

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 644**

51 Int. Cl.:

C08G 63/80 (2006.01)

C08G 63/181 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2012** **PCT/NL2012/050738**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013** **WO13062408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2012** **E 12781178 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018** **EP 2771382**

54 Título: **Procedimiento destinado a preparar un producto polímero que presenta un grupo de ácido 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero para ser usado en aplicaciones de botellas, películas o fibras**

30 Prioridad:

24.10.2011 US 201161550707 P
25.10.2011 NL 2007650

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2018

73 Titular/es:

SYNVINA C.V. (100.0%)
Zekeringstraat 29
1014 BV Amsterdam, NL

72 Inventor/es:

SIPOS, LASZLO;
GRUTER, GERARDUS JOHANNES MARIA;
KOLSTAD, JEFFFREY JOHN y
DAM, MATHEUS ADRIANUS

74 Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

ES 2 664 644 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

Procedimiento destinado a preparar un producto polímero que presenta un grupo de ácido 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero para ser usado en aplicaciones de botellas, películas o fibras.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento destinado a preparar polímeros que presentan grupos de ácido 2,5-furandicarboxílico (abreviado como 2,5-FDCA) y a un procedimiento destinado a preparar dichos polímeros. En particular, la presente invención se refiere a poliésteres y a un procedimiento destinado a preparar los mismos con un peso molecular elevado sin presentar decoloración y que puedan usarse en aplicaciones de botellas, películas o fibras.

Antecedentes de la técnica

El FDCA (conocido asimismo como ácido deshidromúico o piromúico), es un diácido natural que se produce en un cuerpo humano sano en una cantidad comprendida entre 3 y 5 mg por día. Las vías de preparación del mismo, utilizando la oxidación con aire de furanos 2,5-disustituídos, tales como el 5-hidroximetilfurfural, con catalizadores que comprenden Co, Mn y/o Ce, fueron descritos recientemente en WO2010/132740, WO2011/043660 y WO2011/043661.

El documento GB 621971 describe la preparación de poliésteres y poliéster-amidas haciendo reaccionar glicoles con ácidos dicarboxílicos, de los que por lo menos uno comprende un anillo heterocíclico, tal como el 2,5-FDCA. En unas condiciones de polimerización en estado de fusión, utilizando metóxido de sodio y magnesio como catalizador, se hizo reaccionar éster dimetílico de FDCA y 1,6 equivalentes de etilenglicol en una etapa de transesterificación a presión ambiente entre 160 y 220 °C, y a continuación se realizó la policondensación entre 190 y 220 °C a una presión de 3 mm Hg. Se describió que el producto presentaba una temperatura de fusión comprendida entre 205 y 210 °C y proporcionaba fácilmente filamentos de la masa fundida. No se indicaron propiedades adicionales para el PEF u otros poliésteres basados en el FDCA en dicho documento de 1946.

En HACHIHAMA, Yoshikazu se describen síntesis de poliésteres que comprenden un anillo furano. En dicha publicación, los poliésteres se producen mediante la condensación de 2,5-FDCA con diversos α,ω -glicoles. Según dicha publicación, se ha demostrado que el intercambio de ésteres es el método más conveniente para los poliésteres del ácido 2,5-furandicarboxílico, ya que dicho ácido resulta difícil de purificar. Se potencia la reacción de intercambio de ésteres mediante la presencia de un catalizador tal como litargirio, una forma mineral natural del óxido de plomo (II). Sin embargo, los polímeros realizados presentaban un color entre marrón y blanco grisáceo.

La publicación describe el polietilenfurandicarboxilato (PEF) con un punto de fusión comprendido entre 220 y 225 °C, obtenido utilizando un catalizador de plomo. También se describieron análogos de tri, tetra, penta y hexametilendiol poliéster con unos intervalos de fusión comprendidos entre 115 y 120 °C, 163 y 165 °C, 70 °C, y 143 y 145 °C, respectivamente. En el caso de los poliésteres de etilenglicol y 1,4-butanodiol, se indicaron las propiedades de formación de fibra. Se señaló que los polímeros realizados presentaban de un color entre marrón y blanco grisáceo.

En MOORE, J.A. se describen poliésteres obtenidos a partir de núcleos de furano y tetrahydrofurano. Los polímeros se prepararon utilizando cloruro de 2,5-furandicarbonilo como monómero. Como resultado de ello, se obtuvieron polímeros en forma de precipitado blanco con una viscosidad intrínseca muy baja (y, por lo tanto, un peso molecular bajo). Además, se preparó un polímero a partir de 1,6-hexanodiol y dimetil-2,5-furandicarboxilato, utilizando acetato de calcio y óxido de antimonio como catalizador. El peso molecular medio numérico fue bajo (inferior a 10.000), mientras que la distribución del peso molecular resultó relativamente elevada (2,54 en lugar de aproximadamente 2). Además, el producto era verdoso. De nuevo, según dicha referencia parecería casi imposible producir polímeros que presentasen un grupo 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero, con un peso molecular elevado y sin impurezas coloreadas, sin necesidad de una etapa de precipitación y/o purificación.

En el documento WO 2007/052847 se describen unos polímeros con un grupo 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero y que presentan un grado de polimerización de 185 superior y 600 o inferior. Dichos polímeros se preparan en un procedimiento de tres etapas que implica la esterificación del 2,5-FDCA con un diol utilizando en primer lugar un catalizador de estaño y un catalizador de titanio, y una segunda etapa en la que se realiza la policondensación mediante una reacción de intercambio del éster. La primera etapa se realiza catalíticamente a una temperatura dentro del intervalo preferido de 150 a 180 °C, mientras que la etapa de policondensación se realiza al vacío a una temperatura dentro del intervalo preferido de 180 a 230 °C. A continuación, se purifica el producto disolviéndolo en hexafluoroisopropanol, reprecipitación y secado, seguido por la tercera etapa, una polimerización en estado sólido a una temperatura comprendida entre 140 y 180 °C. Lo que

no se da a conocer, pero que los presentes inventores han descubierto, es que el producto intermedio producido mediante el procedimiento de dicha referencia es de color oscuro. Este es, por lo tanto, el motivo de la etapa de purificación. Dicha etapa de purificación esencial y, en particular, cuando se usa hexafluoroisopropanol, constituye un inconveniente importante de dicho procedimiento, que limita en gran medida la comercialización de los mismos. El problema en relación con dicho desarrollo reciente es producir polímeros que presenten un grupo 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero, con un peso molecular elevado y sin impurezas coloreadas, sin necesidad de una etapa de purificación. También se describieron poliésteres de 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol.

- 10 Las condiciones y las propiedades descritas de las 3 etapas para los 3 poliésteres se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1. Resultados experimentales de JP2008/291244

Monómero	condiciones etapa 1 (Esterificación)	condiciones etapa 2 (Policondensación)	condiciones etapa 3 (Solidificación)	Propiedades del producto
Etilenglicol	280 °C; 4 horas	280 °C; 6.5 horas	180 °C	$M_n=23000$; $T_m=170^{\circ}\text{C}$; $T_g=85^{\circ}\text{C}$; $T_c=156^{\circ}\text{C}$; $T_{dec}=332^{\circ}\text{C}$
1,3-propanodiol	230 °C; 4 horas	230 °C; 6.5 horas	140 °C	$M_n=15000$; $T_m=150^{\circ}\text{C}$; $T_g=39^{\circ}\text{C}$; $T_c=102^{\circ}\text{C}$; $T_{dec}=335^{\circ}\text{C}$
1,4-butanodiol	170 °C; 4 horas	180 °C; 6.5 horas	150 °C	$M_n=60000$; $T_m=170^{\circ}\text{C}$; $T_g=31^{\circ}\text{C}$; $T_c=90^{\circ}\text{C}$; $T_{dec}=338^{\circ}\text{C}$

- 15 En el documento JP2008/291244 se proporciona un procedimiento destinado a producir resina de poliéster que comprende una estructura de furano. El procedimiento destinado producir una resina de poliéster que comprende una estructura de furano implica realizar una reacción de intercambio de éster de un componente de éster dialquílico furanodicarboxílico con un componente diol y, a continuación, realizar una reacción de policondensación en presencia de un sistema catalizador mixto de tetrabutoxido de titanio y acetato de magnesio. El peso molecular de la resina de poliéster resulta deficiente, al igual que el tiempo de polimerización (7,5 horas) para alcanzar un peso molecular razonablemente elevado.

- 20 En el documento WO2010/077133 se describe el uso de un catalizador de estaño en la etapa de transesterificación y la etapa de policondensación. Aunque el color y el M_n fueron mejores que cualquier resultado descrito hasta el momento, el color de la resina resultante no era suficientemente bueno para la aplicación de la misma en botellas, fibras y películas.

- 25 A partir de las referencias anteriores, resulta evidente que el PEF se conoce desde hace más de 70 años y que se han utilizado muchas recetas distintas en las que se han variado las temperaturas, las presiones, las estequiometrías diácido/diol, los catalizadores y los precursores (diácido o diéster).

Breve descripción de la invención

- 35 La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento destinado a la producción de polímeros y copolímeros que presentan un grupo 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero, según la reivindicación 1. Los (co)polímeros preparados de este modo presentan un peso molecular medio numérico de por lo menos 25.000 (según lo determinado mediante GPC basándose en los estándares de poliestireno), y una absorbancia como disolución de 5 mg/ml en una mezcla de diclorometano:hexafluoroisopropanol de 8:2 a 400 nm por debajo de 0,05. Se cree que el uso de dichos (co)polímeros con un peso molecular elevado, así como su uso en la preparación de botellas, fibras o películas es novedoso. Por lo tanto, la presente invención describe asimismo dichas botellas, fibras y películas.

Formas de realización de la presente invención

- 45 Con mayor exactitud, el procedimiento de la presente invención es similar al procedimiento destinado a preparar poli(tereftalato de etileno) (PET) pero presenta algunas distinciones características. Por lo tanto, mientras que el PET se realiza normalmente con catalizadores tales como manganeso, cobalto y germanio, tal como se mencionó anteriormente, se descubrió que dichos catalizadores dan como resultado un producto coloreado. Del

mismo modo, mientras que el PET blanco brillante se puede preparar directamente a partir de un monómero de diol y un monómero de diácido, los presentes inventores descubrieron que el uso de 2,5-FDCA da como resultado inevitablemente un producto coloreado. Además, mientras que el PET se prepara normalmente mediante esterificación a unas temperaturas de polimerización de 250-280 °C y superiores, de nuevo los presentes inventores descubrieron que los polímeros basados en el 2,5-FDCA preparados a dichas temperaturas de polimerización eran un producto coloreado. Las coloraciones en este sentido se pueden determinar cuantitativamente midiendo la absorbancia a 400 nm de una disolución de 5 mg/ml del (co)polímero en una mezcla de disolventes diclorometano:hexafluoroisopropanol de 8:2. Si la absorbancia es de 0,05 o superior, el producto se considera inferior.

Además, los presentes inventores actuales descubrieron que el proceso análogo permite la formación de un subproducto con un peso molecular inferior, que por lo tanto da como resultado una distribución más amplia del peso molecular. Ello afecta negativamente a las propiedades de los polímeros producidos de este modo.

Se han tratado dichos problemas, tal como se describirá posteriormente.

Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención es un procedimiento de tres etapas, en el que en primer lugar se prepara un prepolímero que presenta un grupo 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero. Dicho producto intermedio es preferentemente un éster que comprende dos monómeros de diol y un monómero de diácido, en el que por lo menos una parte de los monómeros de diácido comprende 2,5-FDCA, seguido por una polimerización en estado de fusión de los prepolímeros en unas condiciones de polimerización aptas. Dichas condiciones implican normalmente una presión reducida para eliminar el exceso equimolar de monómeros de diol.

Un experto en la materia podrá apreciar que las cantidades de diéster y de diol pueden variar. Ventajosamente, el diol y el diéster se utilizan en una relación molar de diol con respecto al diéster de 1,5 a 3,0, más preferentemente de 2,0 a 2,5.

Por ejemplo, dentro del alcance de la presente invención, en la etapa 1, el dimetil-2,5-furandicarboxilato se hace reaccionar en un proceso de transesterificación catalizado en presencia de un catalizador metálico con aproximadamente 2 equivalentes de un diol, para generar el prepolímero al mismo tiempo que se eliminan 2 equivalentes de metanol. Se prefiere el dimetil-2,5-furandicarboxilato, ya que dicha etapa de transesterificación genera metanol, un alcohol volátil que resulta fácil de eliminar. Sin embargo, como diésteres de material inicial del 2,5-FDCA con otros alcoholes volátiles, dioles o fenoles (por ejemplo, se pueden utilizar asimismo con un punto de ebullición a presión atmosférica inferior a 150 °C). Los ejemplos preferidos comprenden por lo tanto etanol, metanol o una mezcla de etanol y metanol. Alternativamente, en lugar de comenzar con el dimetil-2,5-furandicarboxilato, se puede utilizar asimismo el diéster de etilenglicol, di(hidroxietil)-2,5-furandicarboxilato. En este caso, se puede omitir la transesterificación con etilenglicol.

Los presentes inventores han descubierto que se prefiere que en caso que se utilice el éster dimetílico de FDCA, la primera etapa sea una etapa de transesterificación, catalizada por un catalizador de transesterificación específico, preferentemente durante un período comprendido entre 1 y 3 horas en el intervalo de temperatura preferido de aproximadamente 150 a aproximadamente 220 °C, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 180 a aproximadamente 200 °C y realizado hasta que se reduzca el contenido de éster inicial, preferentemente hasta alcanzar el intervalo inferior al 1% en moles hasta aproximadamente el 0,1% en moles. La transesterificación se debe realizar preferentemente durante por lo menos una, pero más preferentemente durante por lo menos 2 horas a una temperatura superior a 180 °C. Se pueden utilizar asimismo unos tiempos de reacción más prolongados a una temperatura inferior, pero esto resulta menos ventajoso desde el punto de vista económico. El catalizador de transesterificación se puede eliminar o se puede neutralizar añadiendo una base de Lewis, a fin de evitar la interacción en la segunda etapa de policondensación, pero se puede incorporar en la segunda etapa.

Los ejemplos de catalizadores de transesterificación alternativos o adicionales que se pueden utilizar en la etapa 1 comprenden uno o más alcóxidos de titanio (IV) o quelatos de titanio (IV), mezclas de sales de calcio o magnesio o estroncio o cinc, o una mezcla de cualquiera de dichas sales. En el caso de los poliésteres que comprenden etilenglicol, resultan particularmente aptas una o más sales de calcio o magnesio o estroncio o cinc. Aunque dichos catalizadores alternativos o adicionales pueden ser aptos para la transesterificación, en realidad pueden interferir durante la etapa de policondensación que requerirá la adición de una base de Lewis antes de iniciar la etapa de policondensación. Por lo tanto, un catalizador de transesterificación preferido para la reacción del dimetil-2,5-furandicarboxilato con el etilenglicol es una sal soluble de calcio o cinc, tal como el acetato de calcio o de cinc. En lo que se refiere al catalizador, se debe tener en cuenta que el catalizador activo tal como se encuentra presente durante la reacción puede ser distinto del catalizador cuando se añade a la mezcla de la reacción. Los ligandos o contraiones se intercambiarán en el reactor.

Los catalizadores se utilizan en una cantidad de aproximadamente, un 0,005% en moles con respecto al diéster inicial hasta aproximadamente un 0,2% en moles con respecto al diéster inicial, más preferentemente en una cantidad de aproximadamente un 0,01% en moles de diéster inicial hasta aproximadamente un 0,05% en moles de diéster inicial.

5

La etapa 2 del proceso de la presente invención es una etapa de policondensación catalizada, en la que el prepolímero se policondensa a una presión reducida, a una temperatura elevada y en presencia de un catalizador apto.

10 El producto intermedio de la etapa 1 (es decir, el prepolímero) puede aislarse y/o purificarse, pero, hay que resaltar que no es imprescindible. Preferentemente, el producto se utiliza como tal en la siguiente etapa de policondensación. En dicha etapa de policondensación catalizada, el prepolímero se policondensa a una presión reducida, a una temperatura elevada y en presencia de un catalizador apto. La temperatura está comprendida entre aproximadamente la temperatura de fusión del polímero y aproximadamente 30 °C por encima de dicha

15 temperatura de fusión, pero no inferior a 180 °C. La presión se debe reducir progresivamente hasta el valor más bajo posible, preferentemente inferior a 1 mbar.

De nuevo, los presentes inventores han descubierto que se prefiere que dicha segunda etapa se catalice mediante un catalizador de policondensación específico y que la reacción se realice en unas condiciones de fusión suave.

20

Los ejemplos de catalizadores de policondensación aptos comprenden alcóxidos de titanio o sales de antimonio tales como óxido de antimonio solubilizado o acetato de antimonio.

25 Los catalizadores de policondensación se utilizan en una cantidad de aproximadamente un 0,005% en moles con respecto al diéster inicial hasta aproximadamente un 0,2% en moles con respecto al diéster inicial, más preferentemente en una cantidad de aproximadamente un 0,02% en moles de diéster inicial hasta aproximadamente un 0,16% en moles de diéster inicial, incluso más preferentemente de aproximadamente un 0,04% en moles de diéster inicial hasta aproximadamente un 0,16% en moles de diéster inicial.

30

Un catalizador de policondensación preferido es un óxido de antimonio solubilizado, por ejemplo, el glicolato de antimonio, que se puede obtener tras calentar a reflujo el óxido de antimonio durante la noche en etilenglicol. Otra opción que comprende una combinación de catalizador de transesterificación y catalizador de policondensación que resulta de particular interés, se basa en un catalizador de tipo estaño (IV) durante la transesterificación, que se reduce a un catalizador de tipo estaño (II) durante la policondensación. Los

35 compuestos reductores por utilizar comprenden fosfitos, tales como fosfitos de alquilo y de arilo, con el fosfito de trifenilo y el fosfito de tris(nonilfenilo) como ejemplos preferidos.

35

Resulta de particular interés que la combinación del catalizador de tipo estaño (IV) y el catalizador de tipo estaño (II) mantenga la actividad, lo que permite utilizar el mismo catalizador para una policondensación posterior en estado sólido como tercera etapa del proceso de polimerización.

40

La etapa 3 es una policondensación en estado sólido (SSP), que es un proceso común utilizado en la preparación del PET. En los procedimientos SSP, los sedimentos, gránulos, virutas o escamas del polímero se someten durante un cierto período de tiempo a unas temperaturas elevadas (inferiores a la temperatura de fusión) en una tolva, un secador de tambor o un reactor de tubo vertical o elemento similar.

45

Los presentes inventores descubrieron que cuando se utilizan los catalizadores preferidos en las etapas 1 y 2 y cuando se usan las condiciones de proceso preferidas en las etapas 1 y 2, los grupos finales pretendidos se pueden obtener tras la etapa de policondensación, lo que permite alcanzar un número de peso molecular medio superior a 25.000 durante la etapa de solidificación. Dichos pesos moleculares resultan ventajosos ya que permiten la producción de botellas mediante conformación sobre molde positivo por inyección, el hilado de fusión de fibras y la extrusión de películas con unas propiedades mecánicas muy buenas. Dichos productos obtenidos a partir de polímeros basados en el FDCA de alto peso molecular se consideran novedosos.

50

55

En el documento JP2008/291244, Mitsubishi disolvió y precipitó la resina basada en el grupo 2,5-furandicarboxilato y, a continuación, el sólido permaneció a una temperatura comprendida entre 10 y 180 °C. Los presentes solicitantes han descubierto que este no es un procedimiento razonable para la producción de poliésteres útiles en aplicaciones habituales de mercancías. Los presentes solicitantes han descubierto que la solidificación de la resina es crítica y se pretenden unas temperaturas de 190 °C o superiores y, preferentemente, de 200 °C o superiores. El límite superior está limitado por la tendencia de las resinas a adherirse a sí mismas cuando la temperatura se aproxima a la temperatura de fusión de la resina. Por lo tanto, se debe elevar la temperatura muy lentamente para poder superar los 200 °C pretendidos.

60

Los presentes solicitantes han descubierto que el procedimiento de solidificación es lento, incluso a dichas temperaturas relativamente elevadas, y se prefiere utilizar gránulos pequeños. El tamaño de gránulo apto, por ejemplo, puede ser de aproximadamente 100 o más gránulos por gramo o, preferentemente, 200 o más gránulos por gramo. Incluso se pueden utilizar ventajosamente gránulos más pequeños y, por ejemplo, se pueden producir utilizando una técnica de "microgranulación" tal como la de Gala Industries. Una técnica alternativa, que utiliza la tecnología de partículas sinterizadas, podría resultar asimismo ventajosa. En dicha técnica, las partículas muy pequeñas se adhieren físicamente en forma de gránulos porosos más grandes a fin de presentar una longitud de trayectoria corta para la difusión de los vapores, pero aún retienen un mayor tamaño de microgránulos para su transporte y fusión en los dispositivos de extrusión. Phoenix Technologies International LLC de Ohio, EE. UU. aplica un ejemplo de dicha técnica utilizada para reciclar PET.

Los polímeros de la presente invención resultan valiosos en todas las formas de aplicación en las que actualmente se utilizan PET y poliésteres similares. Por ejemplo, se pueden utilizar en fibras, películas y materiales de embalaje.

Los polímeros de la presente invención se pueden utilizar como tales o en mezclas y compuestos. Pueden comprender otros elementos tales como plastificantes, suavizantes, colorantes, pigmentos, antioxidantes, estabilizantes, sustancias de relleno y similares.

Tal como se ha comentado anteriormente, aunque se han producido resinas basadas en el grupo 2,5-furandicarboxilato durante los últimos 70 años y se describen en las publicaciones, se conoce muy poco acerca de las propiedades físicas o el rendimiento del material cuando se somete a condiciones de procesamiento industrialmente apropiadas para obtener botellas, fibras y películas. Los presentes inventores han descubierto y descrito en la presente memoria que resulta posible el procesamiento de dichas resinas en productos útiles, aunque deben optimizarse las condiciones del procesamiento y las propiedades de la resina y, por lo tanto, su síntesis para que el procesamiento pretendido sea satisfactorio.

Se proporcionan unos ejemplos que ofrecen detalles sobre el trabajo que se realizó utilizando una resina de PEF en comparación directa con una resina de PET. Tal como se muestra en el ejemplo, la resina de PEF presenta un punto de reblandecimiento más elevado, en aproximadamente un 10-12 °C. Se puede aprovechar dicha característica cuando se pretenda, por ejemplo, pasteurizar en una botella o recipiente tras haberlo llenado, o cuando se pretenda llenar el envase con un líquido caliente.

El ejemplo 4 muestra el trabajo que compara la relación tensión-deformación para extraer una resina de PEF en comparación con una resina de PET, a unas temperaturas superiores a la temperatura de vitrificación de la resina. La resina de PEF es más rígida (con un módulo superior) que la resina de PET y presenta asimismo un rendimiento más importante y una aparición retardada del endurecimiento por deformación. Ello tiene implicaciones significativas en la producción de materiales útiles y en el envasado realizado con resina de PEF.

El ejemplo 5 describe la producción de botellas de conformación sobre molde positivo por inyección de PEF. La distribución del material en dichas primeras botellas no resultó tan uniforme como se pretendía y los presentes inventores creen que ello se debe por lo menos en parte al inicio tardío del endurecimiento por deformación. Aun así, se probaron los materiales y se descubrió que presentaban unas propiedades de barrera superiores para el oxígeno, el CO₂ y el agua, en comparación con las botellas de PET realizadas utilizando el mismo molde.

Antes de la presente invención, se desconocían las propiedades de capa barrera del PEF en una estructura orientada, tal como una botella. El uso de PEF en un material para envases basándose en dichas propiedades de barrera es novedoso. Las propiedades de barrera permiten que un recipiente para refrescos carbonatados pueda realizarse más pequeño que los recipientes actuales y tener todavía una cierta vida útil, puesto que se reducirá la velocidad de paso del gas de CO₂ a través del recipiente. Los productos actuales se encuentran limitados por la pérdida absoluta de la presión del dióxido de carbono o por la presión variable del dióxido de carbono y el cambio resultante de las propiedades.

El uso del PEF para el envasado de materiales sensibles al oxígeno es asimismo novedoso. Las propiedades de barrera de la botella de PEF son tales que la tasa de penetración del oxígeno en el recipiente se reduce cinco veces en comparación con un recipiente de PET convencional. Este nivel de barrera al oxígeno puede resultar suficiente para utilizar la resina para destinada al envasado de materiales sensibles al oxígeno tales como zumos de frutas, agua con vitaminas, cerveza y vino, sin depender de los costosos absorbentes de oxígeno o la tecnología de películas de varias capas. Si se utilizan todavía absorbentes de oxígeno, para aumentar aún más la vida útil, por ejemplo, se puede reducir la cantidad de absorbente de oxígeno con respecto a la cantidad que se necesita en una botella de PET convencional.

Cuando se utiliza PEF u otras resinas basadas en el grupo 2,5-furandicarboxilato bioderivado para el envasado, por ejemplo, botellas, se puede pretender asimismo incorporar otras mejoras en el envase, tales como el uso de un cierre de naturaleza biológica. Los ejemplos de materiales para cierres comprenden el uso de

poli(hidroxibutirato-valerato) (PHBV), otros poli(hidroxialcanoatos), poli(ácido láctico) o nuevos materiales de naturaleza biológica tales como el poli(succinato de butileno). La etiqueta puede ser de un material transparente o coloreado, y se puede unir con adhesivos o utilizarse como un manguito retráctil. Tanto el adhesivo como el manguito retráctil se podrían realizar, por ejemplo, a partir de materiales de naturaleza biológica que comprenden, pero sin limitarse a, materiales basados en el poli(ácido láctico). Se puede pretender asimismo incorporar un colorante en el preparado de resina para darle un aspecto distintivo al envase o para proteger de la luz los materiales del interior. Por ejemplo, podría ser apta una botella de color ámbar o verde oscuro podría para el envasado de cerveza. En el caso de botellas "transparentes" se puede utilizar una cantidad apropiada de una sustancia azulada para ayudar a ocultar la pequeña cantidad de color amarillo que se encuentra en muchas resinas poliméricas, entre ellas las basadas en el grupo 2,5-furandicarboxilato. Si se pretende imprimir directamente en la resina basada en el grupo 2,5-furandicarboxilato, pueden ser útiles diversos tratamientos de la superficie, tales como el tratamiento corona, para modificar la naturaleza de la adsorción de impresión. Si se utiliza como material de envasado, la resina se puede someter asimismo a esterilización usando cualquiera de los procedimientos conocidas en la técnica, que comprenden, pero sin limitarse a, el tratamiento con ozono, el tratamiento con UV, el tratamiento con haz de electrones y similares.

Basándose en las conclusiones sobre la tensión-deformación que se detallan en el ejemplo, los presentes inventores creen que las propiedades óptimas para una botella dependerán, por ejemplo, de presentar unas relaciones de estiramiento más elevadas que un diseño de botella de PET convencional. Los presentes inventores consideran que la relación óptima de estiramiento axial puede estar comprendida entre 2,0 y 4,0, y más preferentemente entre 2,6 y 3,7. Las relaciones radiales óptimas pueden estar comprendidas entre 5 y 7,0, y más preferentemente entre 5,3 y 6,8. La relación de área global estará comprendida preferentemente entre 16 y 25, y más preferentemente entre 18 y 23.

Los tamaños de botella preferidos para las relaciones de estiramiento descritas anteriormente estarán comprendidos entre 300 ml y 2 litros.

Los presentes inventores consideran que el espesor de la pared lateral de la botella podría estar comprendido convenientemente entre 0,005 pulgadas y 0,015 pulgadas (0,13-0,38 mm), y más preferentemente entre 0,007 y 0,010 pulgadas (0,18-0,25 mm). La combinación de un módulo de elasticidad a la tracción elevado y unas propiedades de capa barrera permite realizar productos funcionales incluso cuando se utiliza una cantidad reducida de resina sobre una base de volumen, en comparación con las resinas de PET convencionales. El módulo elevado puede significar asimismo botellas más rígidas con menor deformación plástica, lo mejora aún más la estabilidad del envase. Se descubrió que el módulo de elasticidad a la tracción de las barras de PET era de aproximadamente 340.000 psi (23,4 kbar) a temperatura ambiente, mientras que el módulo de elasticidad a la tracción de las barras de PEF era de 590.000 psi (40,7 kbar).

El peso molecular de la resina óptima para la producción de una botella apta mediante procesos de conformación sobre molde positivo por inyección aún no se comprende completamente, pero los presentes inventores creen que el número que expresa el peso molecular medio de la resina se debería encontrar comprendido preferentemente entre 25.000 y 50.000, y más preferentemente entre 31.000 y 47.000, y más preferentemente entre 35.000 y 44.000. El número que expresa el peso molecular medio se determina mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC) utilizando estándares de poliestireno. Los presentes solicitantes consideran que el uso de una resina de mayor peso molecular ayudará a superar la aparición retardada del endurecimiento por deformación.

Como con otros poliésteres, se pretende cristalizar el gránulo de polímero para prevenir la adherencia y permitir el secado a alta temperatura a fin de eliminar la degradación debida a la hidrólisis en el equipo de procesamiento. Se puede realizar el secado a cualquier temperatura conveniente por debajo de la temperatura de fusión del polímero. Resulta esencial que el polímero utilizado para aplicaciones críticas tales como, la fabricación de botellas se seque completamente antes del procesamiento a fin de mantener un peso molecular constante. Preferentemente el contenido de humedad será inferior a 200 ppm en peso y más preferentemente inferior a 50 ppm en peso.

Como alternativa a un número que expresa el peso molecular medio elevado, resulta posible modificar la resina incorporando un elemento de alto peso molecular. El elemento de alto peso molecular se puede basar en el grupo 2,5-furandicarboxilato o en una resina completamente distinta. Si se basa en el grupo 2,5-furandicarboxilato, se puede producir un material de alto peso molecular utilizando agentes de adherencia o ramificación, tal como se conocen en la técnica y que se encuentran disponibles para reacciones de los grupos terminales hidroxilo o de los grupos terminales ácido. En el caso de los procedimientos de producción descritos en la presente memoria, se considera que el grupo terminal predominante es hidroxilo. Los agentes de adherencia aptos comprenden, pero sin limitarse a, materiales tales como el fosfito de trifenilo u otros fosfitos multisitio, anhídrido piromelítico u otros anhídridos multifuncionales, isocianatos, epóxidos multifuncionales, carbodiimidas multifuncionales, etcétera.

Los presentes solicitantes han descubierto que resultaba posible calentar las preformas a la temperatura pretendida para el soplado sin necesitar aditivo de recalentamiento alguno. Sin embargo, se puede pretender incorporar aditivos de recalentamiento para optimizar los tiempos del ciclo y la absorción de potencia en las preformas. En la técnica se conocen materiales aptos.

Un descubrimiento muy importante es que las resinas basadas en el grupo 2,5-furandicarboxilato son muy lentas para cristalizar térmicamente. En la práctica, ello significa que no resulta necesario reducir la velocidad de cristalización térmica en las resinas utilizadas para la producción de botellas. La mayoría de las resinas de calidad botella de poli(tereftalato de etileno) comprenden una pequeña cantidad, entre aproximadamente el 1% y el 5% molar de un diácido tal como el ácido isoftálico para retardar la cristalización. Los presentes solicitantes han descubierto que no resulta necesario un destructor de la cristalinidad para las resinas basadas en el grupo 2,5-furandicarboxilato. Se considera como la resina para botellas preferida una resina basada en el grupo 2,5-furandicarboxilato que comprenda menos de un 2% en moles de cualquier otro diácido, más preferentemente menos de un 1% en moles de cualquier otro diácido, y aún más preferentemente menos de un 0,3 mol % de cualquier otro diácido. Esto es distinto de las resinas poliméricas de PET utilizadas para botellas.

El proceso de producción de polímeros provoca invariablemente la producción de una pequeña cantidad de dietilenglicol. Los presentes solicitantes han descubierto que, de un modo similar a la producción de PET, resulta conveniente minimizar la cantidad de dicho material que se forma. La resina de PEF preferida presenta menos de un 2% en moles de dietilenglicol y más preferentemente menos de un 1% en moles de dietilenglicol, y aún más preferentemente menos de un 0,7% en moles de dietilenglicol.

Las resinas aptas para utilizar en botellas preferentemente no comprenderán unos niveles significativos de acetaldehído, que pueden proporcionar sabores desagradables a la bebida. Es una función importante de la solidificación que la resina permita que el acetaldehído que se encuentra presente se difunda fuera de los gránulos. Es importante asimismo que, en etapas posteriores del procesamiento en estado fundido, se seleccionen dichas condiciones para minimizar la formación de nuevas cantidades de acetaldehído. Los solicitantes han descubierto que resulta posible procesar por fusión una resina de PEF a unas temperaturas inferiores a 250 °C y producir un material útil. Por ejemplo, en la producción de preformas para botellas mediante conformación sobre molde positivo, es normal procesar el PET a unas temperaturas de 260 °C o superiores, y a menudo de 265 °C o superiores. En el caso del PEF, se ha descubierto que resulta posible y preferible, realizar el procedimiento a una temperatura inferior a 250 °C y más preferentemente inferior a 240 °C. Se prefiere un intervalo de temperatura entre 230 °C y 240 °C, ya que proporcionará los resultados más convenientes para la temperatura del cilindro durante el moldeo por inyección de las preformas de PEF.

La resina de PEF presenta un módulo más elevado y una temperatura de vitrificación más elevada que la resina de PET, por lo que requerirá unas temperaturas algo más altas para el soplado de la botella. Los presentes solicitantes consideran que la temperatura óptima para conformación sobre molde positivo por inyección de botellas estará comprendida entre 98 °C y 112 °C, y más preferentemente entre 102 °C y 108 °C. Los parámetros de la máquina para botellas, tales como la duración de las diversas acciones, la velocidad de la barra de inyección, la presión de inflado, el tiempo de inflado, la temperatura del molde, etc., son parámetros que se pueden ajustar para influir en el procedimiento de soplado de la botella. Se prevé que el uso de una etapa de termofijación puede ser asimismo útil para mejorar aún más la estabilidad de la temperatura de la botella. Las características específicas del diseño de la preforma se pueden utilizar asimismo para modificar las características de la botella y ayudar a uniformar la distribución del material.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención.

EJEMPLOS

Materiales

Se prepararon ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) y dimetil-2,5-furandicarboxilato (DMF) según el documento WO2011043660. Aldrich suministró los dioles, disolventes y catalizadores y se utilizaron tal como se recibieron.

Técnicas analíticas

Las mediciones de GPC se realizaron en un sistema de HPLC Merck-Hitachi LaChrom equipado con dos columnas PLgel de 10 µm MIXED-C (300 x 7,5 mm). Se utilizó una mezcla de disolvente de cloroformo:2-clorofenol 6:4 como eluyente. El cálculo del peso molecular se basó en estándares de poliestireno y se realizó con el software Cirrus™ PL DataStream. Los espectros y las absorbancias UV-visibles se registraron en un espectrofotómetro Heliosα (ThermoSpectronic).

Ejemplo 1.

Polimerización con un sistema de catalizador de Ca-Sb. Se realizaron las polimerizaciones en un reactor químico por cargas con agitación de 15 litros. Se mezclaron en nitrógeno dimetil 2,5-furandicarboxilato (5,0 kg; 27,17 mol), bioetilenglicol (4,02 kg; 64,83 mol) y monohidrato de acetato de Ca (8,48 g (48,1 mmol) en el reactor presecado, mientras se calentaba hasta una temperatura de 130 °C cuando el metanol empezó a separarse por destilación. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 130 °C hasta que se hubo separado por destilación la mayor parte del metanol. Posteriormente, se eleva la temperatura hasta 190 °C (temperatura de la camisa) en nitrógeno durante 2 horas. A continuación, se añadió glicolato de Sb (3,48 g de Sb₂O₃ disuelto en 200 ml de bioetilenglicol) con agitación a 40 rpm. Se aumentó la temperatura hasta 210 °C mientras se aplicaba el vacío lentamente. A 300 mbar, la mayor parte del etilenglicol se hubo separado por destilación. Por último, se redujo el vacío lo máximo posible, pero definitivamente por debajo de 1 mbar. La temperatura de la camisa se elevó hasta 240 °C y se controló el aumento del peso molecular midiendo el par del agitador.

Se demostró que el polímero que se obtuvo del reactor presentaba un M_n de 16.000 g/mol y una M_w/M_n de 2,5. Los experimentos de polimerización en estado sólido se realizaron en una secadora. Durante las primeras 12 horas, se realizó la cristalización del polímero a 145 °C. Posteriormente, durante un período de 72 horas, la temperatura se elevó lentamente por encima de los 200 °C. Se tuvo cuidado de que las partículas del polímero no se pegasen entre sí. Después de 72 horas, el polímero presentaba un M_n de 30.000 y una M_w/M_n de 2,1.

Ejemplo 2

Polimerización con un sistema de catalizador de Zn-Sb.

Transesterificación

En un matraz de tres bocas de 100 ml provisto de entrada de nitrógeno, agitador mecánico y condensador en posición horizontal, se añadieron 13,8 g de DMF, 11,1 g de etilenglicol y 150 µl de disolución madre de acetato de Zn(II) (c = 25,5 mg/ml) en etilenglicol. Se aplicó un flujo lento de nitrógeno y a continuación se sumergió el matraz en un baño de aceite a 220 °C. Se empezó a separar por destilación el metanol a 137 °C. Una vez se hubo reducido la separación por destilación del metanol (~20 minutos), el condensador se puso en una posición vertical para refluir el etilenglicol. Circuló continuamente nitrógeno gaseoso. La transesterificación finalizó después de 4 horas, cuando se añadieron 200 µl de disolución madre de trietilfosfonoacetato (c = 46,7 mg/ml) (relación molar 1,5:1,0 de fosfonoacetato:Zn). Tras 5 minutos de agitación, se midieron 236 µl de disolución madre de antimonio (c = 13,9 mg/ml de Sb₂O₃) y se añadieron a la mezcla que se agitó durante 5 minutos adicionales. El espectro de ¹H NMR de una muestra tomada después de 4 horas presentó menos del 0,04% en moles (con respecto al anillo de furano) del grupo final éster metílico.

Policondensación

Tras completar la adición del catalizador, se aplicó lentamente el vacío y se elevó la temperatura hasta 240 °C (temperatura del baño de aceite). Se ajustó la velocidad del agitador a 100 rpm. Después de 3 horas de policondensación, se desactivó el vacío y se extrajo el PEF con una cuchara. M_n = 17.900; M_w = 42.800; PDI = 2,39; A(30 mg/ml) = 0,007 (medido en diclorometano:hexafluoroisopropanol 8:2 a 400 nm).

Polimerización en estado sólido (SSP)

Se realizaron experimentos SSP en tubos de cristal pequeños (17 cm de altura, 8 mm de diámetro interior) cerrados con frita (P1) en un extremo y se dispusieron en un calentador de bloques de aluminio provisto de entrada de nitrógeno. El polímero se molió y se tamizó en partículas de 0,6 a 1,4 mm y a continuación se cristalizó a 110 °C durante la noche. Tras la cristalización, se midieron 100 mg del polímero en cada tubo. Se realizó la SSP a 210 °C bajo un flujo de nitrógeno de 4,0 ml/min. Después de dos días de SSP (Tabla 2), se alcanzaron 52.000 M_n .

Tabla 2. Resultados de la SSP del PEF preparado con el sistema catalítico de Zn-Sb.

Tiempo de SSP	M_n	M_w	PDI
0 día	17900	42800	2.39
1 día	45500	112400	2.47
2 días	52200	126900	2.43
5 días	48200	124700	2.58

Ejemplo 3.

Se preparó una muestra de resina de PEF, con un peso molecular de aproximadamente 30.000 Mn, en una muestra de barra de lados rectos utilizando una máquina de moldeo por inyección. Se moldeó asimismo una muestra de resina PET, Eastar EN052 PET, utilizando el mismo equipo. Se sometieron las barras a una medición de la deformación térmica según ASTM E2092. Se descubrió que la temperatura de deformación térmica de la muestra de PET era de 64,5 °C y la temperatura de deformación térmica de la muestra de PEF era de 76,6 °C, o 12 °C superior a la temperatura de deformación térmica de la barra de referencia de PET. La figura 1 muestra los resultados de la prueba.

Ejemplo 4.

Curvas de esfuerzos y deformaciones para PEF y PET por encima de Tg.

Se prepararon películas de muestra a partir de una resina de PET y de una resina de PEF, y se sometieron a ensayo de tracción utilizando un equipo ARES de TA Instruments. Las curvas de esfuerzos y deformaciones resultantes se muestran en las figuras 2 y 3. Las películas de PEF presentan un rendimiento muy importante, con endurecimiento por deformación a altas extensiones. El inicio del endurecimiento por deformación a 90 °C fue aproximadamente de 3x de extensión y a 95 °C fue de 4x. Las películas de PET presentan un rendimiento menos importante y un inicio más temprano del endurecimiento por deformación. En el caso del PET, el inicio a 90 °C fue aproximadamente de 2,5x de extensión y a 95 °C fue de poco más de 4x. En el caso del PET, la tensión de deformación permanente fue de aproximadamente $2 \cdot 10^6$ Pa, mientras que para el PEF fue de $6 \cdot 10^6$ Pa a las mismas temperaturas. Normalmente, se deberá procesar el PEF (para la etapa de moldeo por soplado) a una temperatura algo superior a la del PET, a fin de reducir el módulo para que pueda producirse la distensión. En dicho caso, por ejemplo, a 100 °C, el inicio del endurecimiento por deformación fue de aproximadamente 5x para el PEF con una tensión de deformación permanente de $3 \cdot 10^6$ Pa. Esto se compara con el PET a 90 °C, que presentó una tensión de deformación permanente similar, pero el inicio del endurecimiento por deformación fue de 2,5x.

Ejemplo 5.

Soplado de botellas utilizando resina de PEF.

Se cristalizó y secó resina de PEF con un número que expresa el peso molecular medio de aproximadamente 29.900. Se utilizaron varios kilogramos en una máquina de moldeo por inyección Arburg 320 M para moldear por inyección una preforma de 26,4 gramos de peso. La misma preforma, cuando se usa con resina de PET, proporciona una preforma de 24,5 gramos de peso. Las preformas de PEF se realizaron utilizando una temperatura del cilindro de moldeo por inyección de 235 °C, mientras que el PET se produjo utilizando una temperatura de 268 °C. El tiempo total del ciclo del moldeo por inyección de PEF fue más rápido que el moldeo por inyección de PET, con 21 segundos y 25 segundos, respectivamente.

Posteriormente, las preformas se soplaron en botellas utilizando una máquina de moldeo por soplado Sidel SBO1/2 que emplea un modelo de pared recta de 24 onzas, apto para botellas de refrescos carbonatadas. Se probó una gran cantidad de condiciones y finalmente se descubrió que una temperatura de preforma de 102 °C era la mejor para la resina de PEF. La distribución del material resultó aún inferior a lo que se pretendía, pero se pudieron realizar y probar botellas. El PET se sopló en botellas con una temperatura de preforma de 98 °C.

Las pruebas de los paneles laterales demostraron que el PEF presentaba una barrera al oxígeno más de cinco veces mejor que el panel de botellas de PET, y el CO₂ era aproximadamente dos veces mejor. Las pruebas en todo el envase demostraron que la barrera al agua es asimismo aproximadamente dos veces mejor. Se determinó que el peso molecular de la resina en la botella final era de aproximadamente 27.000 Mn.

REFERENCIAS

- [1] Hachihama, Y.; Shono, T.; Hyono, K. Synthesis of Polyesters containing Furan Ring, Technol. Repts. Osaka Univ. 1958, 8, 475-480.
- [2] Moore, J.A.; Kelly, J.E. Polyesters Derived from Furan and Tetrahydrofuran Nuclei. Macromolecules, 1978, 11, 568-573.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para preparar un polímero de poli(etilen-2,5-furandicarboxilato) que presenta un número que expresa el peso molecular medio de por lo menos 25.000, según se determina mediante GPC basándose en estándares de poliestireno, comprendiendo el procedimiento
 - (a) una primera etapa que es
 - 10 (i) una etapa de transesterificación en la que el éster dimetil-2,5-furandicarboxilato (diéster) se transesterifica con etilenglicol (diol) en presencia de un catalizador de transesterificación; o
 - (ii) proporcionar una mezcla de reacción fundida que comprende bis(2-hidroxietil)-2,5-furandicarboxilato;
 - 15 (b) una etapa de policondensación a presión reducida, preferentemente inferior a 1 mbar y a una temperatura elevada, preferentemente inferior a 240 °C, en la que en condiciones de fusión el producto preparado en la etapa (a) reacciona en presencia de un catalizador de policondensación y elimina el condensado del reactor;
 - 20 (c) secar y/o cristalizar el condensado obtenido a una temperatura comprendida entre 90 °C y 160 °C; y
 - (d) someter el polímero de la etapa (c) a unas condiciones de condensación que comprenden un tratamiento a una temperatura elevada que finaliza a una temperatura de por lo menos 190 °C para obtener de este modo un polímero de poli(etilen-2,5-furandicarboxilato) que presenta un número que expresa el peso molecular medio de por lo menos 25.000.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el diol y el diéster se utilizan en una relación molar de diol con respecto al diéster de 1,5 a 3,0, más preferentemente de 2,0 a 2,5.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la transesterificación se realiza a una temperatura comprendida ente 150 °C y 230 °C.
- 30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el metanol se elimina de la etapa (a)(i) hasta una temperatura comprendida entre 210 °C y 230 °C.
- 35 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador de la transesterificación es un catalizador de calcio o cinc y el catalizador de policondensación es un catalizador de antimonio.
- 40 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el número que expresa el peso molecular medio del condensado de la etapa (b) se encuentra comprendido entre 13.000 y 20.000.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, tras retirarlo del reactor, el condensado se enfría y se conforma en gránulos para la posterior etapa de solidificación.
- 45 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las condiciones en la etapa (d) comprenden además proporcionar un gas inerte o el vacío.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el secado y/o cristalización se realiza a una temperatura comprendida entre 90 °C y 145 °C, preferentemente aumentando la temperatura en 5 a 25 °C por hora.
- 50 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el tratamiento a temperatura elevada de la etapa (d) comprende un tratamiento de temperatura que se inicia a 180 °C hasta una temperatura de por lo menos 205 °C.
- 55 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el polímero obtenido tras la etapa (d) presenta una absorbancia como disolución de 5 mg/m en diclorometano:hexafluoroisopropanol 8:2 a 400 nm por debajo de 0,05, sin etapa intermedia o posterior de purificación y/o lavado.
- 60 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el polímero se somete a un endurecimiento por deformación para mejorar sus propiedades mecánicas.