

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 962 479**

⑮ Int. Cl.:

C08G 63/181 (2006.01)
C08G 63/668 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2018** PCT/US2018/019340

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2018** WO18156838

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2018** E 18709875 (1)

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2023** EP 3585828

④ Título: **Proceso para preparar poli(furandicarboxilato de alquíleno)**

⑩ Prioridad:

24.02.2017 US 201762462950 P

④ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.03.2024

⑩ Titular/es:

COVATION INC. (100.0%)
800 Prides Crossing, Suite 201
Newark, DE 19713, US

⑩ Inventor/es:

SUNKARA, HARI BABU y
PIGLIACAMPI, PAUL J.

⑩ Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 962 479 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 preparar poli(furandicarboxilato de alquíleno)

5 **Campo de la divulgación**

La divulgación del presente documento se refiere a procesos para fabricar poli(furandicarboxilato de alquíleno), tales como poli(furandicarboxilato de trimetileno), en presencia de un catalizador metálico y al menos un compuesto de antraquinona.

10

Antecedentes

15 Los poliésteres son una clase importante de polímeros de importancia industrial. Los poliésteres se usan en muchas industrias, incluidos artículos de ropa, alfombras, películas de envasado, pinturas, componentes electrónicos y transporte. Habitualmente, los poliésteres se producen mediante la condensación de uno o más diácidos o ésteres de los mismos con uno o más dioles, en donde los materiales de partida se derivan del petróleo.

20 El poli(furandicarboxilato de trimetileno) (PTF) es un nuevo polímero importante, en donde los materiales de partida ácido furanodicarboxílico o un éster del mismo y 1,3-propanodiol se pueden producir a partir de materia prima de biomasa. El ácido furandicarboxílico (FDCA) se puede producir a partir de la oxidación del hidroximetilfurfural (que está fácilmente disponible en varias fuentes, por ejemplo, biomasa y/o jarabe de maíz con alto contenido de fructosa), y el 1,3-propanodiol se puede producir mediante la fermentación del azúcar. Ambos materiales son materiales renovables que están comenzando a producirse en cantidades significativas desde el punto de vista industrial.

25 Aunque el PTF se puede fabricar a partir de materiales que son el 100 % renovables, la producción del polímero ha presentado importantes desafíos. Por ejemplo, los catalizadores de titanio habitualmente usados en transesterificación y policondensación para producir PTF también pueden producir impurezas que pueden conferir un color amarillo indeseable al PTF (ver por ejemplo el documento US 9 567 431 B2).

30 Se necesitan procesos para preparar polímeros de poli(furandicarboxilato de alquíleno) que tengan menos color. Por añadidura, existe la necesidad de producir polímeros fundidos en condiciones suaves sin sacrificar la productividad y manteniendo al mismo tiempo una alta calidad.

Sumario

35

En el presente documento se desvelan procesos para preparar polímeros de poli(furandicarboxilato de alquíleno) y polímeros producidos mediante dichos procesos.

40

Un primer aspecto de la invención proporciona un proceso que comprende las etapas:

45

a) poner en contacto una mezcla que comprende éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos, y un catalizador metálico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 220 °C para formar prepolímero,

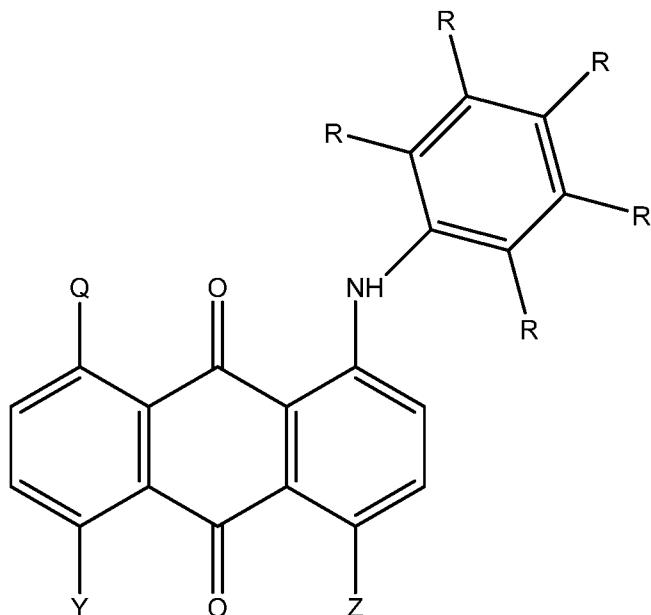
50

en donde la proporción molar del éster dialquílico del ácido furandicarboxílico al diol está en el intervalo de 1:1,3 a 1:2,2;

b) realizar la policondensación calentando el prepolímero a presión reducida hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 260 °C para formar polímero de poli(furandicarboxilato de alquíleno);

55

c) añadir independientemente a la etapa a) y/o a la etapa b) al menos un compuesto de antraquinona representado por la Estructura A



Estructura A

- 5 en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, OH, alquilo C₁-C₆, NHCOCH₃, SO₂NHC₆H₁₁, y cada Q, Y, y Z se seleccionan independientemente entre H, OH, NH₂, y NHR', en donde R' es ciclohexilo o arilo sustituido; y
en donde la velocidad de policondensación en la etapa c) es más rápida en presencia del compuesto de antraquinona que sin él.
- 10 En una realización, el compuesto de antraquinona se añade en la etapa a) poniendo en contacto la mezcla. En otra realización, el compuesto de antraquinona está presente en la mezcla en una concentración en el intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 20 ppm, basándose en el peso total del polímero. En una realización adicional, el compuesto de antraquinona se añade en la etapa b) realizando la policondensación. En otra realización más, el compuesto de antraquinona está presente en el prepolímero en una concentración en el intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 20 ppm, basándose en el peso total del polímero. En una realización adicional, el compuesto de antraquinona es 1,4-bis[(2,4,6-trimetilfenil)amino]antraceno-9,10-diona.
- 15 En una realización, el éster dialquílico del ácido furandicarboxílico es éster dimetílico de 2,5-furandicarboxilato. En otra realización, el diol es 1,3-propanodiol y el polímero de poli(furandicarboxilato de alquileno) es poli(furandicarboxilato de trimetileno). En otra realización, el diol es etilenglicol y el polímero de poli(furandicarboxilato de alquileno) es poli(furandicarboxilato de etileno). En otra realización, el diol es 1,4-butanodiol y el polímero de poli(furandicarboxilato de alquileno) es poli(furandicarboxilato de butileno).
- 20 En una realización, el proceso comprende además la etapa:
d) cristalizar el polímero de poli(furandicarboxilato de alquileno) obtenido en la etapa c) a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C para obtener polímero de poli(furandicarboxilato de alquileno) cristalizado.
- 25 En una realización, el proceso comprende además la etapa:
e) polimerizar el polímero de poli(furandicarboxilato de alquileno) cristalizado en estado sólido a una temperatura de 5 a 25 °C por debajo del punto de fusión del polímero. En una realización adicional, se añade un compuesto de antraquinona de Estructura A en la etapa d) de polimerización en estado sólido.
- 30 En otra realización, el proceso comprende además la etapa:
e) polimerizar el polímero de poli(furandicarboxilato de alquileno) cristalizado en estado sólido a una temperatura de 5 a 25 °C por debajo del punto de fusión del polímero. En una realización adicional, se añade un compuesto de antraquinona de Estructura A en la etapa d) de polimerización en estado sólido.
- 35 Otro aspecto de la invención proporciona el uso de al menos un compuesto de antraquinona de Estructura A como se define en la reivindicación 15.

Descripción detallada

- 40 Tal como se usa en el presente documento, el término "realización" o "divulgación" no pretende ser limitante, sino que se aplica en general a cualquiera de las realizaciones definidas en las reivindicaciones o descritas en el presente documento. Estos términos o expresiones se utilizan indistintamente en el presente documento.

En la presente divulgación, se utilizan varios términos y abreviaturas. Las siguientes definiciones se aplican a menos

que se indique específicamente lo contrario.

Los artículos "un", "una" y "el/la", que preceden a un elemento o componente, no están destinados a ser restrictivos con respecto al número de casos (es decir, apariciones) del elemento o componente. En este caso "un", "una" y "el/la", 5 deben entenderse en el sentido de que incluyen uno/a o al menos uno/a y la forma de la palabra en singular del elemento o componente también incluye el plural, a menos que el número obviamente sea singular.

La expresión "que comprende" significa la presencia de las características, números enteros, etapas o componentes 10 indicados a los que se hace referencia en las reivindicaciones, pero no excluye la presencia o la adición de una o más de características, números enteros, etapas, componentes o grupos de los mismos que sean diferentes. La expresión "que comprende" pretende incluir realizaciones abarcadas por las expresiones "que consiste fundamentalmente en" y "que consiste en". De manera análoga, la expresión "que consiste esencialmente en" pretende incluir realizaciones abarcadas por la expresión "que consiste en".

15 Cuando están presentes, todos los intervalos son inclusivos y combinables. Por ejemplo, cuando se menciona un intervalo de "1 a 5", debe interpretarse que el intervalo mencionado incluye los intervalos "1 a 4", "1 a 3", "1-2", "1-2 y 4-5", "1-3 y 5", y similares.

20 Tal como se utiliza en el presente documento en relación con un valor numérico, el término "aproximadamente" se refiere a un intervalo de +/- 0,5 del valor numérico, a menos que el término se defina específicamente de otra manera en el contexto. Por ejemplo, la expresión "valor de pH de aproximadamente 6" se refiere a valores de pH de 5,5 a 6,5, a menos que el valor del pH se defina específicamente de otra manera.

25 Se entiende que toda limitación numérica máxima indicada en esta Memoria descriptiva incluye toda limitación numérica inferior, como si dichas limitaciones numéricas inferiores se escribieran expresamente en el presente documento. Cada limitación numérica mínima dada a lo largo de esta Memoria descriptiva incluirá cada limitación numérica más alta, como si dichas limitaciones numéricas más altas se escribieran expresamente en el presente documento. Cada intervalo numérico dado a lo largo de la presente Memoria descriptiva incluirá cada intervalo numérico más estrecho que se encuentre dentro de tal intervalo numérico más amplio, como si dichos intervalos numéricos menores estuvieran expresamente escritos en el presente documento.

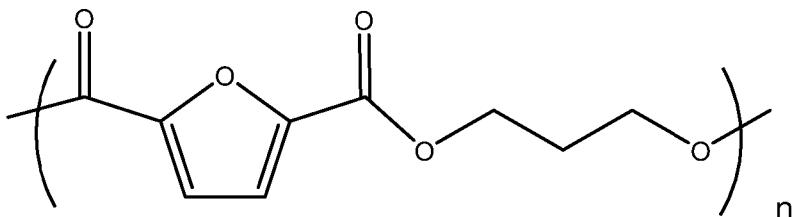
30 35 Las características y ventajas de la presente descripción se entenderán más fácilmente, por los expertos en la técnica, a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada. Se apreciará que determinadas características de la divulgación, que, para mayor claridad, se han descrito anteriormente y se describirán a continuación en el contexto de distintas realizaciones, también pueden proporcionarse en combinación en un único elemento. A la inversa, diversas características de la divulgación que, por brevedad, se describen en el contexto de una única realización, también se pueden proporcionar por separado o en cualquier subcombinación. Por añadidura, las referencias al singular también pueden incluir el plural (por ejemplo, "un" y "una" pueden referirse a uno o más) a menos que el contexto indique específicamente lo contrario.

40 45 El uso de valores numéricos en los distintos intervalos especificados en esta solicitud, salvo que se indique expresamente lo contrario, se expresan como aproximaciones como si los valores mínimo y máximo dentro de los intervalos establecidos estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente". De esta manera, se pueden utilizar ligeras variaciones por encima y por debajo de los intervalos indicados para lograr sustancialmente los mismos resultados que los valores dentro de los intervalos. Asimismo, la divulgación de estos intervalos pretende ser un intervalo continuo que incluye todos y cada uno de los valores entre los valores mínimo y máximo.

Tal como se utiliza en el presente documento:

50 La expresión "poli(furandicarboxilato de trimetileno)" o PTF significa un polímero que comprende unidades repetidas derivadas de 1,3-propanodiol y ácido o diéster furanodicarboxílico. En algunas realizaciones, el polímero que comprende un 95 % en moles o menos de unidades repetidas derivadas de 1,3-propanodiol y ácido furandicarboxílico. En aún otras realizaciones, el porcentaje en moles de las unidades repetidas de 1,3-propanodiol y ácido furandicarboxílico es el 95, el 96, el 97, el 98 o el 99 % en moles o mayor, en donde los porcentajes molares se basan en la cantidad total de monómeros que forman el polímero. En algunas realizaciones, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,3-furandicarboxílico, ácido 2,4-furandicarboxílico, ácido 2,5-furandicarboxílico, o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,5-furandicarboxílico.

60 La expresión "unidad repetida de furandicarboxilato de trimetileno" significa un polímero que tiene como unidad repetitiva una estructura que consiste en la alternancia de grupos furandicarboxilato y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, en donde "furandicarboxilato" abarca furan-2,3-dicarboxilato, furan-2,4-dicarboxilato y furan-2,5-dicarboxilato. El peso molecular de esta unidad repetida es de 196 g/mol. La expresión "unidad repetida de furan-2,5-dicarboxilato de trimetileno" significa un polímero que tiene como unidad repetitiva una estructura que consiste en la alternancia de grupos furan-2,5-dicarboxilato y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, de acuerdo con la fórmula (I):



Fórmula (I).

- 5 De manera análoga, la expresión "unidad repetida de furan-2,4-dicarboxilato de trimetileno" significa un polímero que tiene como unidad repetitiva una estructura que consiste en la alternancia de grupos furan-2,4-dicarboxilato y -CH₂CH₂CH₂O-, y la expresión "unidad repetida de furan-2,3-dicarboxilato de trimetileno" significa un polímero que tiene como unidad repetitiva una estructura que consiste en la alternancia de grupos furan-2,3-dicarboxilato y -CH₂CH₂CH₂O-. El valor de n (el número de unidades repetidas) puede ser, por ejemplo, de 10 a 1000, de 50 a 500, 10 de 25 a 185 o de 80 a 185.

La expresión "furandicarboxilato de polietileno" o PEF significa un polímero que comprende unidades repetidas derivadas de 1,2-etanodiol (etilenglicol) y ácido furanodicarboxílico o éster del ácido furanodicarboxílico. En algunas realizaciones, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,3-furandicarboxílico, ácido 2,4-furandicarboxílico, ácido 2,5-furandicarboxílico, o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,5-furandicarboxílico. En otras realizaciones, el éster del ácido furanodicarboxílico es éster dimetílico del ácido 2,5-furandicarboxílico.

- 15 20 La expresión "poli(furandicarboxilato de butileno)" o PBF significa un polímero que comprende unidades repetidas derivadas de 1,4-butanodiol y ácido furanodicarboxílico o éster del ácido furanodicarboxílico. En algunas realizaciones, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,3-furandicarboxílico, ácido 2,4-furandicarboxílico, ácido 2,5-furandicarboxílico, o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,5-furandicarboxílico. En otras realizaciones, el éster del ácido furanodicarboxílico es éster dimetílico del ácido 2,5-furandicarboxílico.
- 25 30 La expresión "poli(furandicarboxilato de ciclohexilo)" significa un polímero que comprende unidades repetidas derivadas de 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido furanodicarboxílico o éster del ácido furanodicarboxílico. En algunas realizaciones, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,3-furandicarboxílico, ácido 2,4-furandicarboxílico, ácido 2,5-furandicarboxílico, o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,5-furandicarboxílico. En otras realizaciones, el éster del ácido furanodicarboxílico es éster dimetílico del ácido 2,5-furandicarboxílico.

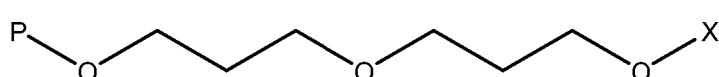
35 La expresión "poli(furandicarboxilato de alquileno)" significa un polímero que comprende unidades repetidas derivadas de un alquilendiol y ácido furanodicarboxílico o éster del ácido furanodicarboxílico. El alquilendiol puede incluir, por ejemplo, etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

40 45 Dependiendo del número de unidades repetidas en el polímero, la viscosidad intrínseca puede variar.

Las expresiones "esqueleto polimérico" y "cadena principal del polímero" se usan indistintamente en este documento y significan que dos o más unidades monoméricas unidas covalentemente crean una cadena continua de polímero.

La expresión "grupo terminal", tal como se utiliza en el presente documento, significa un grupo funcional reactivo o no reactivo presente en un extremo de la cadena principal del polímero.

La expresión unidad repetida o grupo terminal "dipropanodiol" o "di-PDO" de un polímero significa una unidad que tiene una estructura de acuerdo con la fórmula (II):

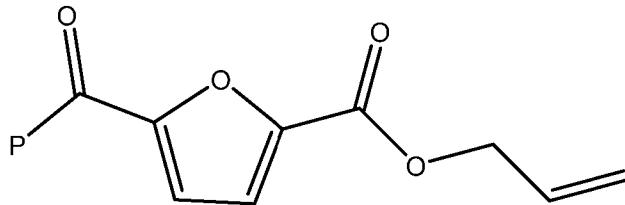


Fórmula (II)

- 50 en donde P es poli(furandicarboxilato de trimetileno) y X es P o hidrógeno. El grupo di-PDO puede ser un grupo terminal en donde X es hidrógeno, o el grupo di-PDO puede ser una unidad repetida dentro de la cadena principal del polímero en donde X es P. También se pueden formar diéter glicoles análogos cuando la unidad repetida de Fórmula (I) contiene un resto -(CH₂CH₂O)₂- o -(CH₂CH₂CH₂CH₂O)₂- en lugar del resto -(CH₂CH₂CH₂O)₂-.

55 La expresión "grupo alilo terminal" significa un grupo alilo en el extremo de un polímero de poli(furandicarboxilato de

trimetileno), por ejemplo, de acuerdo con la fórmula (III):



5

Fórmula (III)

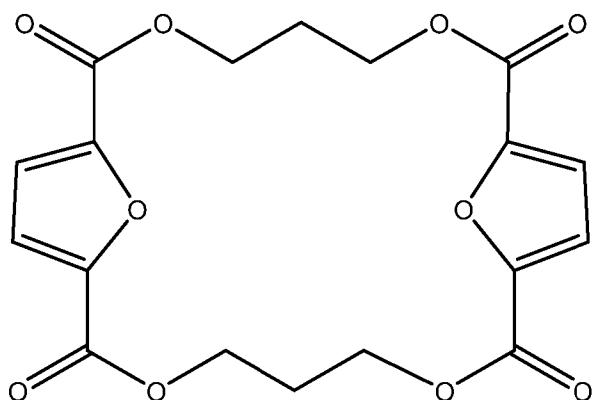
en donde P representa el polímero de poli(furandicarboxilato de trimetileno).

10 La expresión "grupo terminal éster alquílico" significa un grupo éster alquílico en el extremo de un polímero de poli(furandicarboxilato de alquíleno). En algunas realizaciones, el grupo terminal alquilo puede ser metilo, etilo, propilo o butilo.

15 La expresión "grupos terminales de ácido carboxílico" significa un grupo ácido carboxílico en el extremo de un polímero de poli(furandicarboxilato de alquíleno).

15 La expresión "grupos terminales descarboxilo" significa que el anillo furano en el extremo de un polímero de poli(furandicarboxilato de alquíleno) no tiene ningún grupo ácido carboxílico.

20 La expresión "oligoéster cíclico" de PTF significa un compuesto cíclico formado por dos a ocho unidades repetitivas de una estructura de acuerdo con la Fórmula (I). La expresión "dímero de oligoéster cíclico" de PTF significa un dímero que tiene una estructura de acuerdo con la Fórmula (IV):



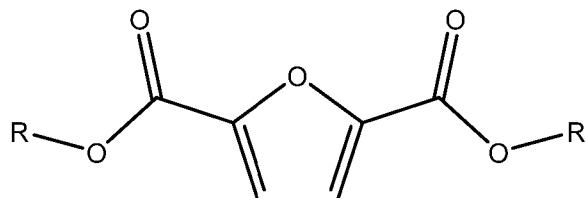
25

Fórmula (IV)

Otros oligoésteres cíclicos incluyen trímeros, tetrámeros, pentámeros, hexámeros, heptámeros y octámeros de la unidad repetida de fórmula (I). También se pueden formar oligoésteres cíclicos análogos cuando la unidad repetida de Fórmula (I) contiene un resto $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ en lugar de un resto $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

30 La expresión "ácido furandicarboxílico" abarca ácido 2,3-furandicarboxílico; ácido 2,4-furandicarboxílico; y ácido 2,5-furandicarboxílico. En una realización, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,3-furandicarboxílico. En una realización, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,4-furandicarboxílico. En una realización, el ácido furandicarboxílico es ácido 2,5-furandicarboxílico.

35 La expresión "éster dialquílico de furandicarboxilato" significa un éster dialquílico de ácido furandicarboxílico. En algunas realizaciones, el éster dialquílico de furandicarboxilato puede tener una estructura de acuerdo con la fórmula (V):



Fórmula (V)

- 5 en donde cada R es independientemente alquilo C₁ a C₈. En algunas realizaciones, cada R es independientemente metilo, etilo o propilo. En otra realización, cada R es metilo, y el éster dialquílico de furandicarboxilato es éster dimetílico de ácido 2,5-furandicarboxílico (FDME). En otra realización más, cada R es etilo, y el éster dialquílico de furandicarboxilato es éster dietílico de ácido 2,5-furandicarboxílico.
- 10 Las expresiones "valor a*", "valor b*" y "valor L*" significan un color de acuerdo con el espacio de color CIE L*a*b*. El valor a* representa el grado de color rojo (valores positivos) o el grado de color verde (valores negativos). El valor b* indica el grado de color amarillo (valores positivos) o el grado de color azul (valores negativos). El valor L* representa la luminosidad del espacio de color donde 0 indica un color negro y 100 se refiere a un color blanco difuso. El grado de amarillez del polímero también está representado por el índice de amarillez (IA): cuanto mayor sea el valor de IA, más amarillo será el color.

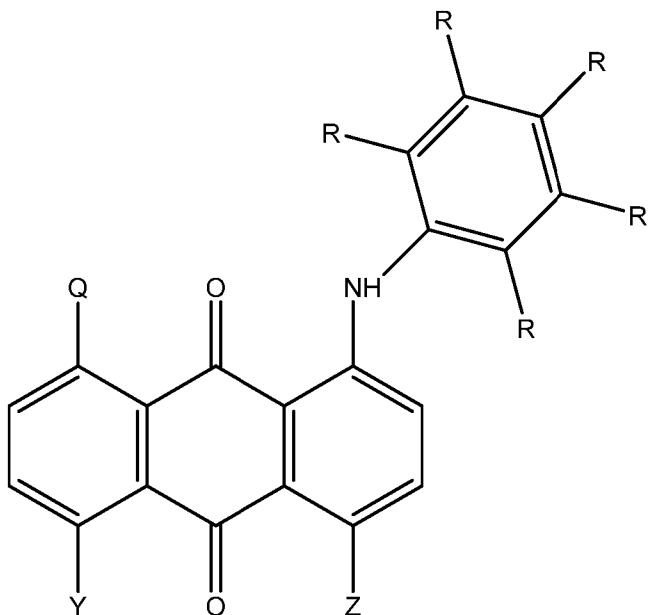
15 El término "prepolímero" significa compuestos u oligómeros de peso molecular relativamente bajo que tienen al menos una unidad repetida de furandicarboxilato de alquieno, para furandicarboxilato de bis(1,3-propanodiol) en el caso de polí(furanodicarboxilato de trimetileno). Habitualmente, el prepolímero tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 196 a aproximadamente 6000 g/mol. El prepolímero más pequeño contendrá generalmente dos restos diol con un grupo furandicarboxilato entre ellos, mientras que el más grande puede tener en el intervalo de 2 a 30 unidades repetidas de furandicarboxilato de alquieno.

20 Tal como se usa en el presente documento, "peso molecular promedio en peso" o "M_w" se calcula como M_w = $\sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$; en donde M_i es el peso molecular de una cadena y N_i es el número de cadenas de ese peso molecular. El peso molecular promedio en peso se puede determinar mediante técnicas, tales como cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC) y cromatografía de permeación en gel (GPC).

25 Tal como se usa en el presente documento, el "peso molecular promedio en número" o "M_n" se refiere al peso molecular promedio estadístico de todas las cadenas poliméricas en una muestra. El peso molecular promedio en número se calcula como M_n = $\sum N_i M_i / \sum N_i$, en donde M_i es el peso molecular de una cadena y N_i es el número de cadenas de ese peso molecular. El peso molecular promedio en número de un polímero puede determinarse mediante técnicas tales como cromatografía de permeación en gel, viscometría (mediante la ecuación de Mark-Houwink) y métodos coligativos, tales como la osmometría de presión de vapor, la determinación de grupos terminales o la RMN de protón.

30 La presente invención se refiere a un proceso que comprende las etapas:

- 35 a) poner en contacto una mezcla que comprende éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos, y un catalizador metálico, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 220 °C para formar prepolímero, en donde la proporción molar del éster dialquílico del ácido furandicarboxílico al diol está en el intervalo de 1:1,3 a 1:2,2; y
- 40 b) realizar la policondensación calentando el prepolímero a presión reducida hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 260 °C para formar polímero de polí(furanodicarboxilato de alquieno); y
- 45 c) añadir independientemente a la etapa a) y/o a la etapa b) al menos un compuesto de antraquinona representado por la Estructura A



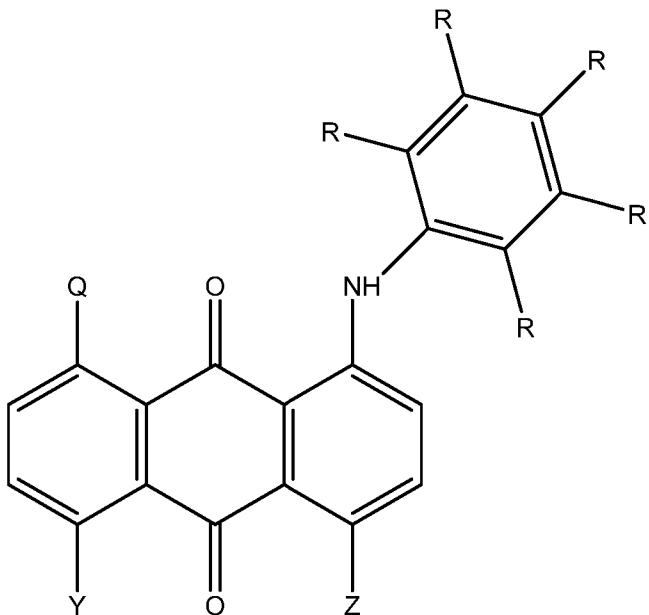
Estructura A

- 5 en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, OH, alquilo C₁-C₆, NHCOCH₃, SO₂NHC₆H₁₁, y cada Q, Y, y Z se seleccionan independientemente entre H, OH, NH₂, y NHR', en donde R' es ciclohexilo o arilo sustituido; y
- en donde la velocidad de policondensación en la etapa c) es más rápida en presencia del compuesto de antraquinona que sin él.
- 10 En una realización, el éster dialquílico del ácido furandicarboxílico es éster dimetílico de 2,5-furandicarboxilato. En otra realización, el diol es 1,3-propanodiol y el polímero de poli(furandicarboxilato de alquíleno) es poli(furandicarboxilato de trimetileno). En otra realización más, el diol es etilenglicol y el polímero de poli(furandicarboxilato de alquíleno) es poli(furandicarboxilato de etíleno). En una realización adicional, el diol es 1,4-butanodiol y el polímero de poli(furandicarboxilato de alquíleno) es poli(furandicarboxilato de butíleno).
- 15 En una realización, en la etapa a) del proceso una mezcla que consiste, o consiste esencialmente en, éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos, y un catalizador metálico, se pone en contacto a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 220 °C para formar un prepolímero. "Que consiste fundamentalmente en" significa que en la mezcla está presente el 1 % en peso o menos de otros monómeros de diéster, diácido o poliol, que no sean el éster de dicarboxilato de furano ni el diol especificado, están presentes en la mezcla. En otras realizaciones, la mezcla puesta en contacto en la primera etapa está exenta o fundamentalmente exenta de componentes funcionales de ácido, por ejemplo, monómeros con funcionalidad de ácido, tales como ácido furandicarboxílico. Tal como se usa en el presente documento, "fundamentalmente exento de" significa que la mezcla comprende menos del 5 % en peso de monómeros con funcionalidad de ácido, basado en el peso total de monómeros en la mezcla. En otras realizaciones, la cantidad de monómeros con función ácido es inferior al 4 %, al 3 %, al 2 % o al 1 % o la cantidad de monómeros con funcionalidad de ácido es del 0 %. Se ha descubierto que la presencia de ácidos durante el proceso de polimerización puede provocar un aumento del color en el poli(furandicarboxilato de alquíleno) final, por lo tanto, la cantidad de ácido debe mantenerse lo más baja posible.
- 20 En una realización, en la etapa a) del proceso una mezcla que consiste, o consiste esencialmente en, éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos, y un catalizador metálico, se pone en contacto a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 220 °C para formar un prepolímero. "Que consiste fundamentalmente en" significa que en la mezcla está presente el 1 % en peso o menos de otros monómeros de diéster, diácido o poliol, que no sean el éster de dicarboxilato de furano ni el diol especificado, están presentes en la mezcla. En otras realizaciones, la mezcla puesta en contacto en la primera etapa está exenta o fundamentalmente exenta de componentes funcionales de ácido, por ejemplo, monómeros con funcionalidad de ácido, tales como ácido furandicarboxílico. Tal como se usa en el presente documento, "fundamentalmente exento de" significa que la mezcla comprende menos del 5 % en peso de monómeros con funcionalidad de ácido, basado en el peso total de monómeros en la mezcla. En otras realizaciones, la cantidad de monómeros con función ácido es inferior al 4 %, al 3 %, al 2 % o al 1 % o la cantidad de monómeros con funcionalidad de ácido es del 0 %. Se ha descubierto que la presencia de ácidos durante el proceso de polimerización puede provocar un aumento del color en el poli(furandicarboxilato de alquíleno) final, por lo tanto, la cantidad de ácido debe mantenerse lo más baja posible.
- 25 En una realización, en la etapa a) del proceso una mezcla que consiste, o consiste esencialmente en, éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos, y un catalizador metálico, se pone en contacto a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 220 °C para formar un prepolímero. "Que consiste fundamentalmente en" significa que en la mezcla está presente el 1 % en peso o menos de otros monómeros de diéster, diácido o poliol, que no sean el éster de dicarboxilato de furano ni el diol especificado, están presentes en la mezcla. En otras realizaciones, la mezcla puesta en contacto en la primera etapa está exenta o fundamentalmente exenta de componentes funcionales de ácido, por ejemplo, monómeros con funcionalidad de ácido, tales como ácido furandicarboxílico. Tal como se usa en el presente documento, "fundamentalmente exento de" significa que la mezcla comprende menos del 5 % en peso de monómeros con funcionalidad de ácido, basado en el peso total de monómeros en la mezcla. En otras realizaciones, la cantidad de monómeros con función ácido es inferior al 4 %, al 3 %, al 2 % o al 1 % o la cantidad de monómeros con funcionalidad de ácido es del 0 %. Se ha descubierto que la presencia de ácidos durante el proceso de polimerización puede provocar un aumento del color en el poli(furandicarboxilato de alquíleno) final, por lo tanto, la cantidad de ácido debe mantenerse lo más baja posible.
- 30 En una realización, en la etapa a) del proceso una mezcla que consiste, o consiste esencialmente en, éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos, y un catalizador metálico, se pone en contacto a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 220 °C para formar un prepolímero. "Que consiste fundamentalmente en" significa que en la mezcla está presente el 1 % en peso o menos de otros monómeros de diéster, diácido o poliol, que no sean el éster de dicarboxilato de furano ni el diol especificado, están presentes en la mezcla. En otras realizaciones, la mezcla puesta en contacto en la primera etapa está exenta o fundamentalmente exenta de componentes funcionales de ácido, por ejemplo, monómeros con funcionalidad de ácido, tales como ácido furandicarboxílico. Tal como se usa en el presente documento, "fundamentalmente exento de" significa que la mezcla comprende menos del 5 % en peso de monómeros con funcionalidad de ácido, basado en el peso total de monómeros en la mezcla. En otras realizaciones, la cantidad de monómeros con función ácido es inferior al 4 %, al 3 %, al 2 % o al 1 % o la cantidad de monómeros con funcionalidad de ácido es del 0 %. Se ha descubierto que la presencia de ácidos durante el proceso de polimerización puede provocar un aumento del color en el poli(furandicarboxilato de alquíleno) final, por lo tanto, la cantidad de ácido debe mantenerse lo más baja posible.
- 35 En una realización, en la etapa a) del proceso una mezcla que consiste, o consiste esencialmente en, éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos, y un catalizador metálico, se pone en contacto a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 220 °C para formar un prepolímero. "Que consiste fundamentalmente en" significa que en la mezcla está presente el 1 % en peso o menos de otros monómeros de diéster, diácido o poliol, que no sean el éster de dicarboxilato de furano ni el diol especificado, están presentes en la mezcla. En otras realizaciones, la mezcla puesta en contacto en la primera etapa está exenta o fundamentalmente exenta de componentes funcionales de ácido, por ejemplo, monómeros con funcionalidad de ácido, tales como ácido furandicarboxílico. Tal como se usa en el presente documento, "fundamentalmente exento de" significa que la mezcla comprende menos del 5 % en peso de monómeros con funcionalidad de ácido, basado en el peso total de monómeros en la mezcla. En otras realizaciones, la cantidad de monómeros con función ácido es inferior al 4 %, al 3 %, al 2 % o al 1 % o la cantidad de monómeros con funcionalidad de ácido es del 0 %. Se ha descubierto que la presencia de ácidos durante el proceso de polimerización puede provocar un aumento del color en el poli(furandicarboxilato de alquíleno) final, por lo tanto, la cantidad de ácido debe mantenerse lo más baja posible.
- 40 En una realización, en la etapa a) del proceso una mezcla que consiste, o consiste esencialmente en, éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos, y un catalizador metálico, se pone en contacto a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 220 °C para formar un prepolímero. "Que consiste fundamentalmente en" significa que en la mezcla está presente el 1 % en peso o menos de otros monómeros de diéster, diácido o poliol, que no sean el éster de dicarboxilato de furano ni el diol especificado, están presentes en la mezcla. En otras realizaciones, la mezcla puesta en contacto en la primera etapa está exenta o fundamentalmente exenta de componentes funcionales de ácido, por ejemplo, monómeros con funcionalidad de ácido, tales como ácido furandicarboxílico. Tal como se usa en el presente documento, "fundamentalmente exento de" significa que la mezcla comprende menos del 5 % en peso de monómeros con funcionalidad de ácido, basado en el peso total de monómeros en la mezcla. En otras realizaciones, la cantidad de monómeros con función ácido es inferior al 4 %, al 3 %, al 2 % o al 1 % o la cantidad de monómeros con funcionalidad de ácido es del 0 %. Se ha descubierto que la presencia de ácidos durante el proceso de polimerización puede provocar un aumento del color en el poli(furandicarboxilato de alquíleno) final, por lo tanto, la cantidad de ácido debe mantenerse lo más baja posible.

furandicarboxilato; éster dialquílico de 2,4-furandicarboxilato; éster dialquílico de 2,5-furandicarboxilato; o una mezcla de los mismos. En aún otras realizaciones, el éster dialquílico de furandicarboxilato es un éster dialquílico de 2,5-furandicarboxilato, mientras que en otras realizaciones, es un éster dimetílico de 2,5-furandicarboxilato.

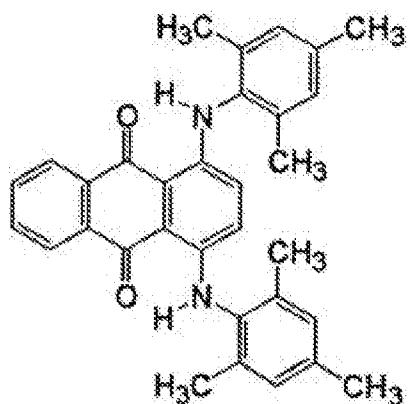
- 5 En la etapa de contacto, la proporción molar del éster dialquílico del ácido furandicarboxílico al diol está en el intervalo de 1:1,3 a 1:2,2. Dicho de otra manera, por cada 1 mol de éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, se pueden utilizar al menos 1,3 moles y hasta 2,2 moles de diol. En principio, se pueden utilizar más de 2,2 moles de diol por cada 1 mol de éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, no obstante, más de 2,2 moles de diol proporcionan pocos beneficios y pueden aumentar la cantidad de tiempo y energía necesarios para eliminar al menos una parte del diol
- 10 10 que no ha reaccionado. En otras realizaciones, la proporción molar del éster dialquílico del ácido furandicarboxílico al diol puede estar en el intervalo de 1:1,3 a 1:2,1, o de 1:1,3 a 1:2,0. En aún otras realizaciones, la proporción del éster dialquílico del ácido furandicarboxílico al diol puede estar en el intervalo de 1:1,4 a 1:1,8 o de 1:1,5 a 1:1,8.
- 15 En la etapa de contacto está presente al menos un catalizador metálico. La cantidad de metal en el catalizador metálico está en el intervalo de 20 partes por millón (ppm) a 400 ppm en peso, basado en un rendimiento teórico del 100 % del polímero producido. En otras realizaciones, la cantidad de catalizador metálico presente en la etapa de contacto puede estar en el intervalo de 25 a 250 ppm, de 30 a 200 ppm, de 20 a 200 ppm, de 40 a 150 ppm o de 50 a 100 ppm, en donde la concentración (partes por millón), se basa en el peso total del polímero. En una realización, el catalizador metálico está presente en la mezcla en una concentración en el intervalo de aproximadamente 20 ppm a
- 20 20 aproximadamente 300 ppm, basándose en el peso total del polímero. Los catalizadores metálicos adecuados pueden incluir, por ejemplo, compuestos de titanio, compuestos de bismuto, tales como óxido de bismuto, compuestos de germanio, tales como dióxido de germanio, compuestos de circonio, tales como circonatos de tetraalquilo, compuestos de estaño, tales como el ácido butilestannoico, óxidos de estaño y compuestos de alquiestano, compuestos de antimonio, tales como trióxido de antimonio y triacetato de antimonio, compuestos de aluminio, tales como carboxilatos y alcóxidos de aluminio, sales de ácidos inorgánicos de aluminio, compuestos de cobalto, tales como acetato de cobalto, compuestos de manganeso tales como acetato de manganeso, o una combinación de los mismos. Como alternativa, el catalizador puede ser un titanato de tetraalquilo $Ti(OR)_4$, por ejemplo, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetrakis(2-ethylhexilo), quelatos de titanio como, titanato de acetilacetato, titanato de etilacetatoacetato, titanato de trietanolamina, titanato de ácido láctico, o una combinación de los mismos. En una
- 25 25 30 30 realización, el catalizador metálico comprende al menos un compuesto de titanio, bismuto, circonio, estaño, antimonio, germanio, aluminio, cobalto, magnesio o manganeso. En una realización, el catalizador metálico comprende al menos un compuesto de titanio. Los catalizadores metálicos adecuados pueden obtenerse en el mercado o prepararse mediante métodos conocidos.
- 35 Durante la etapa de contacto a), el éster dialquílico del ácido furandicarboxílico se transesterifica con el diol dando como resultado la formación del prepolímero de furandicarboxilato de bis(diol) y un alcohol alquílico correspondiente al alcohol del éster del material de partida de ácido furandicarboxílico. Por ejemplo, cuando se utiliza éster dimetílico del ácido furandicarboxílico, además del prepolímero se forma metanol. Durante la etapa a) el alcohol alquílico se elimina por destilación. La etapa de contacto se puede realizar a presión atmosférica o, en otras realizaciones, a presión ligeramente elevada o reducida. La etapa de contacto se realiza a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 220 °C, por ejemplo en el intervalo de 150 °C a 215 °C o de 170 °C a 215 °C o de 180 °C a 210 °C o de 190 °C a 210 °C. El tiempo suele ser de una hora a varias horas, por ejemplo, 2, 3, 4, o 5 horas o cualquier intervalo de tiempo entre 1 hora y 5 horas.
- 40 40 45 45 50 50 55 55 60 60
- 45 Despues de la etapa a) (la etapa de transesterificación), el prepolímero sufre una policondensación catalizada para formar el polímero de poli(furandicarboxilato de alqueno). En los procesos desvelados en el presente documento, esta es la etapa b) que lleva a cabo la policondensación calentando el prepolímero a presión reducida a una temperatura en el intervalo de 220 °C a 260 °C para formar el polímero de poli(furandicarboxilato de alqueno). El catalizador en la etapa b) puede seleccionarse entre los mismos catalizadores metálicos descritos para la etapa b), y puede ser igual o diferente al usado en la etapa a). Un catalizador diferente, o más del mismo catalizador usado en la etapa a), se puede añadir en la etapa b). El subproducto diol se elimina durante la etapa de policondensación. La temperatura suele estar en el intervalo de 220 °C a 260 °C, por ejemplo, de 225 °C a 255 °C o de 230 °C a 250 °C. La presión puede ser desde menos de aproximadamente una atmósfera hasta 0,0001 atmósferas. En esta etapa, el prepolímero sufre reacciones de policondensación, aumentando el peso molecular del polímero (como lo indica el aumento del par del motor a la velocidad dada a medida que la viscosidad de la mezcla aumenta con el tiempo) y liberando diol. La etapa de policondensación se puede continuar a una temperatura en el intervalo de 220 °C a 260 °C durante un tiempo tal que la viscosidad intrínseca del polímero alcance al menos aproximadamente 0,6 dl/g, o el peso molecular promedio en número del polímero alcance al menos 12.000 g/mol. El tiempo suele ser de 1 hora a varias horas, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 horas o cualquier intervalo de tiempo entre 1 hora y 10 horas. En una realización, el polímero obtenido en la etapa b) tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,60 dl/g. Una vez que se alcanza la viscosidad intrínseca deseada del polímero, el reactor y su contenido se pueden enfriar, por ejemplo, hasta la temperatura ambiente, para obtener el polímero de poli(furandicarboxilato de alqueno).

65 Los procesos desvelados en el presente documento también comprenden una etapa c) de añadir independientemente a la etapa a) y/o a la etapa b) al menos un compuesto de antraquinona representado por la Estructura A:



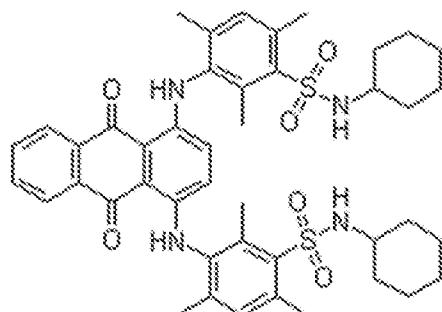
Estructura A,

- 5 en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, OH, alquilo C₁-C₆, NHCOCH₃, SO₂NHC₆H₁₁, y cada Q, Y, y Z se seleccionan independientemente entre H, OH, NH₂, y NHR', donde R' es un grupo ciclohexilo o arilo sustituido. El grupo arilo sustituido se selecciona de un grupo que consiste en H, OH, alquilo C₁-C₆, NHCOCH₃, y SO₂NHC₆H₁₁.
- 10 La etapa de añadir el compuesto de antraquinona se puede realizar junto con la etapa de poner en contacto la mezcla que comprende éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos, y un catalizador metálico (etapa a). En una realización, el compuesto de antraquinona se añade en la etapa a) poniendo en contacto la mezcla. La etapa de añadir el compuesto de antraquinona se puede realizar junto con la realización de la policondensación calentando el prepolímero a presión reducida a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 260 °C para formar polímero de polifurandicarboxilato de alquíleno (etapa b). En una realización, el compuesto de antraquinona se añade en la etapa b) realizando la policondensación. En una realización, el compuesto de antraquinona se puede añadir tanto en la etapa a) de puesta en contacto de la mezcla como también en la etapa b) de realización de la policondensación.
- 15
- 20 Uno o más compuestos de antraquinona pueden estar presentes en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 20 ppm, basándose en el peso total del polímero. Por ejemplo, la antraquinona puede estar presente en la mezcla de la etapa a) o el prepolímero de la etapa c) a 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, 5 ppm, 6 ppm, 7 ppm, 8 ppm, 9 ppm, 10 ppm, 11 ppm, 12 ppm, 13 ppm, 14 ppm, 15 ppm, 16 ppm, 17 ppm, 18 ppm, 19 ppm o 20 ppm (o cualquier cantidad entre dos de estos valores).
- 25
- 30 Se pueden obtener comercialmente compuestos de antraquinona útiles. Preferiblemente los compuestos de antraquinona son térmicamente estables, solubles en polímero de polifurandicarboxilato de alquíleno) y no contienen halógenos. Ejemplos de compuestos de antraquinona representados por la Estructura A incluyen los siguientes:
- Azul disolvente 104, también conocido como 1,4-bis(mesilamino)antraquinona o 1,4-bis[(2,4,6-trimetilfenil)amino]antraceno, que tiene la siguiente estructura:



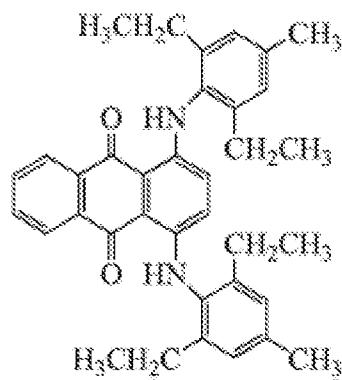
Azul disolvente 45, también conocido como 4,4'-(1,4-antraquinonenediimino) bis[N-cyclohexyl-2-mesilyenosulfonamida], que tiene la siguiente estructura:

5



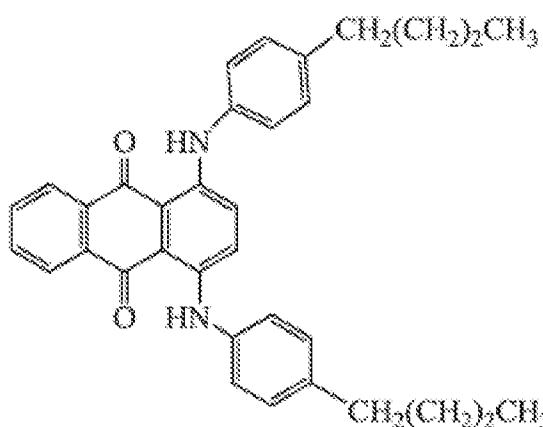
Azul disolvente 97, también conocido como 1,4-bis[(2,6-diethyl-4-methylphenyl)amino]antraceno-9,10-diona, que tiene la siguiente estructura:

10



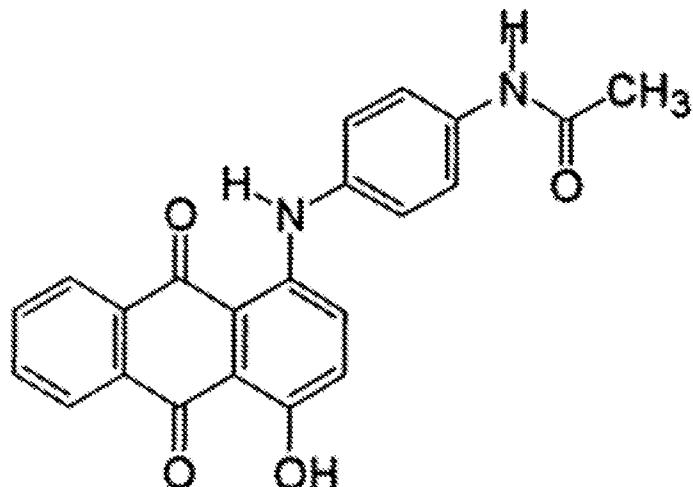
Azul solvente, también conocido como 1,4-bis[(4-n-butylphenyl)amino]antraceno-9,10-diona, que tiene la siguiente estructura:

15



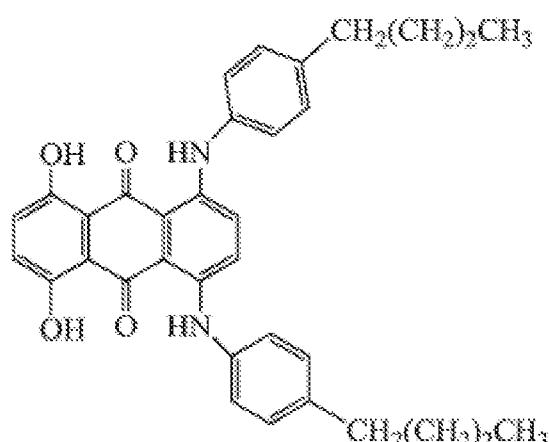
Azul disolvente 122, también conocida como N-(4-((9,10-dihidro-4-hidroxi-9,10-dioxo-1-antril)amino)fenil)acetamida, que tiene la siguiente estructura:

5



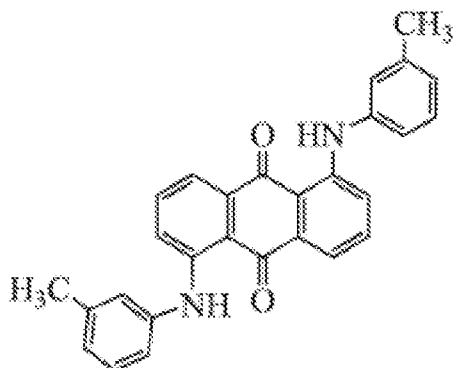
Verde disolvente 28, también conocido como 1,4-bis[(4-n-butilfenil)amino-5,8-dihidroxi]antraceno-9,10-diona, que tiene la siguiente estructura:

10



Rojo disolvente 207, también conocido como 1,5-bis[(3-metilfenil)amino]antraceno-9,10-diona, que tiene la siguiente estructura:

15



El compuesto de antraquinona puede funcionar como tóner de color. El color del polímero se puede ajustar usando uno o dos o más compuestos de antraquinona. En algunas realizaciones, el polímero de polifurandicarboxilato de

5 trimetileno) tiene un valor de color b^* inferior a 10, por ejemplo, menos de 5, según lo determinado por espectrocolorimetría. En algunas realizaciones, el valor de color L^* del polifurandicarboxilato de trimetileno) es superior a 60, por ejemplo, superior a 65.

10 El compuesto de antraquinona también puede funcionar como cocatalizador y sirve para aumentar la velocidad de policondensación en la etapa c), de modo que la velocidad de policondensación es más rápida en presencia del compuesto de antraquinona que sin él. Un peso molecular promedio en número más alto (o una viscosidad intrínseca más alta) a un tiempo de policondensación dado o un tiempo de policondensación más corto a un peso molecular promedio en número dado del polímero pueden ser una indicación de velocidades más rápidas. Asimismo, el aumento relativo del par motor del agitador mecánico con el tiempo durante la policondensación puede ser otra indicación de si 15 la velocidad es más rápida o más lenta. En general, la degradación química de la resina de poliéster se puede producir en la polimerización en fusión con una alta carga de catalizador, altas temperaturas y un largo tiempo de residencia, lo que da como resultado una resina de color y calidad deficientes. Con una carga fija de catalizador, se requiere alta temperatura y corto tiempo de residencia o baja temperatura y largo tiempo de residencia para generar un alto peso molecular en la masa fundida. No obstante, ambos enfoques pueden generar desventajas de alto color y subproductos 20 o baja productividad. Dado que las temperaturas de la reacción de policondensación son mucho más altas que las temperaturas de transesterificación, y dado que la mayor parte de la degradación y generación de color se produce durante la policondensación, es importante minimizar el tiempo de residencia en la etapa de policondensación para mejorar la calidad del polímero. Los compuestos de antraquinona, cuando se añaden antes de la etapa de policondensación, permiten alcanzar un mayor peso molecular o reducir el tiempo de condensación sin sacrificar la 25 calidad y productividad del polímero.

Las etapas del proceso a), b) y c) se pueden realizar en reactores de polimerización en estado fundido discontinuos, semicontinuos o continuos. El proceso se puede realizar de forma discontinua, semicontinua o continua.

30 El proceso de polimerización discontinua (esterificación, prepolymerización o policondensación) abarca materias primas que progresan a través de una operación unitaria/operaciones unitarias de manera gradual para producir un producto final. El proceso de polimerización continua abarca materias primas que progresan a través de una operación unitaria/operaciones unitarias de manera contigua para producir un producto final. Un proceso se considera continuo si se añade material continuamente a una unidad durante una reacción y el producto final se elimina continuamente 35 después de la polimerización. El proceso de polimerización semicontinua abarca una etapa del proceso que es discontinua y una etapa del proceso que es continua. Por ejemplo, la etapa de esterificación para preparar un prepolímero se puede llevar a cabo de forma discontinua y la etapa o etapas de polimerización posteriores se pueden llevar a cabo de forma continua.

40 En otra realización, el proceso comprende además la etapa d) de cristalizar el polímero de polifurandicarboxilato de alquíleno) obtenido en la etapa c) a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 150 °C para obtener polímero de polifurandicarboxilato de alquíleno) cristalizado. Los tiempos de cristalización típicos pueden oscilar entre aproximadamente una hora y varias horas.

45 En otra realización más, el proceso puede comprender además la etapa e) de polimerizar el polímero de polifurandicarboxilato de alquíleno) cristalizado en estado sólido a una temperatura de 5 a 25 °C por debajo del punto de fusión del polímero. Esta etapa se puede realizar para obtener un polímero de mayor peso molecular. Habitualmente, en la etapa de la polimerización en estado sólido, las pellas, gránulos, virutas o escamas del polifurandicarboxilato de alquíleno) cristalizado se someten durante un cierto período de tiempo a temperaturas elevadas (por debajo del punto de fusión) en una tolva, una secadora de tambor o un reactor de tubo vertical. En una 50 realización, se añade un compuesto de antraquinona de Estructura A como se define en el presente documento en la etapa e) de polimerización en estado sólido. Las velocidades de polimerización en estado sólido de los polímeros de

polí(furandicarboxilato de alquíleno) pueden ser más rápidas en presencia de compuestos de antraquinona.

En algunas realizaciones, una composición que comprende un polímero de polí(furandicarboxilato de alquíleno) también puede comprender uno o más aditivos, tales como estabilizadores térmicos, absorbentes de UV,

5 antioxidantes, agentes nucleantes, auxiliares del proceso (plastificantes), colorantes orgánicos/blanqueadores ópticos, aditivos de barrera al oxígeno, extensores de cadena, terminadores de cadena, agentes de ramificación multifuncionales, agentes de recalentamiento, agentes bloqueadores de la luz o una combinación de los mismos.

Como otros poliésteres, las propiedades del polímero de polí(alquíleno-2,5-furandicarboxilato) dependen de su 10 estructura, composición, peso molecular y características de cristalinidad, por ejemplo. En general, cuanto mayor sea el peso molecular, mejores serán las propiedades mecánicas. En los procesos desvelados en el presente documento para fabricar polí(furandicarboxilato de trimetíleno) de alto peso molecular, el PTF se prepara con una polimerización en estado fundido de dos etapas que incluye el intercambio de éster (transesterificación) y la policondensación a 15 temperaturas superiores a la temperatura de fusión del polímero final. Después de la etapa de policondensación, el polímero de polí(furandicarboxilato de trimetíleno) puede cristalizarse, y a continuación se polimeriza si se desea en estado sólido a una temperatura por debajo del punto de fusión del polímero.

Tal como se desvela en el presente documento, el polímero de PTF que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 20 0,6 dL/g y/o un peso molecular promedio en número de al menos 15 000 g/mol se prepara en un proceso de polimerización en estado fundido y sin polimerización en estado sólido.

El peso molecular del polímero de PTF se puede medir mediante diferentes técnicas, por ejemplo, RMN de protón que proporciona el peso molecular promedio en número a partir del análisis de grupos terminales, cromatografía de exclusión molecular que proporciona los pesos moleculares promedio en número y en peso, y la viscosidad intrínseca.

25 La viscosidad intrínseca del polímero de PTF producido de acuerdo con el proceso divulgado se puede medir mediante métodos convencionales, por ejemplo, como se describe en la sección experimental del presente documento a continuación, y puede estar en el intervalo de 0,6 a 1,20 dL/g. En otras realizaciones, la viscosidad intrínseca puede estar en el intervalo de 0,70 a 1,00 dL/g, o de 0,70 a 0,90 dL/g, o de 0,70 a 0,80 dL/g. El peso molecular promedio en número (M_n) del polímero de PTF producido según el proceso de la divulgación puede estar en el intervalo de 15 000 30 a 40 000 g/mol. En otras realizaciones, el peso molecular promedio en número puede estar en el intervalo de 15 000 a 30 000 g/mol o de 15 000 a 25 000 g/mol. El peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero de PTF puede estar en el intervalo de 30 000 a 80 000 g/mol, de 30 000 a 70 000 g/mol o de 30 000 a 60 000 g/mol.

35 La calorimetría diferencial de barrido ("Differential Scanning Calorimetry", DSC) demuestra que el polímero de PTF preparado usando el proceso de polimerización en estado fundido descrito no tiene punto de fusión cuando la muestra de polímero se calienta a 10 °C/min, lo que indica que el polímero se encuentra mayoritariamente en estado amorfico. Para producir un polímero de PTF cristalizado, el polímero de PTF amorfico se calienta hasta la temperatura de cristalización en frío, por ejemplo, se calienta hasta una temperatura en el intervalo de 100 a 130 °C, para obtener un polímero de PTF cristalizado a partir del cual se puede determinar el punto de fusión. La temperatura de fusión del polímero de PTF cristalizado depende de la estructura molecular de la unidad repetida I y de la velocidad de cristalización y de la morfología. A medida que aumenta el peso molecular del polímero de PTF, la velocidad de cristalización disminuye y, por lo tanto, la temperatura de fusión disminuye. La temperatura de fusión (T_m) y entalpía o calor de fusión (ΔH_m) de los cristales formados se miden a partir de los ciclos de calor-enfriamiento y calor de DSC. El calor de fusión del polímero cristalino puro es un parámetro importante que se puede utilizar junto con el calor de fusión teórico del PTF 100 % cristalino para calcular el grado de cristalinidad del polímero. El porcentaje de cristalinidad

40 está directamente relacionado con muchas de las propiedades clave que presenta un polímero semicristalino, entre ellas: fragilidad, tenacidad, rigidez o módulo, claridad óptica, fluencia o flujo frío, resistencia de barrera (capacidad de evitar la transferencia de gases hacia adentro o hacia afuera) y estabilidad a largo plazo.

45 45

50 El polímero de PTF cristalizado puede tener un amplio intervalo de temperatura de fusión con múltiples picos en DSC cuando el polímero se calienta a 10 °C/min, mientras que se puede obtener un único pico estrecho cuando el polímero se calienta a una velocidad muy lenta, por ejemplo, 1 °C/min. La temperatura de fusión del pico principal del polímero de PTF cristalizado se mide a partir del primer barrido DSC de calentamiento y está en el intervalo de 155 a 185 °C, preferentemente de 165 a 185 °C. La temperatura de transición vítrea del polímero se toma en el segundo barrido DSC de calentamiento a una velocidad de 10 °C/min y está dentro del intervalo de 57 a 62 °C.

55 55

60 Las propiedades físicas, mecánicas y ópticas del PTF cristalino dependen en gran medida de las características morfológicas del polímero, por ejemplo, el tamaño del polímero, la forma, la perfección, la orientación y/o la fracción en volumen. Las velocidades de cristalización se suelen expresar mediante el uso de valores de semitiempo de cristalización isotérmica ($t_{1/2}$) en unidades de minutos o segundos a una temperatura específica y se pueden obtener a partir de experimentos de DSC. Las temperaturas de cristalización isotérmica se encuentran entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y punto de fusión (T_m) del polímero de PTF y se puede medir a diferentes temperaturas que oscilan entre 70 y 160 °C. Las trazas de calentamiento DSC posteriores después de la cristalización isotérmica en estado fundido pueden proporcionar información sobre el comportamiento de fusión del polímero. Los semitiempos de cristalización y las velocidades de cristalización dependen de factores, tales como la temperatura de cristalización, el peso molecular promedio, la distribución del peso molecular, la estructura de cadena del polímero, la presencia de

cualquier comonómero, agentes nucleantes y plastificantes. El aumento del peso molecular en el proceso de polimerización en estado fundido disminuye la velocidad de cristalización y, por lo tanto, el polímero preparado a partir de un estado fundido es en gran medida amorfó. En general, los polímeros que tienen una velocidad de cristalización lenta tienen un uso limitado en aplicaciones de ingeniería y embalaje.

- 5 Se sabe que los poliésteres preparados a partir de procesos de polimerización en estado fundido contienen ésteres oligoméricos cílicos como impureza. En el caso del polí(tereftalato de etileno), la mayor parte del éster oligomérico cílico es trímero cílico, normalmente presente en niveles del 2 al 4 % en peso. En cambio, en el caso del polí(tereftalato de trimetileno), la especie principal de éster oligomérico cílico es el dímero cílico, que puede estar presente en el polímero al 2,5 % en peso o más. Las impurezas de ésteres oligoméricos cílicos pueden ser problemáticas durante la polimerización, el procesamiento y en aplicaciones de uso final, tales como piezas moldeadas por inyección, fibras de prendas de vestir, filamentos y películas. Reducir las concentraciones de ésteres oligoméricos cílicos en el polímero podría tener un impacto positivo en la producción de polímeros, por ejemplo, mediante tiempos de ciclo de limpieza prolongados durante el hilado de la fibra, reducción del surgimiento de oligómeros en piezas moldeadas por inyección y reducción del enrojecimiento de las películas.
- 10
- 15

Una forma de reducir el contenido de ésteres oligoméricos cílicos en poliésteres, tales como polí(tereftalato de etileno) y polí(tereftalato de trimetileno), es utilizando la polimerización en estado sólido. El principal oligoéster cílico del polímero de PTF es el dímero cílico. La cantidad total de ésteres cílicos, incluidas las formas diméricas, en el polímero se puede determinar a partir del análisis de RMN de protón como se describe en la sección experimental.

20

25

El polímero de polifuranodicarboxilato de trimetileno puede comprender grupos terminales distintos de los grupos hidroxilo, por ejemplo, alilo, ácido carboxílico, ácido descarboxílico, éster de alquilo, aldehído y di-PDO resultantes de la degradación térmica o termooxidativa de cadenas poliméricas, otras reacciones secundarias durante las condiciones de polimerización en estado fundido e impurezas en los monómeros. Es deseable minimizar la formación de grupos terminales distintos de los grupos hidroxilo.

30

35

40

Los polímeros obtenidos mediante los procesos desvelados en el presente documento se pueden formar en películas o láminas directamente a partir de la masa fundida de polimerización. Como alternativa, las composiciones pueden adoptar una forma fácil de manipular (tal como pellas) a partir de la masa fundida, que entonces puede usarse para formar una película o lámina. Se pueden utilizar láminas, por ejemplo, para formar señales, acristalamientos (como en marquesinas de paradas de autobús, claraboyas o vehículos recreativos), pantallas, luces para automóviles y en artículos termoformados.

45

Los polímeros obtenidos mediante los procesos desvelados en el presente documento se pueden usar para fabricar artículos moldeados, que puede prepararse mediante cualquier proceso de moldeo convencional, como moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por soplado, moldeo por soplado e inyección, moldeo por inyección y soplado por estiramiento, moldeo por extrusión-soplado y similares. Los artículos también podrán estar formados por combinaciones de dos o más de estos procesos, tal como por ejemplo cuando un núcleo formado mediante moldeo por compresión se sobreoldea mediante moldeo por inyección.

Ejemplos

45 A menos que se indique específicamente de otro modo, todos los ingredientes están disponibles en Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, Missouri. A menos que se indique lo contrario, todos los materiales se usaron tal como se recibieron.

50 El éster dimetílico del ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDME) se obtuvo de Sarchem Laboratories Inc, Farmingdale, NJ. El 1,3-propanodiol (BioPDO™) se obtuvo de DuPont Tate & Lyle LLC. La abreviatura "PDO" se utiliza en todos los ejemplos de este ingrediente.

55 El etilenglicol y el titanato de tetra-n-butilo (Tyzor® TBT) se obtuvieron de Sigma-Aldrich.

60 Los compuestos de 1,4-bis[(2,4,6-trimetilfenil)amino]antraceno-9,10-diona (disponible comercialmente como tóner azul Optica™ global PRT en dispersión) y 3H-nafto[1,2,3-de]quinolin-2,7-diona, 3-metil-6-[(4-metilfenil)amino] (disponibles comercialmente como dispersión de tóner rojo Optica™ global PRT) se obtuvieron de ColorMatrix, Berea, OH.

Tal como se usa en el presente documento, "Ej. comp." significa ejemplo comparativo; "Ej." significa ejemplo, "ppm" significa partes por millón, "g" significa gramo(s); "kg" significa kilogramo(s); "ml" significa mililitro(s); "min" significa minuto(s); "h" significa hora(s); "mol" significa mol(es); "rpm" significa revoluciones por minuto.

MÉTODOS DE ENSAYO**Medición del color**

Se utilizó un espectrocolorímetro Hunterlab COLORQUEST™ (Reston, Virginia) para medir el color. El color se mide en términos de la escala de colores triestímulo, la CIE L* a* b*: el valor del color (L*) corresponde a la claridad u oscuridad de una muestra, el valor del color (a*) en una escala rojo-verde, y el valor del color (b*) en una escala amarillo-azul. Los valores de color notificados son en general para los polímeros que cristalizaron a 110 °C durante la noche en una estufa de vacío. También se presentan los valores calculados del índice de amarillez (IA) de este instrumento.

10 Cristalización isotérmica

Se calentaron aproximadamente de 2 a 3 mg de muestras de PTF desde la temperatura ambiente a 230 °C a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min, se mantuvo a esa temperatura durante 3 minutos y luego se enfrió de 30 °C/min hasta 0 °C para obtener PTF amorfó (inactivación en un instrumento DSC). A continuación, las muestras inactivadas se calentaron rápidamente hasta una temperatura de cristalización de 110 °C a 120 °C y se mantuvieron en esta temperatura durante 2 a 4 horas. Luego se realizó un único experimento de calor con la muestra cristalizada para estudiar la cristalinidad.

20 Peso molecular por cromatografía de exclusión por tamaño

Un sistema de cromatografía de exclusión por tamaño ("size exclusion chromatography", SEC), Alliance 2695™ (Waters Corporation, Milford, MA), estaba provisto de un detector de índice de refracción diferencial Waters 2414™, un fotómetro de dispersión de luz de múltiples ángulos DAWN Heleos (Wyatt Technologies, Santa Barbara, CA) y un detector viscosímetro capilar diferencial VISCOSTAR II™ (Wyatt). El programa informático para la adquisición y reducción de datos era ASTRA® versión 6.1 de Wyatt. Las columnas utilizadas fueron dos columnas Shodex GPC HFIP-806M™ de estireno-divinilbenceno con un límite de exclusión de 2×10^7 y platos teóricos de 8000/30 cm; y una columna de estireno-divinilbenceno Shodex GPC HFIP-804M™ con un límite de exclusión de 2×10^5 y platos teóricos de 10 000/30 cm.

30 La muestra se disolvió en 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) que contenía trifluoroacetato de sodio 0,01 M mezclándola a la temperatura ambiente con agitación moderada durante cuatro horas, seguido de una filtración a través de un filtro de PTFE de 0,45 µm. La concentración de la solución era de aproximadamente 2 mg/ml.

35 Los datos se tomaron con el cromatógrafo ajustado a 35 °C, con un caudal de 0,5 ml/min. El volumen de inyección fue de 100 µl. El tiempo de desarrollo fue de 80 min. La reducción de datos se realizó incorporando los datos de los tres detectores descritos anteriormente. Se emplearon ocho ángulos de dispersión con el detector de dispersión de luz. En el procesamiento de datos no intervinieron patrones para la calibración de las columnas. Se indica el peso molecular promedio en peso (M_w) de los polímeros.

40 Peso molecular por viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca (VI) se determinó utilizando el método de Goodyear R-103B de equivalente de VI, usando PET T-3, DUPONT™ SELAR® PT-X250, DUPONT™ SORONA® 2864 como patrones de calibración en un viscosímetro de flujo forzado Viscotek® modelo Y-501C. Como disolvente para el polímero se utilizó una mezcla 60/40 de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano. Se prepararon muestras añadiendo 0,15 g de resina en 30 ml de una mezcla de disolventes y se agitó, la mezcla se calentó a 100 °C durante 30 minutos, se enfrió a temperatura ambiente durante otros 30 min y se midió la viscosidad intrínseca de la solución.

50 Índice del flujo de fusión (MFI) o tasa del flujo de fusión (MFR)

El índice del flujo de fusión (MFI) es una medida de cuántos gramos de un polímero fluyen a través de un troquel en diez minutos. Las tasas del flujo de fusión para las resinas poliméricas de PTF secas se midieron usando un aparato de flujo en fusión (Extrusion Plastometer, Tinium Olsen, Willow Grove, PA) a 210 °C con una carga de 2160 g según la norma ASTM D1238. Se estableció una correlación entre la MFR y la VI para resinas poliméricas de PTF de pesos moleculares variados.

Peso molecular promedio numérico (M_n) y cuantificación del grupo terminal mediante RMN de ^1H (protón)

60 Los espectros de RMN de ^1H se recogieron utilizando una RMN de 700 MHz en muestras de polímero de PTF de aproximadamente 55 mg en 0,7 ml de 1,1,2,2-tetracloroetano-d2 (tce-d2) a 110 °C usando un tiempo de adquisición de 4,68 segundos, un pulso de 90 grados y un retraso de reciclaje de 30 segundos, y con 16 transitorios promediados. En el caso del polímero de PEF, se disolvieron aproximadamente 20 mg de PEF en cloroformo-d (CDCl_3)/ácido trifluoroacético-d 80/20 vol/vol.

65 Métodos de cálculo de RMN de ^1H

Se integraron las muestras y se calculó el porcentaje molar como es habitual en la técnica. Las asignaciones de picos para el polímero de PTF se muestran a continuación en la TABLA 1 y para el polímero de PEF en la Tabla 2.

TABLA 1

δ (ppm)	Protones/Ubicación	Descripción
7,58	grupo terminal 1H	Furano descarboxilado
7,2	cadena principal 2H	Furandicarboxilato
6,89	4H	Dímero cíclico de furandicarboxilato-PDO
4,82 y 5,35-5,45	2H, grupo terminal 2H	Alílico
4,2 a 4,75	cadena principal 2H	Propanodiol esterificado
3,96	grupo terminal 3H	Éster metílico
3,81	4H	Propanodiol sin reaccionar
3,75	grupo terminal 2H	Extremo de hidroxilo de propanodiol
3,62	cadena principal 4H	Di-PDO
3,48	extremo 4H	Di-PDO
7,55	1H	Hidrógeno furánico del extremo del ácido furancarboxílico (derivatizado)

TABLA 2

δ (ppm)	Protones/Ubicación	Descripción
7,66/6,59	grupo terminal 1H	Furano descarboxilado
7,3-7,4	cadena principal 2H	Furandicarboxilato
7,50	4H	Trímero cíclico de furandicarboxilato-EG
4,55-5,0	cadena principal 2H	Etilenglicol esterificado
4,04	grupo terminal 3H	Éster metílico
4,00	4H	Etilenglicol sin reaccionar
4,17	grupo terminal 2H	Extremo hidroxilo de etilenglicol
4,10	cadena principal 4H	GRADOS
7,55	1H	Hidrógeno furánico del extremo del ácido furancarboxílico (derivatizado)

5

Método para determinar la cantidad total de ésteres diméricos cíclicos en poli(2,5-furandicarboxilato de trimetileno) mediante RMN de ^1H

Como se muestra en la Tabla 1, los hidrógenos del anillo de furano del dímero cíclico (δ 6,89) y los hidrógenos del anillo de furano del polímero de PTF (δ 7,2) tienen diferentes desplazamientos químicos. El porcentaje en peso de dímero cíclico se calculó usando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Peso molecular del dímero cíclico} = \frac{nI \text{ de los hidrógenos del anillo de furano del dímero cíclico} * 392}{\text{la suma de } nI \text{ de extremos del polímero}}$$

15 $\% \text{ en peso del dímero cíclico} = \frac{\text{Molecular p de cíclico dímero} * 100}{\text{suma de pesos moleculares del polímero y del dímero cíclico}}$

nI = Valor integral normalizado

20 **Ejemplos 1a, 2a y 3a**

20 **Preparación de polímeros de polítrimetileno-2,5-furandicarboxilato (PTF) con antraquinonas**

Se cargaron las siguientes cantidades de los ingredientes en un reactor de vidrio de tres bocas de 3 litros equipado con una entrada de nitrógeno, un condensador y un agitador mecánico: Éster dimetílico de 2,5-furandicarboxilato (1,41 kg; 7,64 mol) y 1,3-propanodiol (0,873 kg, 11,47 mol). La proporción molar de PDO a FDME fue de 1,5. El matraz se colocó en un baño de metal que se precalentó a una temperatura establecida de 160 °C. La mezcla de reacción se agitó usando un impulsor Ekato Paravisc a 100 rpm durante 10 minutos para obtener una solución homogénea en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió a la mezcla titanato de tetra-n-butilo (1,066 g; 100 ppm de titanio basado en el peso del polímero) a esta temperatura establecida. La temperatura del baño metálico se elevó a 190 °C para iniciar la reacción de transesterificación y la primera gota del destilado condensado recogido se anotó como el inicio de la reacción (tiempo cero). La reacción continuó a esa temperatura durante 1 h, la temperatura se elevó a 200 °C y la reacción se continuó durante otra hora. En ese momento se recogió la mayor parte del destilado (~600 ml) y la velocidad del destilado se redujo en este punto, lo que indica que la reacción está casi completa.

35 En esta fase, los compuestos de antraquinona (PRT azul y PRT rojo) con cantidades variadas (ver Tabla 3) se añadieron como una dispersión líquida a la mezcla de reacción. Se inició una rampa de vacío mientras se detenía la purga de nitrógeno. La presión se redujo gradualmente desde presión atmosférica hasta una baja presión final de 0,2 mm de Hg a 0,4 mm de Hg absoluto durante un período de 1 a 1,5 h y durante este tiempo la mayor parte del exceso de 1,3-propanodiol se recogió en una trampa. La temperatura del baño metálico se elevó a 240 °C y la reacción

de policondensación continuó en estas condiciones durante 2-4 horas. Durante este tiempo, se controló el aumento del par motor a medida que aumentaba el peso molecular del polímero y se redujo gradualmente la velocidad de mezcla. Cada vez que el valor del par en milivoltios (mV) alcanzaba los 60 mV, la velocidad de agitación se redujo de 100 a 80, después a 60, después a 40 y después a 20 rpm. Cuando no se observó un aumento rápido en el valor del par a 20 rpm, la reacción se terminó aumentando la presión hasta la presión atmosférica bajo una corriente de nitrógeno y retirando el recipiente de vidrio del baño metálico. El hervidor se enfrió a temperatura ambiente y se recuperó el polímero sólido del hervidor.

- 5 El polímero recuperado se secó y cristalizó a 110-120 °C durante la noche en una estufa de vacío. Las propiedades 10 de los polímeros finales se presentan en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo A

- 15 Se preparó polímero de PTF como se describe en los ejemplos anteriores excepto por que no se añadieron compuestos de antraquinona. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

TABLA 3

	Ejemplo comp. A	Ej. 1a	Ej. 2a	Ej. 3a
Condiciones del proceso				
Transesterificación				
Temp. establecida, °C	190-210	190-200	190-200	190-200
Tiempo, min	140	120	120	120
Azul PRT, ppm	Ninguno	10	7	7
Rojo PRT, ppm	Ninguno	5	5	0
Policondensación				
Temp. establecida, °C	240 °C	240 °C	240 °C	240 °C
Presión, mm Hg	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2
Tiempo, min	225	220	165	148
Propiedades				
Mn (RMN)	15080	17470	15120	15610
T _{1/2} , min	27	29	22	26
T _g , °C	60,4	60,6	60,2	60,3
T _m , °C	174	174	175	174
ΔH, J/g	43,2	44,7	47,3	47,3
Grupos terminales, meq/kg				
Hidroxilos	123	104	121	119
Carboxílicos	6,1	5,6	4,6	4,0
Aliilo	9	9	10	7
Metilo	9	12	11	14
Descarboxilo	3	0,7	0	0
Di-PDO, % en peso	0,4	0,2	0,2	0,2
Dímero cíclico, % en peso	0,4	0,4	0,4	0,4
Color del polímero				
L*	76,3	69,3	70,6	72,1
a*	0,2	-3,0	-2,5	-6,9
b*	15,0	-2,1	3,1	4,8
IA	27	-8,5	5,0	4,7

- 20 Los datos de la Tabla 3 indican que la combinación de colorantes azul y rojo a base de antraquinona a un nivel de 7-15 ppm redujo o eliminó el color amarillento indeseable del polímero de PTF. Tanto los valores b* como de IA (índice de amarillez) de los polímeros de PTF (Ejemplos 1a, 2a y 3a) que contienen compuestos de antraquinona son inferiores al del polímero de PTF que no tiene ningún compuesto de antraquinona (Ej. comp. A). Sin el colorante rojo, el polímero en el Ejemplo 3a es más verdoso (valor a* más negativo) y el tono verdoso disminuyó con el aumento del colorante rojo (Ejemplos 1a y 2a). La resina polimérica preparada como se describe en el Ejemplo 1a que contenía colorante azul PRT (10 ppm) y rojo PRT (5 ppm) sorprendentemente tiene un peso molecular promedio en número más alto, lo que sugiere una velocidad de policondensación más rápida y tiene muy pocos grupos terminales descarboxilo, lo que sugiere una menor degradación en comparación con la resina que no tiene compuestos de antraquinona (Ejemplo comparativo A). Parece que estos compuestos de antraquinona funcionan como cocatalizadores y/o estabilizadores. El rendimiento de estos compuestos de antraquinona se probó reduciendo deliberadamente el tiempo de policondensación en 60 min en el Ejemplo 2a y 77 min en el Ejemplo 3a en comparación con el Ejemplo comparativo A. No hubo ningún cambio significativo en el peso molecular promedio en número de estos dos polímeros en comparación con el polímero obtenido en el Ejemplo comparativo A, confirmando que las tasas de policondensación son realmente más rápidas, para las resinas poliméricas que contienen compuestos de antraquinona. La ausencia de grupos terminales descarboxilo en estos polímeros sugiere una estabilidad superior de estas resinas en estas 25 30

condiciones. Una comparación adicional de los pesos moleculares promedio en número de las resinas poliméricas de los Ejemplos 2a y 3a indica que el colorante azul, con y sin colorante rojo, parece ser muy eficaz para mejorar la velocidad de policondensación y estabilizar el polímero fundido.

5 El semitiempo de cristalización ($T_{1/2}$) de las resinas que contienen compuestos de antraquinona son muy similares a los de las resinas que no contienen estos compuestos, lo que sugiere que la presencia de compuestos de antraquinona en las resinas no afecta la velocidad de cristalización. Los valores de entalpía de fusión (ΔH) son ligeramente más altos para las resinas que contienen compuestos de antraquinona, lo que sugiere un mayor grado de cristalización.

10 **Ejemplos 1b, 2b y 3c. Polimerización en estado sólido de PTF con antraquinonas**

Ejemplo comparativo B. Polimerización en estado sólido de PTF sin antraquinona

15 Los polímeros descritos anteriormente se secaron y cristalizaron a 110 °C durante la noche en una estufa de vacío. Las muestras de polímero secas y cristalizadas (50 g cada una) se polimerizaron posteriormente a 165 °C (por debajo de la temperatura de fusión del polímero de PTF) durante 12 h y 24 h en una estufa de vacío bajo una corriente de nitrógeno gaseoso. Las tasas del flujo de fusión se midieron para las muestras polimerizadas en estado sólido a 210 °C y se presentan en la Tabla 4. Los valores de VI presentados en la Tabla 4 se estimaron a partir de la correlación establecida entre la MFR y la VI usando polímeros de PTF de diversos pesos moleculares. Las tasas de SSP se 20 calcularon restando los valores de VI de 12 y 24 h de 0 horas y dividiéndolos por el número de horas y se presentan en la Tabla 4.

25 El Ejemplo 1b usó el polímero obtenido en el Ejemplo 1a, después de secarse y cristalizarse. El Ejemplo 2b usó el polímero obtenido en el Ejemplo 2a, después de secarse y cristalizarse. El Ejemplo 3b usó el polímero obtenido en el Ejemplo 3a, después de secarse y cristalizarse. El Ejemplo comparativo B usó el polímero obtenido en el Ejemplo comparativo A, después de secarse y cristalizarse.

Tabla 4

	Ejemplo comp. B	Ej. 1b	Ej. 2b	Ej. 3b
MFR, g/10 min				
0 h	16,07	12,2	17,2	17,4
12 h	6,15	4,53	7,73	6,65
24 h	4,64	1,44	2,84	2,63
VI, dl/g				
0 h	0,71	0,75	0,70	0,70
12 h	0,87	0,92	0,83	0,85
24 h	0,92	1,25	1,02	1,04
Tasa de SSP/hora para las 12 h iniciales	0,0133	0,0147	0,0108	0,0132
Tasa de SSP/hora para las 12 h posteriores	0,0042	0,0275	0,0158	0,0158
Tasa de SSP/hora para las 24 h totales	0,0089	0,0210	0,0135	0,0143

30 En general, la temperatura de polimerización en estado sólido (SSP) es uno de los factores clave que dicta las velocidades de policondensación y estas velocidades son más lentas para los poliésteres a base de furandicarboxilato en comparación con los poliésteres a base de ácido tereftálico porque las temperaturas de fusión de los polímeros a base de furandicarboxilato son más bajas que las de los poliésteres a base de ácido tereftálico. Por ejemplo, el polímero de poli(tereftalato de trimetileno) disponible comercialmente tiene una temperatura de fusión de 235 °C, 35 mientras que el polímero de PTF tiene una temperatura de fusión de 174 °C. Además de esto, de los datos de la Tabla 4 se desprende claramente que la velocidad de SSP se redujo significativamente para el polímero de PTF del Ejemplo comparativo B) durante las últimas 12 h en comparación con las 12 h iniciales, lo que sugiere que la degradación térmica del polímero también puede desempeñar un papel importante en la tasa de SSP además de las limitaciones de transferencia de masa. Sorprendentemente, para las resinas poliméricas de los Ejemplos 1b, 2b y 3b, todas 40 contienen compuestos de antraquinona cuando se polimerizan en estado sólido, con tasas que fueron más altas durante las segundas 12 horas en comparación con las 12 horas iniciales. Esta observación es opuesta a la del polímero que no contiene compuestos de antraquinona (Ejemplo comparativo B). Las tasas más altas de SSP podrían deberse nuevamente a que los compuestos de antraquinona funcionan como cocatalizadores y/o estabilizadores térmicos para estos poliésteres a base de furandicarboxilato. Niveles más altos de compuestos de antraquinona (15 ppm en el Ejemplo 1b) dieron como resultado una VI más alta (1,25 dl/g). Una vez más, el colorante azul parece 45 ser más activo que el colorante rojo para mejorar las tasas de SSP. Estos resultados sugieren que las resinas de poliéster a base de furano podrían fabricarse con mayor productividad y postprocesarse a temperaturas más altas con mínima degradación y/o decoloración.

Ejemplo 4**Preparación de polímero de poli(etileno-2,5-furandicarboxilato) (PEF) con antraquinona****Ejemplo comparativo C**

5 Se cargaron las siguientes cantidades de los ingredientes en un reactor de vidrio de tres bocas y fondo redondo de 1 litro equipado con una entrada de nitrógeno, un condensador y un agitador mecánico: Éster dimetílico de 2,5-furandicarboxilato (300 g; 1,629 moles), etilenglicol (223 g; 3,59 moles) y catalizador TBT (0,207 g, 100 ppm de titanio basado en el peso del polímero). La proporción molar de etilenglicol a FDME fue de 2,2. El matraz se colocó en un baño de metal que se precalentó a una temperatura establecida de 180 °C. La reacción se llevó a cabo a esta temperatura durante 60 min mientras se agitaba la mezcla a 100 rpm. Posteriormente la reacción se llevó a cabo durante 60 min a 190 °C, 30 min a 200 °C y 30 min a 210 °C. En ese momento se había recogido la mayor parte del destilado y la velocidad del destilado se redujo en este punto, lo que indica que la reacción está casi completa.

10 En esta fase, el compuesto de antraquinona, PRT azul (0,22 g del 1,0 % en peso en etilenglicol; 7 ppm basado en el peso del polímero) se añadió a la mezcla de reacción. Se inició una rampa de vacío mientras se detenía la purga de nitrógeno a 210 °C. La presión se redujo gradualmente desde presión atmosférica hasta una presión final baja de 20 0,2 mm Hg a 0,4 mm Hg absoluto durante un período de 45 minutos y durante este tiempo la mayor parte del etilenglicol que se generó se recogió en una trampa. La temperatura del baño metálico se elevó a 240 °C durante un período de 15 minutos y la reacción de policondensación continuó en estas condiciones durante 3 horas. La reacción se terminó aumentando la presión hasta la presión atmosférica bajo flujo de nitrógeno y retirando el matraz del baño metálico. El matraz se enfrió hasta temperatura ambiente y el polímero sólido del matraz se recuperó y analizó. Se encontró que 25 el peso molecular promedio en número del polímero de PEF del análisis de grupos terminales por RMN era de 15090 g/mol.

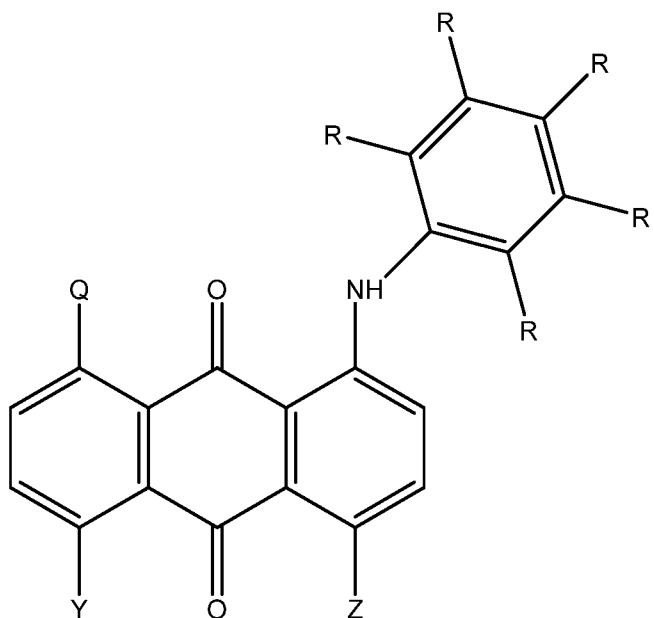
30 El polímero de PEF se preparó exactamente como se describe en el Ejemplo 4 sin añadir el compuesto de antraquinona mientras se mantenían las mismas condiciones del proceso. Se encontró que el peso molecular promedio en número del polímero resultante era de 8900 g/mol.

El mayor peso molecular promedio en número del polímero de PEF obtenido en el Ejemplo 4 y el menor peso molecular obtenido en el Ejemplo comparativo C demostraron claramente la eficacia del compuesto de antraquinona como cocatalizador y/o estabilizador.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende las etapas:

- 5 a) poner en contacto una mezcla que comprende éster dialquílico del ácido furandicarboxílico, un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos, y un catalizador metálico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 220 °C para formar prepolímero,
10 en donde la proporción molar del éster dialquílico del ácido furandicarboxílico al diol está en el intervalo de 1:1,3 a 1:2,2;
b) realizar la policondensación calentando el prepolímero a presión reducida hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 260 °C para formar polímero de polifurandicarboxilato de alquieno);
15 c) añadir independientemente a la etapa a) y/o a la etapa b) al menos un compuesto de antraquinona representado por la Estructura A



Estructura A

20 en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, OH, alquilo C₁-C₆, NHCOCH₃, SO₂NHC₆H₁₁, y cada Q, Y, y Z se seleccionan independientemente entre H, OH, NH₂, y NHR', en donde R' es
ciclohexilo o arilo sustituido

25 en donde la velocidad de policondensación en la etapa c) es más rápida en presencia del compuesto de antraquinona que sin él.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el éster dialquílico del ácido furandicarboxílico es éster dimetílico de 2,5-furandicarboxilato.

30 3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el diol es 1,3-propanodiol y el polímero de polifurandicarboxilato de alquieno) es polifurandicarboxilato de trimetileno).

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el diol es etilenglicol y el polímero de polifurandicarboxilato de alquieno) es polifurandicarboxilato de etileno).

35 5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el diol es 1,4-butanodiol y el polímero de polifurandicarboxilato de alquieno) es polifurandicarboxilato de butileno).

6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador metálico comprende al menos un compuesto de titanio, bismuto, circonio, estaño, antimonio, germanio, aluminio, cobalto, magnesio o manganeso, y/o en donde el catalizador metálico está presente en la mezcla en una concentración en el intervalo de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 300 ppm, basándose en el peso total del polímero.

7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto de antraquinona está presente en la mezcla y/o

prepolímero en una concentración en el intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 20 ppm, basándose en el peso total del polímero.

8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto de antraquinona es 1,4-bis[(2,4,6-trimetilfenil)amino]antraceno-9,10-diona.

9. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además la etapa:

d) cristalizar el polímero de polifurandicarboxilato de alquíleno obtenido en la etapa c) a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C para obtener polímero de polifurandicarboxilato de alquíleno cristalizado.

10. El proceso de la reivindicación 11, que comprende además la etapa:

e) polimerizar el polímero de polifurandicarboxilato de alquíleno) cristalizado en estado sólido a una temperatura de 5 a 25 °C por debajo del punto de fusión del polímero, opcionalmente en donde se añade un compuesto de antraquinona de Estructura A en la etapa e) de polimerización en estado sólido, preferiblemente de modo que la velocidad de polimerización en estado sólido en la etapa e) sea más rápida en presencia del compuesto de antraquinona que sin él.

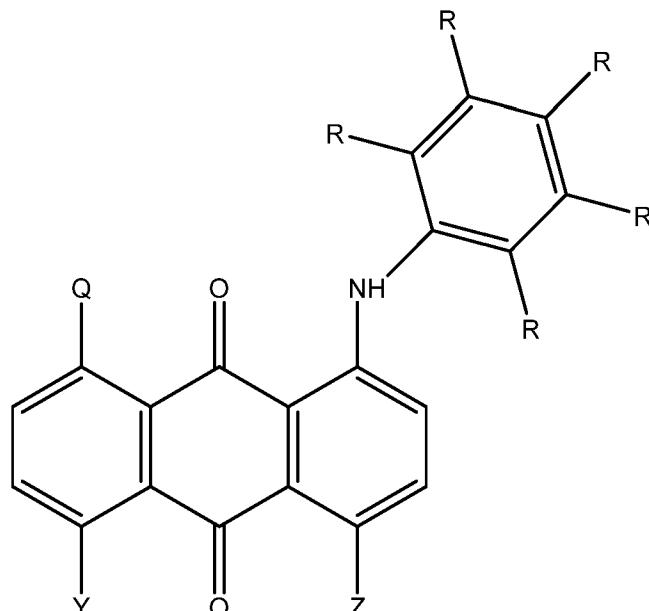
11. El proceso de la reivindicación 1, en donde el proceso es discontinuo, semicontinuo o continuo.

12. Un polifurandicarboxilato de trimetíleno obtenido mediante el proceso de la reivindicación 3.

13. Un polifurandicarboxilato de etíleno obtenido mediante el proceso de la reivindicación 4.

25 14. Un polifurandicarboxilato de butíleno obtenido mediante el proceso de la reivindicación 5.

15. Uso de al menos un compuesto de antraquinona representado por la Estructura A



30 Estructura A

en donde R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, OH, alquilo C₁-C₆, NHCOCH₃, SO₂NHC₆H₁₁, y cada Q, Y, y Z se seleccionan independientemente entre H, OH, NH₂, y NHR', en donde R' es

35 ciclohexílico o arilo sustituido, para aumentar la velocidad de policondensación de un prepolímero formado a partir de un éster dialquílico de ácido furandicarboxílico y un diol que comprende etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos.