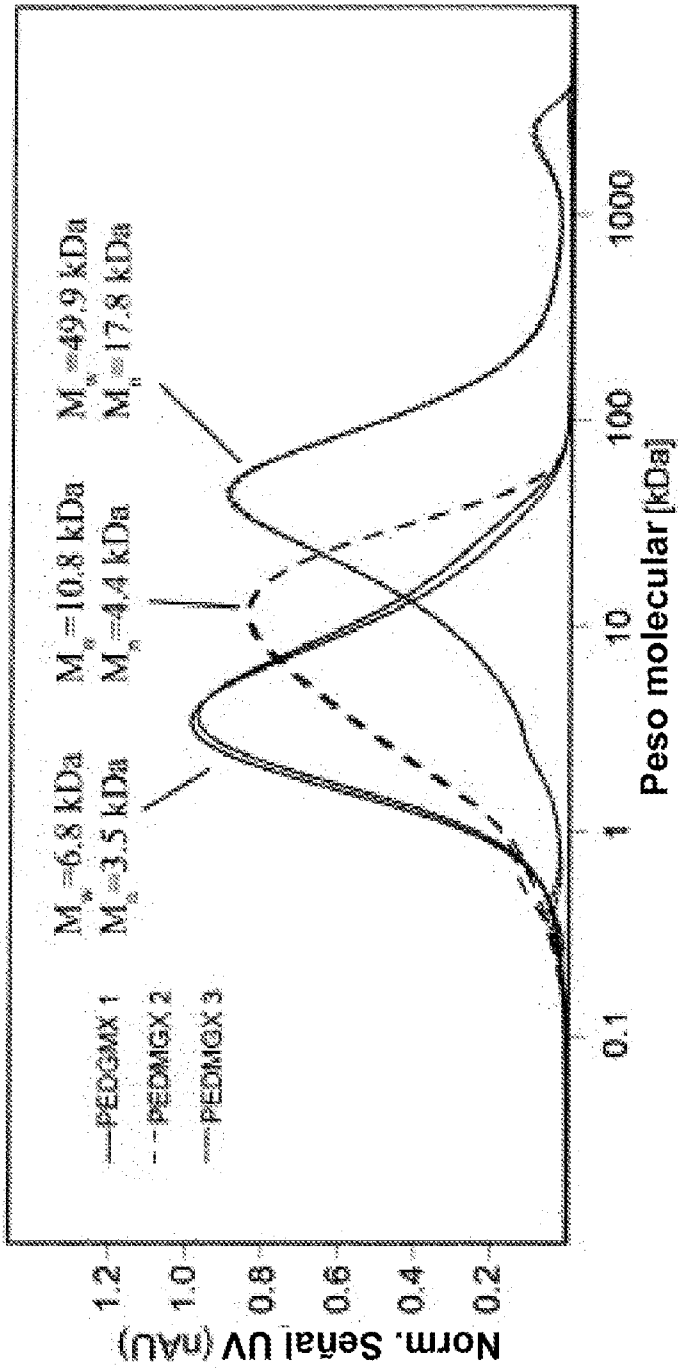


Figura 7

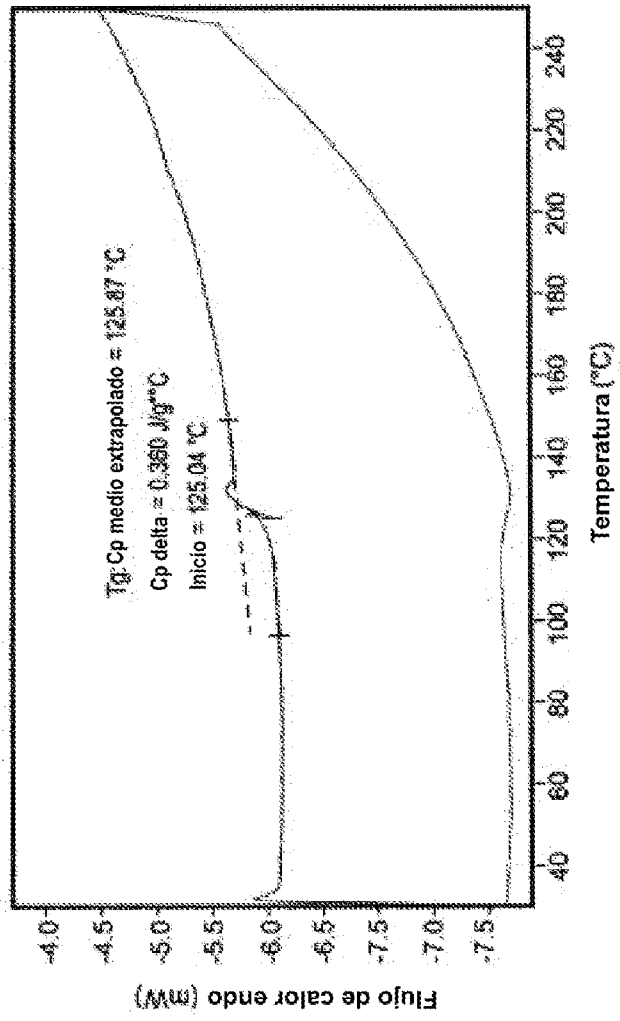


Figura 8

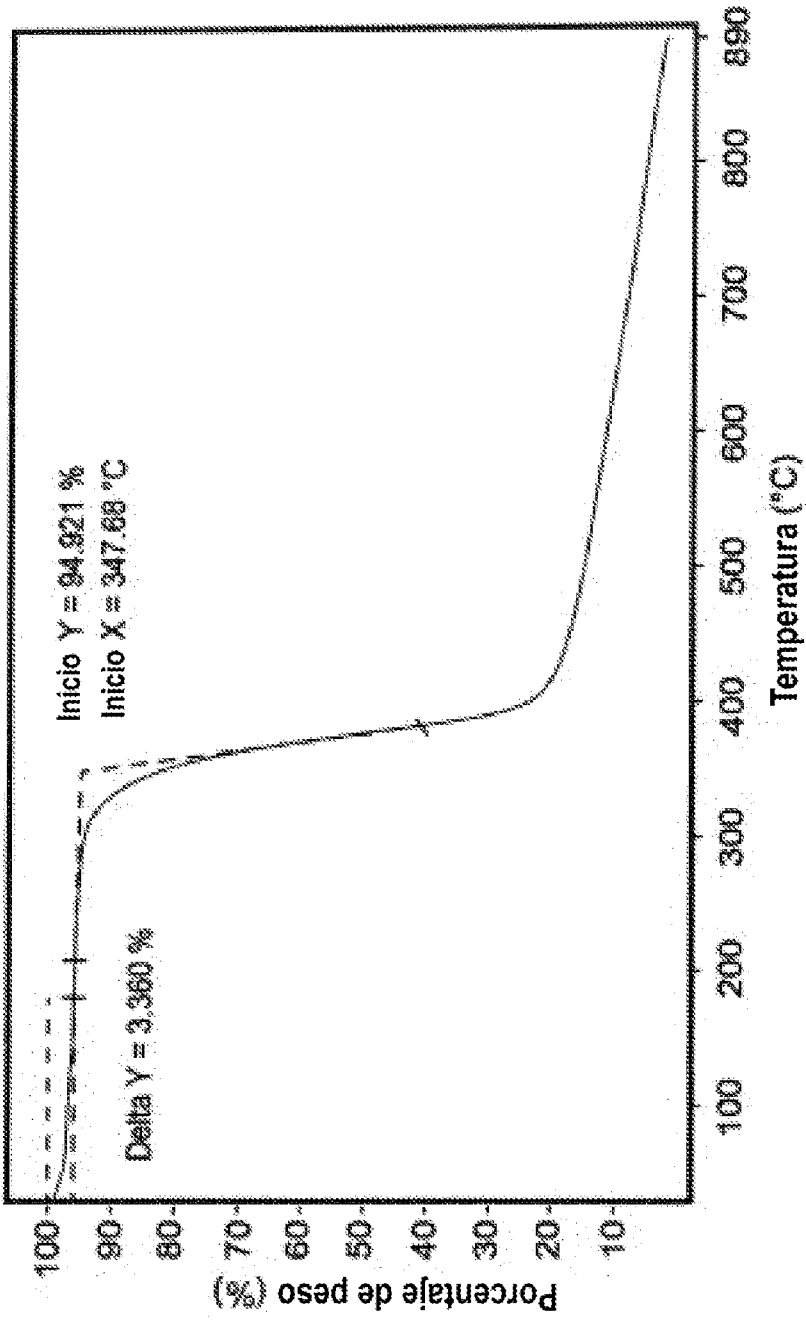


Figura 9