

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 910 945**

51 Int. Cl.:

C08G 63/181 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2015** **E 18169328 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.02.2022** **EP 3378881**

54 Título: **Proceso para mejorar el peso molecular de un poliéster**

30 Prioridad:

11.03.2014 NL 2012408

11.03.2014 US 201461951229 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
17.05.2022

73 Titular/es:

FURANIX TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)

Zekeringstraat 29

1014 BV Amsterdam, NL

72 Inventor/es:

KOLSTAD, JEFFREY JOHN;

GRUTER, GERARDUS JOHANNES MARIA;

DAM, MATHEUS ADRIANUS;

VAN BERKEL, JESPER GABRIËL;

SCHIAVONE, ROBERT JOSEPH y

ANDREWS, MARION L.

74 Agente/Representante:

MANRESA MEDINA, José Manuel

ES 2 910 945 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

Proceso para mejorar el peso molecular de un poliéster

5 La presente invención se refiere a un poliéster que comprende unidades de 2,5-furandicarboxilato de etileno.

El ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) es un diácido que se puede producir a partir de fuentes naturales como los
carbohidratos. Las rutas para su preparación usando oxidación con aire de furanos 2,5 disustituidos tales como 5-
10 hidroximetilfurfural o éteres del mismo con catalizadores que comprenden Co y Mn ya han sido descritas, por
ejemplo, en los documentos WO2010/132740, WO2011/043660 y WO2011/043661.

El documento US 2551731 describe la preparación de poliésteres y poliéster-amidas mediante la reacción de
glicoles con ácidos dicarboxílicos de los cuales al menos uno contiene un anillo heterocíclico, tal como 2,5 FDCA.
En condiciones de polimerización por fusión, utilizando metóxido de sodio y magnesio como catalizador, se hizo
15 reaccionar FDCA o éster dimetilico de FDCA y 1.6 equivalentes de etilenglicol en un paso de esterificación o paso
de transesterificación, respectivamente, a una presión ambiental entre 160 y 220 °C, después de lo cual se realizó
una policondensación entre 190 y 220°C a una presión de unos pocos mm Hg. El producto tuvo un punto de fusión
informado en 205-210 °C y fácilmente produjo filamentos de la fundición.

20 En el documento US 2009/0124763 se describen poliésteres que tienen una fracción de 2,5-furandicarboxilato
dentro de la cadena principal del polímero y que tienen un grado de polimerización de 185 o más y 600 o menos.
Estos polímeros se producen en un proceso de tres pasos que consisten en la esterificación de 2,5-FDCA o la
transesterificación del diéster del mismo con un diol, y un segundo paso que incluye la policondensación, seguido
de un tercer paso que consiste en una polimerización en estado sólido.

25 El primer paso se realiza a presión ambiental a una temperatura en un rango de 150 a 180°C, mientras que el
paso de policondensación se realiza al vacío a una temperatura en un rango de 180 a 230°C. Luego se purifica el
producto disolviéndolo en hexafluoroisopropanol, reprecipitándolo y secándolo, seguido del tercer paso, una
polimerización en estado sólido a una temperatura en el rango de 140 a 180 °C. Para la preparación de
30 poli(furandicarboxilato de etileno) en los dos primeros pasos se tardó más de 11 horas. El informe estableció que
el polímero tiene un punto de fusión de 170 °C. En los ejemplos se muestra que, a pesar de la etapa de
polimerización en estado sólido, el peso molecular de, por ej. el poli(etileno-2,5- furandicarboxilato) sigue siendo
bastante bajo.

35 El documento WO 2010/077133 divulga un proceso para preparar poliésteres que contienen furandicarboxilato en
el que el diéster de FDCA se transesterifica con un diol y la composición de éster así obtenida se somete a
policondensación. A continuación, el policondensado se puede someter a polimerización en estado sólido. En un
ejemplo, la polimerización en estado sólido se lleva a cabo durante 60 horas. Aunque el peso molecular del
poliéster obtenido es razonablemente alto, la duración de la polimerización en estado sólido es considerada
40 demasiado prolongada. En el documento WO 2013/062408 se describe una mejora, en donde el éster dimetilico
de FDCA se transesterifica con etilenglicol, o se usa bis(2-hidroxietil)-2,5-furandicarboxilato como material de
partida. El producto de transesterificación o este material de partida se somete luego a policondensación y,
después de una etapa de secado/cristalización, el policondensado se somete a polimerización en estado sólido
para mejorar el peso molecular del policondensado. En un ejemplo, el policondensado se molió y tamizó y la
45 fracción con un tamaño de partícula de 0,6 - 1,4 mm se cristalizó durante la noche a 110 °C. Esta fracción se
sometió a una polimerización en estado sólido que duró dos días.

En el documento WO 2013/120989 se describe un proceso continuo para la preparación de poli(furandicarboxilato
de etileno) en el que se mezcla FDCA o uno de sus diésteres con etilenglicol a temperatura elevada para dar una
50 pasta o una solución homogénea, la pasta o solución se convierte en un producto de esterificación de FDCA y
etilenglicol, el producto de esterificación es policondensada a presión reducida, realizándose la policondensación
en dos etapas. Según un ejemplo, se hizo reaccionar el éster dimetilico de FDCA con etilenglicol en una relación
molar de 1:1,7. En este ejemplo, las etapas posteriores a la producción del producto esterificado duraron 5 horas.
El producto de policondensación puede someterse, si se desea, a una polimerización en estado sólido. Sin
55 embargo, no se proporcionan detalles. En un ejemplo, se informó que el producto de policondensación tenía una
viscosidad intrínseca de 1,05 dL/g.

El documento KR 20140003167 describe un polímero de poliéster de excelente transparencia que se fabrica
utilizando un compuesto de éster de furandicarboxilato con procedencia de biomasa, con etilenglicol. En ejemplos
60 comparativos también se ha usado ácido furandicarboxílico. La relación molar de éster de furandicarboxilato a
etilenglicol puede ser de 1:1.1 a 1:4. La proporción de ácido furandicarboxílico a etilenglicol varía entre 1:1.2 y 1:2.
El documento no describe un paso de polimerización en estado sólido.

Es evidente que resultaría conveniente si pudiese lograrse que el proceso fuese alterado de modo que pudiera
65 obtenerse una mejora más rápida del peso molecular de dichos poliésteres. Sorprendentemente, ahora se ha

comprobado que cuando se somete un poliéster semi cristalino con una estructura particular a una polimerización en estado sólido, la polimerización en estado sólido avanza más rápidamente que lo informado en las especificaciones de las patentes antes citadas.

- 5 Por lo tanto, la presente invención proporciona un poliéster que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0.75 dl/g, un contenido de acetaldehído inferior a 0.5 mg/kg y una cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico en un rango de 5 a 30 meq/kg.

10 El poliéster se puede obtener a partir de un proceso en el que el poliéster de partida es semicristalino. La cristalinidad de un polímero tiende a afectar sus propiedades físicas, tales como su densidad y temperatura de fusión. La cristalinidad del polímero se puede determinar con calorimetría diferencial de barrido (DSC) al cuantificar el calor asociado con la fusión del polímero. El calor se puede informar como el porcentaje de cristalinidad al normalizar el calor de fusión al de una muestra 100% cristalina. Sin embargo, esas muestras son raras. Por lo tanto, la cristalinidad a menudo se expresa como entalpía neta en términos de número de Joules por gramo, cuyo
15 número se deriva de la técnica DSC. La entalpía de fusión y cristalización se puede determinar según la Norma ISO 1 1357-3. El poliéster de partida semicristalino tiene preferiblemente una cristalinidad de al menos 25 J/g, medida por DSC. Una entalpía máxima en términos de número de Joules por gramo es típicamente de 80 J/g. El poliéster de partida semicristalino que tiene un cierto grado de cristalinidad también tiene un punto de fusión T_m . El punto de fusión de un polímero se determina fácilmente mediante DSC y se mide en la parte superior del pico endotérmico. La norma ISO 1 1357-3 describe tal determinación del punto de fusión. De acuerdo con esta determinación, el poliéster de partida tiene adecuadamente una T_m de al menos 200°C. En poliéster altamente cristalino, la T_m puede exceder los 230°C y puede ser tan alta como 245°C. Se observa que durante el presente proceso el punto de fusión y la cristalinidad del poliéster aumentarán. El punto de fusión del poliéster de partida es preferentemente de al menos 210 °C y puede aumentar durante el proceso de tal manera que al final del mismo
20 puede superar los 220°C. La cristalinidad será entonces preferentemente superior a los 40 J/g. La cristalinidad estará entonces ventajosamente en el rango de 40 a 90 J/g.

El poliéster de partida semicristalino consiste adecuadamente en unidades de furandicarboxilato de etileno en al menos un 95% en moles. El resto puede comprender otras unidades monoméricas, como otros dioles y diácidos.
30 Otros dioles monoméricos adecuados incluyen dietilenglicol y otros diácidos adecuados, incluyen ácido tereftálico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido isoftálico. Más preferiblemente, el poliéster consiste en poli(2,5-furandicarboxilato de etileno) que además comprende residuos de dietilenglicol, en el que la cantidad de residuos de dietilenglicol asciende a un máximo de 0,045 moles de residuos de dietilenglicol por mol de 2,5-furandicarboxilato.

35 El poliéster inicial suele ser el producto de la esterificación de FDCA y etilenglicol, seguido de un paso de policondensación. El paso de policondensación generalmente se lleva a cabo en condiciones de fusión. De acuerdo con las enseñanzas del documento WO 2013/120989, la policondensación se puede realizar en dos pasos; una pre-policondensación a presión reducida y una policondensación posterior a un vacío reducido adicional. El policondensado resultante se puede someter a la polimerización en estado sólido según la presente invención. Tal policondensado ya tiene un cierto peso molecular relativamente alto. Si el policondensado ya tiene una VI inicial superior a 1,0 dL/g, el propósito principal de dicho paso adicional de polimerización en estado sólido puede ser lograr una reducción de los volátiles, como el acetaldehído, que se puede formar durante la policondensación en estado fundido además de un aumento adicional del peso molecular.

45 El peso molecular se expresa en términos de viscosidad intrínseca. Primero se determina la viscosidad relativa (n_{rel}) en una mezcla 60/40 p/p de fenol y tetratcloroetano a 30 °C y una concentración (c) de 0.4 g/dL. Este procedimiento es similar a la norma ASTM D4603 para la determinación de la viscosidad inherente del poli(tereftalato de etileno). Luego se calcula la viscosidad intrínseca usando la ecuación de Billmeyer:

$$50 \quad \text{Viscosidad intrínseca (VI)} = \{n_{rel} - 1 + 3 \cdot \ln(n_{rel})\} / (4 \cdot c)$$

La viscosidad intrínseca es convenientemente mayor a 0.45 dL/g y más preferiblemente está en el rango de 0.45 a 1.0 dL/g. Dado que el poliéster de partida debe pasar por un paso adicional de estado sólido, el peso molecular
55 está preferiblemente en el rango de 0.45 a 0.75 dL/g. Debido al estado sólido, el peso molecular aumenta, tal como de 0.65 a 1.2 dL/g, preferiblemente a una viscosidad intrínseca de al menos 0.75 dL/g, más preferiblemente en el rango de 0.75 dL/g a 1.0 dL/g.

60 Se puede formar acetaldehído durante la policondensación en estado fundido. Su contenido en poliésteres se puede determinar utilizando métodos conocidos. Un método adecuado se describe en ASTM F 2013; esto se describe para el tereftalato de polietileno, pero también se puede usar para el poliéster usado en la presente invención. Los solicitantes han descubierto que los policondensados pueden tener valores de acetaldehído de 18 mg/kg o más, antes de las etapas adicionales de polimerización en estado sólido como se describe en el presente documento. Los solicitantes también han descubierto que el proceso de polimerización en estado sólido descrito
65 en este documento puede reducir los niveles de acetaldehído a menos de 1 mg/kg (ppm) y preferiblemente a

menos de 0,5 mg/kg dentro de un tiempo de reacción razonablemente corto.

Como se enseña en el documento US 6569479, el acetaldehído se forma naturalmente durante el procesamiento de cualquier poliéster que contenga enlaces de etilenglicol. El compuesto se forma a través de una reacción de dos pasos: el primer paso es la escisión de una cadena de polímero, generando un grupo terminal de vinilo y un grupo terminal de ácido carboxílico. El segundo paso es la reacción del grupo terminal vinilo con un grupo terminal hidroxietilo, reformando la cadena polimérica y liberando acetaldehído. Cuando el polímero se usa en un recipiente para bebidas, el acetaldehído puede migrar desde la pared lateral del recipiente a la bebida con el tiempo. Durante la vida útil de un envase típico, varios cientos de ppb de acetaldehído pueden migrar desde la pared lateral del envase hacia la bebida. Para productos sensibles, como el agua, estos niveles de acetaldehído están significativamente por encima del umbral del sabor. En el documento US 4340721 se muestra que cuando el tereftalato de polietileno contiene más de 1 ppm de acetaldehído, el polímero no es adecuado para su uso como material para envases de bebidas. Por lo tanto, existe un gran deseo de limitar la cantidad de acetaldehído en los poliésteres que comprenden unidades de furandicarboxilato de etileno también a un nivel por debajo de 1 ppm (mg de acetaldehído por kg de poliéster).

El policondensado puede utilizarse como tal. Sin embargo, se prefiere someterlo a un pretratamiento antes de calentarlo para obtener el poliéster en estado sólido. Cuando el policondensado se recupera como material sólido de la etapa de policondensación, el policondensado tiende a ser bastante amorfo y solo semicristalino hasta cierto punto. Para convertir el policondensado en un material más cristalino, el policondensado se cristaliza preferentemente a una temperatura en el rango de 90 a 200 °C, más preferentemente de 140 a 180 °C. En determinadas disposiciones, la etapa de calentamiento puede conllevar el controlar la temperatura del gránulo durante la granulación de modo que la temperatura final del gránulo esté en un intervalo en el que se produzca la cristalización. Antes de cualquier paso de calentamiento adicional, se elimina adecuadamente toda agua que pueda quedar adherida del paso de granulación. Este procedimiento se lleva a cabo convenientemente por enfriamiento, es decir, llevando la temperatura del policondensado a la temperatura deseada, en el rango de 90 a 200 °C. Este enfriamiento se puede realizar por medio de un líquido, por ej. agua. Para el poli(2,5-furandicarboxilato de etileno) se ha descubierto que la cristalización más rápida ocurre aproximadamente a 170 °C. También se ha descubierto que, si las partículas se mantienen durante aproximadamente 1 hora a 120 °C, la posterior cristalización a 170 °C es más rápida. El programa óptimo de temperatura dependerá de las disposiciones particulares dispuestas para la cristalización. Típicamente, el policondensado se mantiene a una temperatura en el rango de 80 a 140 °C por un período de 0.2 a 3 h, preferiblemente de 0.5 a 2.5 h, seguido de un paso de cristalización durante 1 a 48 horas a una temperatura en el rango de 120 a 200°C. Se ha descubierto que las cadenas de poliéster en el policondensado cristalizan en estas condiciones produciendo un poliéster semicristalino deseado. También se ha descubierto que puede ser ventajoso usar un grado de agitación durante el pretratamiento y el período de cristalización, para reducir la propensión de las partículas a adherirse entre sí y provocar la formación de grumos. Asimismo, se ha descubierto que un pretratamiento térmico en agua a 80 a 95 °C también puede reducir la tendencia de las partículas a adherirse entre sí durante la posterior cristalización en el rango de 120 a 200 °C. Por consiguiente, existen varios protocolos ventajosos para llegar a la cristalinidad deseada, siendo todos completados por un paso de calentamiento de cristalización a 120 a 200°C. Una alternativa es someter el policondensado a un paso de calentamiento a 80 a 140 °C por un período de 0.2 a 3 h, seguido por el paso de calentamiento de cristalización. Una segunda alternativa es llevar a cabo dicho paso de calentamiento a 80 a 140 °C en un líquido, por ej., agua. El policondensado fundido también se puede granular mientras cristaliza usando, por ejemplo, un granulador que actúa bajo el agua.

Se ha observado que las cadenas de poliéster en el policondensado cristalizan en estas condiciones, produciendo un poliéster semicristalino. El poliéster así obtenido tiene adecuadamente una cristalinidad de al menos 25 J/g, medida por DSC. Adecuadamente, tiene un punto de fusión de al menos 200 °C, preferiblemente al menos 215 °C.

El poliéster de partida semicristalino tiene una cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico. De acuerdo con la presente invención, el poliéster de partida semicristalino debería tener una cantidad de grupos terminales carboxílicos de 15 a 122 meq/kg. La cantidad de grupos terminales carboxílicos está preferiblemente en el rango de 25 a 80 meq/kg. Además, el poliéster de partida también comprende grupos terminales hidroxilo. La cantidad de grupos terminales hidroxilo puede variar ampliamente. Preferiblemente, la cantidad de grupos terminales hidroxilo está en el rango de 25 a 100 meq/kg.

En este contexto, se observa que, durante la policondensación, algunos grupos carboxílicos pueden separarse del anillo de furano al que estaban unidos, dando lugar a grupos terminales descarboxilados.

En general, existe una serie de métodos para determinar los grupos terminales en los poliésteres. Dichos métodos incluyen métodos de titulación, infrarrojos y resonancia magnética nuclear (RMN). A menudo, se utilizan los métodos separados para cuantificar los cuatro grupos terminales principales: grupos terminales de ácido carboxílico, grupos terminales de hidroxilo, grupos terminales de éster metílico y los grupos terminales que se obtienen después de la descarboxilación. No obstante, A.T. Jackson y D.F. Robertson publicaron un método ^1H -

NMR para determinación de grupo terminal en el trabajo "Molecular Characterization and Analysis of Polymers" (J.M. Chalmers en R.J. Meier (eds.), Vol. 53 en "Comprehensive Analytical Chemistry", por B. Barcelo (ed.), (2008) Elsevier, páginas 171-203. En este método, el grupo terminal hidroxilo se determina en tereftalato de polietileno (PET) mediante el uso de una selección de solventes agresivos como 3-clorofenol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, ácido tricloroacético o trifluoroacético. Se prefiere usar 1,1,2,2-tetracloroetano deuterado (TCE-d2) como disolvente sin ninguna derivatización del poliéster. Puede llevarse a cabo un método similar para poliésteres que comprenden fracciones de furandicarboxilato y residuos de etilenglicol. La medición de los grupos finales para estos últimos poliésteres se puede realizar a temperatura ambiente sin un riesgo indebido de precipitación del poliéster de la solución. Dicho método $^1\text{H-NMR}$ que utiliza TCE-d2 resulta muy adecuado para determinar los grupos terminales hidroxilo (HEG), la descarboxilación y el contenido de grupos dietilenglicol (DEG). Las asignaciones de picos se establecen utilizando el pico de TCE en un cambio químico de 6.04 ppm. Se integra el pico de furano en un desplazamiento químico de 7.28 ppm y la integral se establece en 2.000 para los dos protones en el anillo de furano. El HEG se determina a partir de los dos protones de metileno del grupo terminal hidroxilo a 4.0 ppm. El contenido de DEG se determina a partir de la integral de los cambios de 3.82 a 3.92 ppm, que representan cuatro protones. Los grupos terminales descarboxilados se encuentran en un cambio de 7.64 a 7.67 ppm, lo que representa un protón. Cuando el poliéster también comprende grupos terminales de éster metílico, la señal de metilo se producirá a 3.97 ppm, lo que representa 3 protones.

Los grupos terminales de ácido carboxílico se determinan utilizando el método de valoración según la norma ASTM D7409, adaptado para poli(etileno 2,5-furandicarboxilato). Un método así modificado implica la valoración de una solución al 4% p/v de poli(etileno 2,5-furandicarboxilato) en orto-cresol con KOH 0,01 M en etanol como valorante hasta su punto de equivalencia, utilizando 0,5 mg de verde de bromocresol (2,6-dibromo-4-[7-(3,5-dibromo-4-hidroxil-2-metil-fenil)-9,9-dioxo-8-oxa-9 λ 6-tiabi- ciclo[4.3.0]nona -1,3,5-trien-7-il]-3-metil-fenol) en 0,1 ml de etanol como indicador.

A los efectos de la presente solicitud, los valores de HEG y los grupos terminales descarboxilados se obtienen mediante el método $^1\text{H-NMR}$ utilizando TCE-d2, mientras que los valores de CEG se determinan mediante el método de titulación descrito anteriormente.

El contenido de los diversos grupos terminales se puede expresar relativamente a otros grupos terminales. También es posible expresar la cantidad de grupos terminales en valor absoluto por unidad de peso de poliéster. Expresada como una característica absoluta, la cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico en el poliéster de partida semicristalino está ventajosamente en el rango de 25 a 80 meq/kg. El cálculo de la cantidad absoluta de grupos terminales de ácido carboxílico se obtiene directamente de la titulación.

Se pesan aproximadamente 10 mg de un poliéster y se colocan en un vial de vidrio de 8 mL. Se añaden al vial 0.7 ml de TCE-d2 y se disuelve el poliéster a temperatura ambiente mientras se agita la mezcla en el vial. La mezcla disuelta se somete a $^1\text{H-NMR}$, mientras que el pico de TCE-d2 se establece en 6.04 ppm. El pico de furano está centrado en 7.28 ppm, y se integra, y la integral se establece en 2.000, para representar los 2 protones en el anillo de furano. Las señales de $^1\text{H-NMR}$ se integran y las cantidades de los grupos terminales se calculan de la siguiente manera:

$$\text{Grupos terminales hidroxilo (HEG)} = 5494 * \text{integral a 4.0 ppm}/2;$$

$$\text{Grupos terminales descarboxilados (DecarbEG)} = 5494 * \text{integral a 7.65 ppm}.$$

Cuando el poliéster también comprende grupos terminales éster metílico, la señal de metilo se producirá a 3.97 ppm y el contenido de los grupos terminales éster se calcula entonces como:

$$\text{Grupos terminales de éster (EEG)} = 5494 * \text{integral a 3.97 ppm}/3.$$

Los resultados de estos cálculos son cantidades de los respectivos grupos finales expresadas en meq/kg. También es posible calcular un contenido relativo de grupos terminales de ácido carboxílico basado en la suma de los grupos terminales de ácido carboxílico y los grupos terminales hidroxilo. Para ello se utiliza la siguiente fórmula:

El poliéster de partida semicristalino que tiene una cantidad de grupos terminales hidroxilo además de grupos terminales de ácido carboxílico, tiene preferentemente un contenido de grupos terminales de ácido carboxílico, expresado como la fracción de la cantidad molar de grupos terminales de ácido carboxílico dividida por la suma de las cantidades molares de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico, en el rango de 0,10 a 0,7. Más preferiblemente, el contenido relativo de grupos terminales de ácido carboxílico está en el rango de 0.14 a 0.65 basado en la suma de los grupos terminales de ácido carboxílico e hidroxilo.

Puede resultar ventajoso tener un nivel reducido de grupos terminales de ácido carboxílico en el producto final, después de la polimerización en estado sólido. Estos solicitantes han comprobado que mientras se desea alcanzar

un alto nivel de CEG para lograr relación y grado de polimerización en estado sólido altos, puede desearse tener un nivel más bajo en el poliéster en estado sólido. Así, en realizaciones preferidas, la cantidad de CEG del poliéster en estado sólido es inferior a 30 meq/kg y más preferentemente inferior a 20 meq/kg. Adecuadamente, la cantidad de CEG está en el rango de 5 a 30 meq/kg, más preferiblemente en el rango de 7 a 20 meq/kg. También es ventajoso tener relativamente pocos grupos terminales descarboxilados y, en realizaciones preferidas, el contenido de grupos terminales descarboxilados es inferior a 15 meq/kg.

Como se indicó anteriormente, el proceso de la presente invención también permite la obtención de un poliéster en estado sólido que tiene un contenido reducido de acetaldehído. Al mismo tiempo, se ha mejorado el peso molecular. Preferentemente, la mejora ha dado lugar a un peso molecular correspondiente a una viscosidad intrínseca de al menos 0.75 dL/g. Tal poliéster es novedoso. Tal poliéster también logra concretar algo que se ha estado buscando desde hace mucho tiempo. Por consiguiente, la presente invención proporciona un poliéster que comprende unidades de etileno-2,5-furandicarboxilato; dicho poliéster tiene una VI de al menos 0.75 dL/g y un contenido de acetaldehído de como máximo 1 mg/kg, preferiblemente inferior a 0,5 mg/kg. Convenientemente, el poliéster tiene una cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico por debajo de los 30 meq/kg, preferiblemente de 5 a 30, más preferiblemente de 7 a 20 meq/kg.

Durante la polimerización en estado sólido también aumenta la cristalinidad. Los poliésteres en estado sólido según la invención tienen así también preferentemente una cristalinidad de al menos 50 J/g, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Preferiblemente, la cristalinidad está en el rango de 55 a 90 J/g.

El poliéster de partida semicristalino se prepara adecuadamente a partir de una mezcla de FDCA y etilenglicol por esterificación, seguida de policondensación y, opcionalmente, por el tratamiento térmico descrito anteriormente. La esterificación se realiza preferiblemente a partir de una mezcla inicial de FDCA y etilenglicol, en la que la relación molar de ácido 2,5-furanodicarboxílico a etilenglicol es de 1:1.01 a 1:1.15.

La reacción de esterificación del ácido furandicarboxílico y el etilenglicol es conocida en la técnica. Por lo tanto, el experto en la materia se dará cuenta de que, aunque no hay necesidad de usar un catalizador de esterificación, se puede contemplar el uso de dicho catalizador. Por tanto, en una realización, el ácido 2,5-furandicarboxílico y el etilenglicol se hacen reaccionar adecuadamente en presencia de un catalizador de esterificación. Como los catalizadores de esterificación son ventajosamente ácidos, y dado que uno de los reactivos es un ácido, no hay necesidad de utilizar un catalizador de esterificación. Sin embargo, cuando se usa dicho catalizador, es convenientemente un ácido de Brønsted o de Lewis. Los ácidos de Brønsted pueden ser ácidos minerales fuertes tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico. Los ácidos de Lewis adecuados incluyen compuestos de metales tales como cloruros, bromuros, tosيلات, alcóxidos y triflatos de metales seleccionados del grupo que consiste en titanio, estaño, calcio y mezclas de los mismos. También es posible utilizar ésteres orgánicos de ácidos metálicos, tales como los ésteres alquílicos de ácido titánico, ácido estánico y similares. Por lo tanto, el catalizador de esterificación se selecciona preferiblemente de entre catalizadores que contienen uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en titanio, zinc, estaño, calcio y antimonio. Los catalizadores, si se usan, pueden agregarse desde el comienzo de la reacción de esterificación. Sin embargo, dado que la esterificación transcurre fácilmente sin el uso de un catalizador de esterificación, la esterificación se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de un catalizador de esterificación, que se dedica a la reacción de esterificación.

En la reacción de esterificación se forma agua. Se ha descubierto que es ventajoso eliminar el agua que se ha formado durante la reacción de ácido 2,5-furanodicarboxílico y etilenglicol. De esta forma puede realizarse la reacción de esterificación, que es una reacción de equilibrio. La eliminación de agua de la mezcla de esterificación se puede realizar de cualquier manera conocida. Es adecuado hacer pasar toda agua formada en la fase de vapor a través de un condensador y eliminar el condensado que contiene el agua licuada. La fase de vapor puede comprender también algo de etilenglicol. Por lo tanto, la fase de vapor se pasa ventajosamente a través de un sistema de destilación en el que se separan el agua y el etilenglicol. El etilenglicol se recicla adecuadamente, al menos parcialmente, pero preferiblemente de forma sustancialmente completa, a la mezcla de esterificación. El agua así separada se desecha. Por lo tanto, el método de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo preferiblemente de modo que el agua sea eliminada en un sistema de rectificación en el que cualquier etilenglicol que se elimine con agua se separa del agua y se recicla al menos parcialmente.

Resultará evidente que el grado con el que el etilenglicol es arrastrado en la fase vaporosa del agua formada depende de la temperatura y de otras condiciones en las que se lleva a cabo la esterificación. Las condiciones que se utilizan en la técnica anterior incluyen una temperatura en el rango de aproximadamente 180 a 280 °C y presión ambiental aproximada. Estas condiciones se mantuvieron durante un período de aproximadamente 4 horas. En el método según la presente invención, la reacción de esterificación entre el ácido 2,5-furanodicarboxílico y el alquilendiol se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 160 a 240 °C. La presión está adecuadamente en el rango de 0.9 a 5 bar, y la reacción se continúa ventajosamente durante un período de 0.5 a 4 horas. La reacción se lleva a cabo convenientemente en una atmósfera inerte, tal como bajo nitrógeno, neón, helio o argón. La mezcla de partida puede comprender un diluyente, tal como agua, que se descarga adecuadamente durante la reacción. Como se indica en el documento US 2009/0124763, el punto final de la

reacción de esterificación se confirma cuando la mezcla de reacción se vuelve transparente, es decir, el llamado punto claro. Por lo tanto, la reacción de esterificación en el presente método se lleva a cabo adecuadamente al menos hasta que la composición de éster formada se vuelve clara. Si se desea, la reacción de esterificación puede continuar durante un período adicional.

Se ha descubierto que la reacción de esterificación del ácido 2,5-furanodicarboxílico es bastante rápida y, como resultado, es más común sobreesterificar y dejar una cantidad inadecuada de grupos terminales de ácido carboxílico en el poliéster. El alcance potencial de la reacción de esterificación se puede controlar de alguna manera mediante el uso de un parámetro adimensional definido en el presente documento como:

Potencial de esterificación (EsPo) = $(MR-1)^2 \cdot P_{H_2O}(T)$, en donde MR representa la relación molar del etilenglicol respecto del ácido 2,5-furandicarboxílico, en donde MR es mayor que 1;

$P_{H_2O}(T)$ representa la presión de vapor del componente puro (en bares) del agua a una temperatura T, que es la temperatura de reacción final en la mezcla de esterificación antes de que la presión se reduzca para entrar en la etapa de pre-policondensación. P_{H_2O} está determinado de acuerdo con una ecuación establecida para la presión de vapor del agua pura. La ecuación de Antoine $\log_{10} P = A - B/(C + T)$, en donde T es la temperatura al final de la esterificación, expresada en °C, A = 5.2594, B = 1810.94, y C = 244.485 da la presión de vapor necesaria de vapor de agua en bares. Se ha comprobado que los mejores resultados respecto del policondensado se obtienen si el potencial de esterificación es como máximo 0.8, preferiblemente de 0.05 a 0.5.

A este punto, la composición de éster se somete a un paso de pre-policondensación. Para ello, se reduce la presión y, opcionalmente, se agrega un catalizador de policondensación. El paso de pre-policondensación se usa para eliminar el etilenglicol en exceso o sin reaccionar y para reducir la presión para eliminar la mayoría de los otros volátiles, mientras se evita la formación excesiva de espuma o que se arrastre a las líneas de vacío. Se eleva la temperatura y comienza a producirse la reacción de policondensación, con liberación y eliminación del etilenglicol que se genera a través de la reacción. Es importante señalar que la reacción de esterificación también continúa, generando agua que también se elimina de la mezcla de reacción. En equipos de lotes muy pequeños, se puede usar el mismo reactor para todos los pasos de la reacción. Cuando la reacción se realiza en un equipo por lotes a mayor escala, esta etapa se puede completar en el mismo equipo que la reacción de esterificación, y después de esta etapa, la mezcla de reactivos se puede transferir a un recipiente especialmente diseñado para una buena transferencia de masa para promover la reacción de policondensación. Alternativamente, la mezcla de reactivos se puede trasladar a un recipiente diferente antes de iniciar la disminución de la presión y la policondensación previa y la policondensación se llevan a cabo en un solo recipiente. Es posible que la adición del catalizador de policondensación ya se haya producido al comienzo de la reacción de esterificación, por lo que en este punto ya no se desea agregar el catalizador al producto de esterificación.

También se pueden añadir otros compuestos, como agentes estabilizantes, antes de la esterificación o antes de la policondensación. Los agentes estabilizadores pueden incluir antioxidantes. Los antioxidantes preferibles son compuestos que contienen fosfito, compuestos de fosfato, compuestos de fosfonato y compuestos fenólicos impedidos. Los antioxidantes incluyen compuestos tales como fosfitos de trialquilo, fosfitos mixtos de alquilo/arilo, fosfitos de arilo alquilados, fosfitos de arilo estéricamente impedidos, fosfitos espirocíclicos alifáticos, fenilespirocíclicos estéricamente impedidos, bisfosfonitos estéricamente impedidos, fosfatos de alquilo, fosfatos de arilo, fosfatos mixtos de alquilo/arilo, fosfonoacetatos de alquilo, propionatos de hidroxifenilo, hidroxibencilos, alquifenoles, aminas aromáticas, aminas impedidas, hidroquinonas y mezclas de los mismos. Estos otros compuestos también se pueden añadir por lotes o en cualquier otro tipo de operación. Por lo tanto, las composiciones que comprenden el poliéster según la invención pueden comprender tales compuestos.

En una operación más continua, la reacción de pre-policondensación se puede realizar en un recipiente especial, en el que normalmente los vapores superiores son recolectados separadamente respecto de los vapores generados durante la etapa de esterificación. Durante esta etapa del proceso, la presión se reduce típicamente desde aproximadamente 1 bar o más como se usa durante la esterificación, hasta alrededor de 20 a 700 mbar, y más preferiblemente a alrededor de 20 a 100 mbar. La duración de la pre-policondensación está convenientemente en el rango de 0.5 a 2 horas.

A este punto, la composición de éster es sometida a un paso de policondensación. Como se sabe de la técnica anterior, la presión en este paso debe reducirse aún más. Se pueden aplicar presiones inferiores a unos 5 mbar y preferentemente inferiores a unos 3 mbar. Se prefieren presiones más bajas para una buena transferencia de masa y para eliminar el etilenglicol y el agua que son liberados en las reacciones de policondensación y esterificación, respectivamente. Las temperaturas de policondensación según la técnica anterior incluyen aproximadamente 180 a 280 °C. La policondensación según la invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 245 a 270 °C y adecuadamente a una presión de 0.05 a 5 mbar. En estas condiciones se asegura que tanto la composición de éster como el policondensado formado se encuentren en estado fundido. La policondensación se continúa adecuadamente durante un período que oscila entre 1 y 3 horas. Preferiblemente, el período combinado para las etapas de pre-policondensación y policondensación está en un rango de 1.5 a 4 horas.

La policondensación se puede dar por terminada una vez alcanzada la viscosidad intrínseca deseada. Esto se puede controlar midiendo el par de torsión de un agitador que se dispone en el reactor en el que se lleva a cabo la policondensación. También se puede monitorear, por ejemplo, mediante un viscosímetro de fusión a la salida del reactor en una disposición de proceso continuo. Cuando la viscosidad ya es suficientemente alta, la policondensación se detiene y se descarga el producto, obteniéndose el policondensado.

Como se indicó anteriormente, la policondensación se lleva a cabo preferentemente en presencia de un catalizador de policondensación. Se pueden usar muchos catalizadores de policondensación. Dichos catalizadores incluyen los catalizadores que comprenden uno o más elementos seleccionados de estaño, zinc, titanio, antimonio, calcio, manganeso, cobalto, hafnio, plomo, magnesio, aluminio, cerio, circonio y mezclas de los mismos. Estos compuestos pueden ser las sales de acetato o carbonato de estos metales. Alternativamente, también son posibles alcóxidos metálicos, compuestos de alquilmetal u otros compuestos organometálicos. Otros catalizadores adecuados incluyen los óxidos y haluros de los elementos mencionados. Los catalizadores preferidos incluyen alcóxidos de titanio, acetato de antimonio, óxido de antimonio y glicolato de antimonio, es decir, el producto de reacción de óxido de antimonio y etilenglicol. Las cantidades del catalizador de policondensación están típicamente en el rango de 0,005 mol% a 0,2 mol%, basado en el número de moles de ácido 2,5-furandicarboxílico en la mezcla de partida, preferiblemente en el rango de 0,01 a 0,10 mol%.

Los catalizadores de policondensación pueden ser añadidos a la composición de éster cuando se ha formado la composición de éster. También es posible añadir el catalizador de policondensación a la mezcla de partida de ácido 2,5-furandicarboxílico y etilenglicol, opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación. El catalizador de esterificación, si está presente, está adecuadamente presente en una cantidad de 0.005% en moles a 0,2% en moles, en base al número de moles de ácido 2,5-furandicarboxílico en la mezcla de partida, preferiblemente en el rango de 0.02 a 0.15% en moles. Cuando se agrega el catalizador de policondensación a la mezcla de partida, la composición de éster formada no se aísla adecuadamente, pero después de formar la composición de éster, el producto resultante se mantiene en la zona de reacción donde tuvo lugar la esterificación, y el producto se usa como tal en el paso de policondensación. Por lo tanto, el poliéster de partida semicristalino utilizado en el proceso de la presente invención preferiblemente comprende además uno o más catalizadores de esterificación y/o policondensación. Los catalizadores adecuados son los que se ha descrito anteriormente, habiéndose seleccionado los catalizadores de esterificación y/o policondensación preferiblemente de los catalizadores de esterificación y policondensación que comprenden un metal seleccionado del grupo que consiste en titanio, estaño, calcio, antimonio, germanio, manganeso, cobalto, plomo, magnesio, aluminio, cerio, circonio y hafnio.

Cuando se ha bajado la temperatura en el paso de policondensación para terminar la policondensación, el policondensado obtenido se solidificará. El policondensado así obtenido se somete adecuadamente al tratamiento térmico como se describe anteriormente antes de que se use en la polimerización en estado sólido a una temperatura de $(T_m - 40^\circ\text{C})$ a T_m .

El poli(2,5-furandicarboxilato de etileno) es un poliéster que cristaliza lentamente en condiciones de reposo. Se pueden agregar agentes de nucleación al poliéster para aumentar la densidad de nucleación y, de ese modo, aumentar la tasa de cristalización general en condiciones de reposo.

Para la cristalización del poliéster utilizado en el proceso de acuerdo con la presente invención, normalmente antes de un proceso SSP, la cristalización se puede llevar a cabo a partir de la masa fundida (como se puede hacer en un peletizador bajo el agua con cristalización in situ) o a partir del estado vítreo (después del enfriamiento de los granulados de polímero). Con este fin, puede ser deseable añadir un agente de nucleación al poliéster después de la policondensación, normalmente todavía en fase fundida. Los niveles típicos de adición serán de 0.05 - 2% en peso, o más preferentemente de 0.1 a 1% en peso, en base al poliéster total. Los minerales inorgánicos se pueden agregar en niveles más altos, como hasta un 5 o incluso un 10 % en peso, si se desea.

Entre los agentes nucleantes se incluyen minerales inorgánicos, sales orgánicas, ceras de alto punto de fusión u otros polímeros. Ejemplos de minerales inorgánicos incluyen talco, dióxido de titanio, sílice fundida, nitrato de boro, mica y carbonato de calcio. Algunos ejemplos de sales orgánicas estearato de sodio, estearato de zinc, otras sales de estearato, sales de otros ácidos grasos, sal disódica de FDCA, sal sódica de sacarina, sales de ácido benzoico, fosfonatos aromáticos, sales de éster de ácido sulfónico de ácido isoftálico y materiales comerciales como bis(4-propilbencilideno) propil sorbitol, disponible en el mercado como Millad®NX88 de la firma Milliken Chemicals y 3,4- Sorbitol de dimetilbencilideno, disponible en el mercado como Millad®3988, sales y ésteres de fosfato, disponibles en el mercado como NA-11, sal sódica de metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato, o NA-21, aluminio-hidroxibis[2,2"-metileno-bis(4,6-di-t-butil-fenil) -fosfato. Las ceras de alto punto de fusión incluyen materiales como estearamidas y erucamidas, o bis-amidas. Los polímeros pueden incluir materiales como ionómeros, por ejemplo, ionómeros Surlyn de Du Pont, o ionómeros Aculyne de Rohm and Haas, PEG2000 (polietilenglicol), PET, PBT u otros. También se pueden usar agentes nucleantes en la cristalización de polímeros en diferentes situaciones. La cristalización de polímeros se puede realizar por varias razones, cada una de las cuales, a su vez, se llevaría a cabo bajo diferentes condiciones. Por ejemplo, para crear una semi- parte cristalina

en una máquina de moldeo por inyección, sería necesario tener una cristalización rápida del polímero durante el enfriamiento de la masa fundida. Por otro lado, para la cristalización del material antes del secado de los restos recuperados, sería deseable que el polímero cristalizara rápidamente desde el estado vítreo, o durante el calentamiento (up-heat).

Se ha descubierto que resulta muy ventajoso pasar el policondensado así obtenido por un paso de granulación, a fin de obtener partículas sólidas. Para ello, la masa fundida se puede hacer pasar a través de una matriz que produzca hebras que se enfrían en agua y que se cortan en partículas pequeñas. Tales partículas son típicamente de tamaño uniforme y de forma cilíndrica. La masa fundida también puede someterse a un proceso conocido como "peletización bajo agua" o "troquelado frontal", en el que la masa fundida se pasa a través de una matriz, con una multitud de orificios, que está en contacto por un lado con un medio refrigerante, como el agua, y se utiliza un cubo giratorio de cortadores para cortar la masa fundida emergente para formar gránulos. Esas partículas son típicamente de tamaño uniforme y casi esféricas. También se pueden utilizar otros métodos. Como ejemplo, las virutas sólidas de policondensado se pueden moler en partículas pequeñas. Las partículas son adecuadamente tales que el número medio de partículas por gramo está en el rango de 40 a 350 partículas por gramo. Por lo general, dicho tamaño de partícula se reduce a partículas de poliéster con una masa de 2.8 a 28 mg.

Sorprendentemente, se ha descubierto que la polimerización en estado sólido avanza a una velocidad mayor con los poliésteres de partida que se usan en el proceso de esta invención. En particular, se ha descubierto que los poliésteres de partida que están fuera del objeto de esta invención experimentan una polimerización en estado sólido a una velocidad razonable cuando el tamaño de partícula es muy pequeño, pero tienen una polimerización en estado sólido muy lenta cuando el tamaño de las partículas es superior a aproximadamente 2 mg, o hay menos de 500 partículas por gramo. Siendo este el caso, el experto en la materia puede seleccionar el tamaño de partícula de poliéster más factible para someterlo a polimerización en estado sólido. Convenientemente, el tamaño de partícula se selecciona de manera que haya de 40 a 350 partículas por gramo. Normalmente, dicho tamaño de partícula se reduce a partículas de poliéster con una masa de 2.8 a 28 mg. Tales partículas se pueden preparar fácilmente directamente a partir del policondensado y aun así proporcionar una buena velocidad de polimerización cuando se las somete a polimerización en estado sólido. Estas partículas son adecuadas para el transporte neumático, se pueden secar convenientemente con un flujo de gas y se pueden fundir adecuadamente en un equipo típico de extrusión de polímeros, sin riesgos indebido como, por ejemplo, causados por un exceso de polvo. El tratamiento térmico a una temperatura de 90 a 160 °C que se ha descrito anteriormente se realiza preferentemente con las partículas del policondensado.

Cuando se someten los poliésteres de partida al proceso de la invención pueden obtenerse índices de elevación, determinados como el incremento de VI en dL/g por hora, superiores a 0.0040 dL/g.hr, y más preferiblemente superiores a 0.0080 dL /g.hr.

El poliéster de partida semicristalino en el proceso según la presente invención se lleva a una temperatura en el rango de (Tm-40°C) a Tm. Adecuadamente, el poliéster se calienta a una temperatura en el rango de (Tm-40°C) a Tm durante un período de 120 h como máximo, preferiblemente de 2 a 60 h. Esto representa una reducción significativa en el tiempo en comparación con las polimerizaciones en estado sólido ejemplificadas en los documentos WO 2010/077133 y WO 2013/062408. Las temperaturas de estado sólido que se aplican en el proceso según la presente invención también son más altas que las aplicadas en el documento US 2009/0124763. Mientras que las temperaturas de las polimerizaciones en estado sólido según el documento US 2009/0124763 están en el rango de 140 a 180 °C, los rangos de (Tm-40 °C) a Tm en el proceso según la invención harán que el poliéster de partida semicristalino pueda ser adecuadamente calentado a una temperatura en el rango de 180 a 220°C, más preferiblemente de 185 a 210°C para obtener el poliéster en estado sólido. Como se indicó anteriormente, los valores de Tm son preferiblemente de 200 a 220 °C, y pueden llegar incluso a 245 °C.

La solidificación se lleva a cabo adecuadamente a presión atmosférica en presencia de un flujo de gas inerte, en particular nitrógeno, argón, helio o neón. Alternativamente, el estado sólido se puede realizar a presiones por debajo de la presión atmosférica, por ej., a presiones por debajo de 100 mbar, más preferiblemente por debajo de 20 mbar.

Asimismo, también pueden utilizarse ventajosamente reactores, equipos y controles para la polimerización de estado sólido del poli(tereftalato de etileno) como los descriptos en el libro *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters* de J. Scheirs and T.E. Long (eds.), Wiley, 2003, para la polimerización en estado sólido de la presente invención. Cuando se lleva a cabo en un proceso a presión atmosférica con un flujo de gas inerte, el gas inerte se somete preferiblemente a un paso de limpieza del gas después de haber pasado a través de las partículas, para reciclarlo de manera eficiente. Los solicitantes han descubierto que la polimerización en estado sólido puede ralentizarse a velocidades inaceptables en tiempos muy prolongados y, en esos casos, si aún no se ha obtenido la VI final deseada, puede ser útil detener el proceso, someter la resina a extrusión y granulación, para luego comenzar la cristalización y la polimerización en estado sólido nuevamente.

[1] La invención se ilustrará adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

En una primera serie de experimentos, se utilizó un poliéster que se preparó a partir del éster dimetílico de FDCA con un gran exceso de etilenglicol en comparación con el diéster de FDCA, para preparar un bis(2-hidroxietil)-2,5-furandicarboxilato purificado. Esto se sometió a policondensación en presencia de 300 ppm de antimonio como catalizador de policondensación, produciendo un poli(etilen-2,5-furandicarboxilato) con un peso molecular medio numérico (Mn) de aproximadamente 15.000, correspondiente a una VI de 0.42. dl/g. La cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico (CEG) del poliéster se evaluó en menos de 10 meq/kg y la cantidad de grupos terminales hidroxilo (HEG) se evaluó en > 160 meq/kg. El contenido relativo, expresado como CEG/(CEG+HEG) fue inferior a 0.06. El poliéster se dividió en fracciones de diferentes rangos de tamaño de partícula. Las fracciones se sometieron a polimerización en estado sólido a una temperatura de aproximadamente 200 °C durante un período de hasta 8 horas. Para cada fracción se determinó el Mn durante la polimerización y se determinó un VI equivalente utilizando la ecuación $VI (dL/g) = 1,62 \cdot 10^{-4} \cdot Mn^{0.820}$. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

En una segunda serie de experimentos, un poli(etilen-2,5-furandicarboxilato) preparado a partir de MEG y FDCA que tiene un Mn de alrededor de 17.000, correspondiente a una VI de alrededor de 0.49 dL/g, se sometió a polimerización en estado sólido bajo las mismas condiciones, tal como se aplicaron en la primera serie de experimentos, incluida una temperatura de polimerización en estado sólido de 200°C. También en este caso se utilizaron fracciones de diferentes tamaños de partículas. El poliéster tenía una cantidad de CEG de 66 meq/kg y una cantidad evaluada de HEG de 87 meq/kg. El contenido relativo, expresado como CEG/(CEG+HEG) fue de aproximadamente 0,43. Los resultados también se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

Poliéster con CEG inferior a 10 Mn y VI de fracciones tras polimerización en estado sólido							
Fracciones, mm →	Tiempo, hr ↓	0.6-1.4		0.3-0.4		0.1-0.2	
		Mn	VI	Mn	VI	Mn	VI
		14,700	0.423	14,700	0.423	14,700	0.423
		16,500	0.465	21,500	0.578	22,400	0.598
		18,500	0.511	25,200	0.659	29,400	0.747

Tabla 2

Poliéster con CEG de 66 meq/kg, Mn y VI de fracciones tras polimerización en estado sólido							
Fracciones, mm →	Tiempo, hr ↓	0.6-1.4		0.3-0.4		0.1-0.2	
		Mn	VI	Mn	VI	Mn	VI
		17,500	0.488	17,500	0.488	17,500	0.488
		19,800	0.540	22,400	0.598	23,100	0.613
		30,500	0.770	30,700	0.774	30,400	0.768

De la comparación entre los resultados de las Tablas 1 y 2 resulta evidente que, aunque los índices de polimerización en estado sólido sean similares respecto de las partículas más pequeñas (fracción de 0.1-0.2 mm), cuando el tamaño de partícula aumenta, el índice de polimerización en estado sólido del poliéster con CEG/(CEG+HEG) de 0.43 y CEG de 66 meq/kg tiene un resultado mejor que el poliéster de la comparación. Como referencia, un gránulo esférico de 1 mm de diámetro tendría un peso de 0.75 mg o contendría 1300 partículas/gramo.

EJEMPLO 2

Se mezclaron etilenglicol (MEG) y ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) en una relación molar MEG:FDCA de 1.12 junto con Sb₂O₃ como catalizador, presente a 314 ppm de antimonio. La mezcla de reacción contenía además 80 ppm (0.09 mmol/mol) de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). La mezcla se sometió a esterificación sin adición de un catalizador de esterificación durante un período de tiempo (t_e) a una temperatura elevada. El agua que se formó fue evaporada y pasada a una columna de destilación. El agua condensada se eliminó y cualquier MEG que quedara atrapado o evaporado se recicló nuevamente y se añadió a la mezcla de la reacción. La reacción continuó

a presión atmosférica hasta que se recogió el 80% del agua hipotética, en base a la alimentación de ácido furandicarboxílico. La temperatura en ese momento era de 214 °C y el tiempo de reacción fue de 175 minutos. Se redujo la presión y se inició la prepolicondensación, alcanzando la presión 20 mbar en aproximadamente 80 minutos. El punto de partida de vacío se cambió en este punto para que cualquier etilenglicol adicional pudiera eliminarse sin pasar por la columna de destilación. La presión se redujo aún más por debajo de 5 mbar. La composición de éster con el catalizador se sometió a una policondensación a una temperatura de 261 °C durante 150 minutos. La viscosidad intrínseca (VI) fue de unos 0.61 dL/g. El CEG relativo se determinó como CEG/(CEG + HEG). El contenido de acetaldehído estuvo muy por encima de los 15 ppm. Las condiciones de reacción y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Esterificación				Policondensados		VI, dL/g	Indice P	relativo. CEG	HEG, meq/kg	CEG, meq/kg
MEG/FDCA	T, °C	t., min	EsPo	T, °C	Tp, min					
1.12	214	175	0.29	261	150	0.61	4.06	0.30	59	25

El policondensado anterior, que tiene una VI de 0.61 dL/g, una relación de CEG relativa de 0,30 y un contenido de CEG absoluto de 25 meq/kg, se cristalizó aumentando su temperatura a 125 °C y manteniéndolo durante aproximadamente 1 hora, después de lo cual el material se enfrió y se rompieron los aglomerados. A continuación, el material se calentó a 170 °C y se mantuvo durante unas 3 h, seguido de una rampa de temperatura a 195 °C (a una velocidad de 12.5 °C/h) y se mantuvo durante unas 12 horas. El material así obtenido exhibió un punto de fusión máximo de 204 °C y una cristalinidad de 50 J/g según lo determinado por DSC. El material se cargó en una secadora giratoria al vacío y se sometió a polimerización en estado sólido calentando al vacío a 190-195 °C. Los chips se muestrearon periódicamente, con los resultados que se muestran en la Tabla 4 a continuación. En la Tabla se muestran la viscosidad intrínseca (VI), el punto de fusión pico (T pico) y la cristalinidad (dHm) al cargar en la secadora y después de 13 y 50 horas en la secadora, respectivamente. La tabla muestra además el índice de aumento de la VI, expresado en dL/g.hr (también conocido como índice de elevación).

Tabla 4

Tiempo (hrs)	VI, dL/g	Indice de elevación (desde t=0 hrs) dL/g.hr	T pico, °C	dHm, J/g
0	0.56		204	50
13	0.67	0.0085	209	58
50	0.79	0.0046	217	66

El experimento muestra que el tratamiento térmico en estado sólido da como resultado un aumento del peso molecular, como lo muestra el aumento de la viscosidad intrínseca, y una mayor cristalinidad, como lo muestra el mayor valor en la medición de DSC. Los gránulos tenían un tamaño en el rango de 40-350 gránulos/gramo. El contenido de acetaldehído del poliéster después de la polimerización en estado sólido tenía un contenido de acetaldehído de 0.3 mg/kg (ppm). El contenido de dietilenglicol fue de 0.044 mol/mol de FDCA. El contenido final de CEG fue de 11 meq/kg, determinado por titulación. El contenido de grupos terminales descarboxilados fue de 14 meq/kg, según lo determinado por NMR.

EXPERIMENTO COMPARATIVO 1

Se preparó un polímero a base de furandicarboxilato a partir de una mezcla de partida que comprendía el dimetiléster de FDCA y etilenglicol en una relación molar de 1:2.0 en presencia de 120 ppm de zinc (añadido como acetato) como catalizador de transesterificación y 300 ppm de antimonio (añadido como glicolato) para la esterificación. Este experimento está de acuerdo con las enseñanzas de WO 2013/120989. Durante la transesterificación se eliminó el metanol formado y todo el etilenglicol evaporado se recicló a la mezcla de reacción. La transesterificación continuó durante 2 horas a un máximo de 210 °C. La mezcla obtenida luego de 2 h fue sometida a una reducción de presión y prepolicondensación a 390 a 530 mbar y una temperatura de 210 °C por 2 h, y posteriormente a una policondensación a una presión menor a 2 mbar y una temperatura de 240 °C por 2 h. 4 horas Después de la polimerización en estado fundido, el material tenía una VI de 0.33 dL/g, una relación de CEG relativa de menos de 0,05 y un contenido absoluto de CEG de 9 meq/kg. El contenido de éster metílico fue de 13 meq/kg. El contenido de HEG fue superior a 200 meq/kg. El contenido de acetaldehído estaba muy por encima de 15 ppm. Parecía que el proceso tomó más de 8 horas para obtener un poliéster de peso molecular relativamente bajo.

El material se tamizó para eliminar el polvo y las partículas largas, ya que había una cantidad significativa de polvo. A continuación, el material se calentó en un secador de tambor rotatorio al vacío, para secar, cristalizar y poner en estado sólido las virutas. La Tabla 5 a continuación muestra el proceso. El material se calentó a 180-195 °C, pero se había producido una aglomeración importante, por lo que era necesario descargar el material con frecuencia para romper los aglomerados.

Tabla 5

Tiempo (hrs)	VI, dL/g	Indice de elevación (desde t=0 hrs) dL/g.hr	T pico, °C	dHm, J/g
0	0.33		211	41
142	-		211	55
330	0.49	0.0005	217	78
400	0.52	0.0005	220	74
570	0.61	0.0005	229	86
828	0.68	0.0004	228	87
972	0.76	0.0004	231	87

La Tabla 5 muestra que los poliésteres que no tienen la cantidad deseada de grupos terminales de ácido carboxílico solo pueden polimerizarse al peso molecular deseado exponiendo el poliéster a condiciones de estado sólido durante mucho tiempo y exhiben un índice de elevación muy bajo. Los gránulos tenían un tamaño en el rango de 40-350 gránulos/gramo. No fue sino hasta después de 972 horas que se midió que el contenido de acetaldehído era de 0.5 ppm y el contenido final de CEG fue de 3 meq/kg.

REIVINDICACIONES

1. Poliéster que comprende unidades de etileno-2,5-furandicarboxilato; dicho poliéster tiene una VI de al menos 0.75 dl/g, un contenido de acetaldehído de menos de 0.5 mg/kg y una cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico en el rango de 5 a 30 meq/kg, todo medido según se describe en la descripción.
5
2. Poliéster según la reivindicación 1, que tiene una cristalinidad de al menos 40 J/g, medido por calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry - DSC).
- 10 3. Poliéster según la reivindicación 1 o 2, obtenible en un proceso para mejorar el peso molecular de un poliéster de partida semicristalino que comprende unidades de 2,5-furandicarboxilato de etileno, calentando el poliéster de partida semicristalino, que tiene un punto de fusión T_m , medido como se describe en la descripción, en una temperatura en el rango de ($T_m-40^{\circ}\text{C}$) a T_m para obtener un poliéster de estado sólido, en donde el poliéster de partida semicristalino tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0.45 dl/g, y una
15 cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico en el rango de 15 a 122 meq/kg.
4. Poliéster según la reivindicación 3, en el que el poliéster de partida semicristalino se calienta a una temperatura en el rango de ($T_m-40^{\circ}\text{C}$) a T_m durante un periodo como máximo 120 h., preferiblemente de 2 a 60 h.