

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 942**

51 Int. Cl.:

C08G 63/181 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2015 PCT/NL2015/050153**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15137806**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2015 E 15715480 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 3116933**

54 Título: **Procedimiento destinado a aumentar el peso molecular de un poliéster**

30 Prioridad:

11.03.2014 NL 2012408
11.03.2014 US 201461951229 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KOLSTAD, JEFFREY JOHN;
GRUTER, GERARDUS JOHANNES MARIA;
DAM, MATHEUS ADRIANUS;
VAN BERKEL, JESPER GABRIËL;
SCHIAVONE, ROBERT JOSEPH y
ANDREWS, MARION L.

74 Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

ES 2 682 942 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 aumentar el peso molecular de un poliéster.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento destinado a aumentar el peso molecular de un poliéster. En particular, se refiere a un procedimiento destinado a aumentar el peso molecular de un poliéster inicial semicristalino que comprende unidades de etilen-2,5-furandicarboxilato.

10 El ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) es un diácido que se puede producir a partir de fuentes naturales tales como los carbohidratos. Se dan a conocer las vías de preparación del mismo utilizando la oxidación al aire de furanos 2,5-disustituídos, tales como el 5-hidroximetilfurfural, con catalizadores que comprenden Co y Mn, por ejemplo, en los documentos WO 2010/132740, WO 2011/043660 y WO 2011/043661.

15 En la patente US 2551731 describe la preparación de poliésteres y poliésteramidas haciendo reaccionar glicoles con ácidos dicarboxílicos, de los que por lo menos uno comprende un anillo heterocíclico, tal como 2,5-FDCA. En unas condiciones de polimerización en estado de fusión, utilizando metóxido de sodio y magnesio como catalizador, se hizo reaccionar éster dimetilico de FDCA o FDCA y 1,6 equivalentes de etilenglicol en una etapa de esterificación o una etapa de transesterificación, respectivamente, a presión ambiente entre 160 y 220 °C, y a continuación se realizó una policondensación entre 190 y 220 °C a una presión de unos pocos 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.

20 En la patente US 2009/0124763 se describen unos poliésteres 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 o la transesterificación del diéster del mismo con un diol, y una segunda etapa en la que se realiza la policondensación, y a continuación la polimerización en estado sólido como tercera etapa.

30 La primera etapa se realiza a presión ambiente a una temperatura dentro del intervalo comprendido entre 150 y 180 °C, mientras que la etapa de policondensación se realiza al vacío a una temperatura comprendida entre 180 a 230 °C. A continuación, se purifica el producto mediante la disolución del mismo en hexafluoroisopropanol, reprecipitación y secado, seguido por la tercera etapa, una polimerización en estado sólido a una temperatura comprendida entre 140 y 180 °C. En el caso de la preparación de poli(furandicarboxilato de etileno), las primeras dos etapas tardan más de 11 horas. Se ha descrito que el polímero presenta una temperatura de fusión de 170 °C. En algunos ejemplos se demuestra que, a pesar de la etapa de polimerización en estado sólido, el peso molecular de, por ejemplo, el poli(etilen-2,5-furandicarboxilato) todavía es bastante bajo.

40 En el documento WO 2010/077133 se describe un procedimiento destinado a preparar poliésteres que comprenden furandicarboxilato en el que el diéster de FDCA se transesterifica con un diol, y la composición del éster obtenida de este modo se somete a policondensación. A continuación, se puede someter el policondensado a polimerización en estado sólido. En un ejemplo, la polimerización en estado sólido se realiza durante 60 horas. Aunque el peso molecular del poliéster obtenido es razonablemente elevado, se considera demasiado larga la duración de la polimerización en estado sólido. Se describe una mejora en el documento WO 2013/062408, en la que el éster dimetilico de FDCA se transesterifica con etilenglicol o se utiliza bis(2-hidroxietil)-2,5-furandicarboxilato como material inicial. El producto de la transesterificación o dicho material inicial se somete a continuación a policondensación y, tras una etapa de cristalización/secado, el policondensado se somete a polimerización en estado sólido para aumentar el peso molecular del policondensado. En un ejemplo, se trituró y tamizó el policondensado, y la fracción con un tamaño de partícula comprendido entre 0,6 y 1,4 mm se cristalizó a 110 °C durante la noche. Dicha fracción se sometió a una polimerización en estado sólido que duró dos días.

50 En el documento WO 2013/120989 se describe un procedimiento continuo destinado a la preparación de poli(furandicarboxilato de etileno) en el que se mezcla FDCA o un diéster del mismo con etilenglicol a temperatura elevada para obtener una pasta o una solución homogénea, la pasta o solución se convierte en un producto de esterificación de FDCA y etilenglicol, el producto de esterificación se policondensa a una presión reducida, en el que la policondensación se realiza en dos etapas. Según un ejemplo, se hizo reaccionar el dimetiléster de FDCA con etilenglicol con una relación molar de 1:1,7. En dicho ejemplo, las etapas posteriores a la producción del producto esterificado duraron 5 horas. El producto de la policondensación se puede someter, si se pretende de este modo, a una polimerización en estado sólido. Sin embargo, no se proporciona detalle alguno. En un ejemplo, se describió que el producto de la policondensación presentaba una viscosidad intrínseca de 1,05 dl/g.

60 En el documento KR 20140003167 se describe un polímero de poliéster con una transparencia excelente que se realiza utilizando un compuesto éster de furandicarboxilato originado a partir de biomasa con etilenglicol. En los

ejemplos comparativos, también se ha utilizado ácido furandicarboxílico. La relación molar entre el éster de furandicarboxilato y el etilenglicol puede ser de 1:1,1 a 1:4. La relación entre el ácido furandicarboxílico y el etilenglicol varía entre 1:1,2 y 1:2. El documento no da a conocer etapa alguna de polimerización en estado sólido.

5 Es evidente que resultaría ventajoso que el procedimiento pudiera alterarse de tal modo que se pudiese obtener un aumento más rápido del peso molecular de dichos poliésteres. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que cuando un poliéster semicristalino que presenta una estructura particular se somete a polimerización en estado sólido, la polimerización en estado sólido procede con mayor rapidez que la descrita en la memoria descriptiva de la patente mencionada anteriormente.

10 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento destinado a aumentar el peso molecular de un poliéster de partida semicristalino que comprende unidades de 2,5-furandicarboxilato de etileno calentando el poliéster inicial semicristalino, que presenta una temperatura de fusión T_m , a una temperatura en el intervalo de (T_m-40 °C) a T_m para obtener un poliéster de base sólida, presentando el poliéster inicial semicristalino una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,45 dl/g y una cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico comprendida entre 15 ya 122 meq/kg. Preferentemente, el poliéster inicial semicristalino presenta una viscosidad intrínseca de 1,0 dl como máximo.

20 El poliéster inicial es semicristalino. La cristalinidad de un polímero tiende a influir en sus propiedades físicas, tales como su densidad y su temperatura de fusión. Se puede determinar la cristalinidad del polímero mediante calorimetría por análisis diferencial (DSC) cuantificando el calor asociado a la fusión del polímero. Se puede presentar el calor como el porcentaje de cristalinidad normalizando el calor de fusión con respecto a una muestra cristalina al 100%. Sin embargo, dichas muestras son poco frecuentes. Por lo tanto, la cristalinidad se expresa a menudo como la entalpía neta en relación con el número de Joules por gramo, cuyo número se obtiene mediante la técnica de DSC. Se puede determinar la entalpía de fusión y cristalización según la normativa ISO 11357-3. El poliéster inicial semicristalino presenta preferentemente una cristalinidad de por lo menos 25 J/g, determinada mediante DSC. Una entalpía máxima en relación con el número de Joules por gramo es normalmente de 80 J/g. El poliéster inicial semicristalino con un cierto grado de cristalinidad presenta asimismo una temperatura de fusión T_m . La temperatura de fusión de un polímero se determina fácilmente mediante DSC y se mide en la parte superior del pico endotérmico. La normativa ISO 11357-3 describe dicha determinación de una temperatura de fusión. Según dicha determinación, el poliéster inicial presenta convenientemente una T_m de por lo menos 200 °C. En el poliéster muy cristalino, la T_m puede superar los 230 °C y puede alcanzar los 245 °C. Se observa que durante el presente procedimiento aumentarán la temperatura de fusión y la cristalinidad del poliéster. La temperatura de fusión del poliéster inicial es preferentemente de por lo menos 210 °C y puede aumentar durante el procedimiento de tal modo que al final del mismo puede superar los 220 °C. La cristalinidad será preferentemente superior a 40 J/g. De este modo la cristalinidad se podrá encontrar comprendida convenientemente entre 40 y 90 J/g.

40 El poliéster inicial semicristalino está debidamente constituido por unidades de furandicarboxilato de etileno por lo menos en un 95% molar. El resto puede comprender otras unidades monoméricas, tales como otros dioles y diácidos. Otros monómeros dioles aptos comprenden dietilenglicol y otros diácidos aptos comprenden ácido tereftálico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido isoftálico. Más preferentemente, el poliéster comprende poli(2,5-furandicarboxilato de etileno) que comprende además grupos dietilenglicol, alcanzando la cantidad de grupos dietilenglicol como máximo 0,045 moles de grupos dietilenglicol por mol de 2,5-furandicarboxilato.

50 El poliéster inicial es normalmente el producto de la esterificación del FDCA y etilenglicol, seguido por una etapa de policondensación. La etapa de policondensación se realiza generalmente en condiciones de fusión. Según lo que el documento WO 2013/120989 da a conocer, se puede realizar la policondensación en dos etapas; una policondensación previa a presión reducida y una policondensación posterior a un vacío más reducido. El policondensado resultante se puede someter a la polimerización en estado sólido según la presente invención. Dicho policondensado presenta ya un cierto peso molecular relativamente elevado. Si el policondensado presenta una VI inicial que ya es superior a 1,0 dl/g, el objetivo principal de dicha etapa adicional de polimerización en estado sólido puede ser alcanzar una reducción de productos volátiles, tales como el acetaldehído, que se puede formar durante la policondensación en estado fundido, además de un aumento de peso molecular adicional.

60 El peso molecular se expresa con respecto a la viscosidad intrínseca. En primer lugar, se determina la viscosidad relativa (η_{rel}) en una mezcla de 60/40% en peso/peso de fenol y tetracloroetano a 30 °C y una concentración (c) de 0,4 g/dl. Dicho procedimiento es similar a la normativa ASTM D4603 para la determinación de la viscosidad propia del poli(tereftalato de etileno). La viscosidad intrínseca se calcula utilizando la ecuación de Billmyer:

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

La viscosidad intrínseca es ventajosamente superior a 0,45 dl/g y más preferentemente se encuentra comprendida entre 0,45 y 1,0 dl/g. Puesto que se debe someter el poliéster inicial a una etapa adicional de solidificación, el peso molecular se encuentra comprendido preferentemente entre 0,45 y 0,75 dl/g. Debido al estado sólido, se aumenta el peso molecular, por ejemplo entre 0,65 y 1,2 dl/g, preferentemente hasta una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,75 dl/g, más preferentemente comprendida entre 0,75 dl/g y 1,0 dl/g.

El acetaldehído se puede formar durante la policondensación en estado fundido. Se puede determinar su contenido en poliésteres utilizando procedimientos conocidos. Un procedimiento apto se describe en ASTM F 2013. Se describe para el tereftalato de polietileno, pero también se puede utilizar con el poliéster utilizado en la presente invención. Los presentes solicitantes han descubierto que los policondensados pueden presentar unos valores de acetaldehído de 18 mg/kg o superiores, antes de las etapas adicionales de polimerización en estado sólido tal como se describe en la presente memoria. Los presentes solicitantes han descubierto, además, que el procedimiento de polimerización en estado sólido descrito en la presente memoria permite reducir los niveles de acetaldehído hasta inferiores a 1 mg/kg (ppm) y, preferentemente, hasta inferiores a 0,5 mg/kg en un periodo de reacción razonablemente breve.

Tal como se describe en la patente US 6569479 el acetaldehído se forma naturalmente durante el procesamiento de cualquier poliéster que comprenda enlaces etilenglicol. El compuesto se forma mediante una reacción de dos etapas: la primera etapa comprende la escisión de una cadena polimérica, lo que origina un grupo terminal vinílico y un grupo terminal ácido carboxílico. La segunda etapa es la reacción del grupo terminal vinílico con un grupo final hidroxietilo, formando de nuevo la cadena polimérica y liberando acetaldehído. Cuando el polímero se utiliza en un recipiente para bebidas, el acetaldehído puede migrar desde la pared lateral del recipiente hasta la bebida con el paso del tiempo. Durante la vida útil de un recipiente característico, varios cientos de ppb de acetaldehído pueden migrar desde la pared lateral del contenedor hasta la bebida. En el caso de productos sensibles, tales como el agua, dichos niveles de acetaldehído son significativamente superiores al valor límite para el sabor. En la patente US 4340721 se demuestra que cuando el tereftalato de polietileno comprende más de 1 ppm de acetaldehído, el polímero no es apto para utilizarse como material de envases para bebidas. Por lo tanto, se pretende limitar la cantidad de acetaldehído en los poliésteres que comprenden unidades de furandicarboxilato de etileno también a un nivel inferior a 1 ppm (mg de acetaldehído por kg de poliéster).

Se puede utilizar el policondensado como tal. Sin embargo, se prefiere someterlo a un tratamiento previo antes de que se caliente a fin de obtener el poliéster en estado sólido. Cuando se recupera el policondensado como material sólido de la etapa de policondensación, el policondensado tiende a ser bastante amorfo y únicamente en cierta medida semicristalino. Para convertir el policondensado en un material más cristalino, el policondensado se cristaliza preferentemente a una temperatura comprendida entre 90 y 200 °C, más preferentemente entre 140 y 180 °C. En ciertas disposiciones, la etapa de calentamiento puede implicar el control de la temperatura de los gránulos durante la granulación de tal modo que la temperatura final de los gránulos se encuentre en un intervalo en el que se produzca la cristalización. Antes de cualquier etapa de calentamiento adicional, se elimina convenientemente cualquier agua adherida de la etapa de granulación. Dicho procedimiento se realiza convenientemente mediante enfriamiento, es decir, llevando la temperatura del policondensado hasta la temperatura pretendida comprendida entre 90 y 200 °C. Dicho enfriamiento se puede realizar mediante un líquido, por ejemplo, agua. En el caso del poli(2,5-furandicarboxilato de etileno) se ha descubierto que la cristalización más rápida se produce a aproximadamente 170 °C. También se ha descubierto que, si las partículas se mantienen durante aproximadamente 1 hora a 120 °C, la cristalización posterior a 170 °C es más rápida. El programa de temperatura óptimo dependerá de las disposiciones particulares utilizadas en la cristalización. Normalmente, se mantiene el policondensado a una temperatura comprendida entre 80 y 140 °C durante un período comprendido entre 0,2 y 3 horas, preferentemente entre 0,5 y 2,5 horas, y a continuación se procede a una etapa de cristalización durante 1 a 48 horas a una temperatura comprendida entre 120 °C y 200 °C. Se ha descubierto que las cadenas de poliéster del policondensado cristalizan en dichas condiciones produciendo el poliéster semicristalino pretendido. Asimismo, se ha descubierto que puede resultar ventajoso aplicar un cierto grado de agitación durante el período de pretratamiento y cristalización, a fin de reducir la predisposición de las partículas a adherirse entre sí y provocar aglutinaciones. Además, se ha descubierto que un tratamiento preliminar térmico en agua entre 80 y 95 °C puede reducir también la tendencia de las partículas a adherirse entre sí durante la cristalización posterior en el intervalo de 120 a 200 °C. Por consiguiente, existen diversos protocolos ventajosos para alcanzar la cristalinidad pretendida, completándose todo ello con una etapa de calentamiento por cristalización entre 120 y 200 °C. Una alternativa comprende someter el policondensado a una etapa de calentamiento entre 80 y 140 °C durante un período comprendido entre 0,2 y 3 horas, y a continuación la etapa de calentamiento por cristalización. Una segunda alternativa comprende realizar dicha etapa de calentamiento ente 80 y 140 °C en un líquido, por ejemplo, agua. El policondensado fundido también se puede granular mientras se cristaliza utilizando, por ejemplo, una granuladora bajo el agua.

Se ha descubierto que las cadenas de poliéster del policondensado cristalizan en dichas condiciones produciendo un poliéster semicristalino. El poliéster obtenido de este modo presenta ventajosamente una cristalinidad de por lo menos 25 J/g, medida por DSC. Presenta convenientemente una temperatura de fusión de por lo menos 200 °C, preferentemente de por lo menos 215 °C.

El poliéster inicial semicristalino presenta una cierta cantidad de grupos terminales ácido carboxílico. Según la presente invención, el poliéster inicial semicristalino debe presentar una cantidad de grupos terminales carboxílicos comprendida entre 15 y 122 meq/kg. La cantidad de grupos terminales carboxílicos se encuentra comprendida preferentemente entre 25 y 80 meq/kg. Además, el poliéster de partida comprende grupos terminales hidroxilo. La cantidad de grupos terminales hidroxilo puede variar ampliamente. Preferentemente, la cantidad de grupos terminales hidroxilo se encuentra comprendida entre 25 y 100 meq/kg.

En este contexto, se observa que durante la policondensación se pueden separar algunos grupos carboxílicos del anillo furano al que se encuentran unidos, con lo que se producen grupos terminales descarboxilados.

En general, existen diversos procedimientos para determinar los grupos terminales de los poliésteres. Dichos métodos comprenden procedimientos de valoración, infrarrojos y resonancia magnética nuclear (NMR). A menudo, se utilizan procedimientos independientes para cuantificar los cuatro grupos terminales principales: grupos terminales ácido carboxílico, grupos terminales hidroxilo, grupos terminales éster metílico y los grupos terminales que se obtienen tras la descarboxilación. Sin embargo, A. T. Jackson y D. F. Robertson describen un procedimiento de ¹H-NMR para la determinación de grupos terminales en "Molecular Characterization and Analysis of Polymers" (J. M. Chalmers en R. J. Meier (ed.), Vol. 53 de "Comprehensive Analytical Chemistry", por B. Barcelo (ed.), (2008) Elsevier, en las páginas 171-203. En este procedimiento, se determina el grupo hidroxilo terminal en tereftalato de polietileno (PET) utilizando una selección de disolventes agresivos tales como 3-clorofenol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, ácido tricloroacético o ácido trifluoroacético. Se prefiere utilizar 1,1,2,2-tetracloroetano deuterizado (TCE-d₂) como disolvente sin derivatización alguna del poliéster. Se puede aplicar un procedimiento similar en los poliésteres que comprenden grupos furandicarboxilato y grupos etilenglicol. La medición de los grupos terminales para estos últimos poliésteres se puede realizar a temperatura ambiente sin riesgo indebido alguno de precipitación del poliéster de la disolución. Dicho procedimiento de ¹H-NMR que utiliza TCE-d₂ es muy conveniente para determinar los grupos terminales hidroxilo (HEG), la descarboxilación y el contenido en grupos dietilenglicol (DEG). Las asignaciones máximas se establecen utilizando el pico TCE en un desplazamiento químico de 6,04 ppm. Se integra el pico de furano en un desplazamiento químico de 7,28 ppm y la integral se establece en 2.000 para los dos protones del anillo de furano. Los HEG se determinan a partir de los dos protones de metileno del grupo del extremo hidroxilo a 4,0 ppm. El contenido en DEG se determina a partir de la integral de los cambios en 3,82 a 3,92 ppm, que representan cuatro protones. Los grupos terminales descarboxilados se encuentran en un desplazamiento comprendido entre 7,64 y 7,67 ppm, lo que representa un protón. Asimismo, cuando el poliéster comprende grupos terminales éster metílico, la señal de metilo se producirá a 3,97 ppm, lo que representa 3 protones.

Los grupos terminales ácido carboxílico se determinan utilizando el procedimiento de valoración según ASTM D7409, adaptado para el poli(2,5-furandicarboxilato de etileno). Un procedimiento modificado de este modo implica la valoración de una disolución al 4% en p/v de poli(2,5-furandicarboxilato de etileno) en ortocresol con KOH 0,01 M en etanol como reactivo de valoración hasta su punto de equivalencia, utilizando 0,5 mg de verde de bromocresol (2,6-dibromo-4-[7-(3,5-dibromo-4-hidroxi-2-metilfenil)-9,9-dioxo-8-oxa-9λ6-tiabiciclo[4.3.0]nona-1,3,5-trien-7-il]-3-metilfenol) en 0,1 ml de etanol como indicador.

Para el propósito de la presente solicitud, los valores de los HEG y los grupos terminales descarboxilados se obtienen mediante ¹H-NMR utilizando TCE-d₂, mientras que los valores de los CEG se determinan mediante el procedimiento de valoración descrito anteriormente.

El contenido de los diversos grupos terminales se puede expresar con respecto a otros grupos terminales. También, es posible expresar la cantidad de grupos terminales como el valor absoluto por unidad de peso de poliéster. Expresada como valor absoluto, la cantidad de grupos terminales ácido carboxílico del poliéster de partida semicristalino se encuentra comprendida convenientemente entre 25 y 80 meq/kg. El cálculo de la cantidad absoluta de grupos terminales ácido carboxílico se obtiene directamente a partir de la valoración.

Se pesan aproximadamente 10 mg de poliéster y se disponen en un frasco de vidrio de 8 ml. Se añaden al frasco 0,7 ml de TCE-d₂ y se disuelve el poliéster a temperatura ambiente mientras se agita la mezcla en el frasco. La mezcla disuelta se somete a ¹H-NMR, mientras que el pico para TCE-d₂ se ajusta a 6,04 ppm. El pico de furano se centra en 7,28 ppm y se integra, y la integral se ajusta en 2.000, para representar los 2 protones en el anillo furano. Se integran las señales de ¹H-NMR y se calculan las cantidades de los grupos finales del siguiente modo:

$$\text{Grupos terminales hidroxilo (HEG)} = 5494 * \text{integral en } 4,0 \text{ ppm}/2;$$

Grupos terminales descaboxilados (DecarbEG) = 5494 * integral en 7,65 ppm.

5 Asimismo, cuando el poliéster comprende grupos terminales éster metílico, la señal de metilo se producirá en 3,97 ppm y se calcula el contenido de los grupos terminales éster como:

Grupos terminales éster (EEG) = 5494 * integral en 3,97 ppm/3.

10 Los resultados de dichos cálculos son las cantidades de los grupos terminales correspondientes expresados en meq/kg. Resulta posible también calcular un contenido relativo de grupos terminales ácido carboxílico basándose en la suma de los grupos terminales ácido carboxílico y los grupos terminales hidroxilo. Para ello se utiliza la fórmula siguiente: CEG/(CEG + HEG).

15 El poliéster inicial semicristalino que presenta una cierta cantidad de grupos terminales hidroxilo además de grupos terminales ácido carboxílico presenta preferentemente un contenido en grupos terminales ácido carboxílico, expresado como la fracción de la cantidad molar de grupos terminales ácido carboxílico dividida por la suma de cantidades molares de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico, comprendido entre 0,10 y 0,7. Más preferentemente, el contenido relativo de grupos terminales ácido carboxílico se encuentra comprendido entre 0,14 y 0,65 basándose en la suma de los grupos terminales hidroxilo y ácido carboxílico.

20 Puede resultar ventajoso disponer de un nivel reducido de grupos terminales ácido carboxílico en el producto final tras la polimerización en estado sólido. Los presentes solicitantes han descubierto que, aunque se pretende un nivel elevado de CEG para alcanzar un índice y un grado de polimerización en estado sólido elevados, también se puede pretender un nivel inferior en el poliéster en estado sólido. Por lo tanto, en unas formas de realización preferidas, la cantidad de CEG del poliéster en estado sólido es inferior a 30 meq/kg y más preferentemente inferior a 20 meq/kg. Lo adecuado es que la cantidad de CEG se encuentre comprendida entre 5 y 30 meq/kg, más preferentemente entre 7 y 20 meq/kg. Resulta también ventajoso disponer de relativamente pocos grupos terminales descarboxilados, y en unas formas de realización preferidas, el contenido del grupo terminal descarboxilado es inferior a 15 meq/kg.

25 Asimismo, tal como se indicó anteriormente, el procedimiento de la presente invención permite la obtención de un poliéster en estado sólido que presenta un contenido reducido en acetaldehído. Al mismo tiempo, se ha aumentado el peso molecular. Preferentemente, el aumento supone un peso molecular correspondiente a una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,75 dl/g. Dicho poliéster es novedoso. Además, dicho poliéster satisface una necesidad que se tenía desde hace mucho tiempo. Por consiguiente, la presente invención proporciona un poliéster que comprende unidades de etileno-2,5-furandicarboxilato, cuyo poliéster tiene una IV de por lo menos 0,75 dl/g y un contenido en acetaldehído de como máximo 1 mg/kg, preferentemente inferior a 0,5 mg/kg. Es conveniente que el poliéster presente una cantidad de grupos terminales ácido carboxílico inferior a 30 meq/kg, preferentemente entre 5 y 30, y más preferentemente entre 7 y 20 meq/kg.

40 Durante la polimerización en estado sólido también aumenta la cristalinidad. Por lo tanto, los poliésteres en estado sólido según la presente invención presentan preferentemente también una cristalinidad de por lo menos 50 J/g, determinada mediante calorimetría por análisis diferencial (DSC). Preferentemente, la cristalinidad se encuentra comprendida entre 55 y 90 J/g.

45 El poliéster inicial semicristalino se prepara debidamente a partir de una mezcla de FDCA y etilenglicol por esterificación, seguido por policondensación y, opcionalmente, por tratamiento térmico tal como se describió anteriormente. La esterificación se realiza preferentemente a partir de una mezcla inicial de FDCA y etilenglicol, en la que la relación molar entre el ácido 2,5-furandicarboxílico y el etilenglicol está comprendida entre 1:1,01 y 1:1,15.

50 Se conoce en la técnica la reacción de esterificación ente el ácido furandicarboxílico y el etilenglicol. Por lo tanto, los expertos en la materia podrán apreciar que, aunque no resulta necesario utilizar un catalizador de esterificación, se puede contemplar el uso de dicho catalizador. Por lo tanto, en una forma de realización, se hacen reaccionar convenientemente el ácido 2,5-furandicarboxílico y el etilenglicol en presencia de un catalizador de esterificación. Puesto que los catalizadores de esterificación son convenientemente ácidos y puesto que uno de los reactivos es un ácido, no hay la necesidad de utilizar un catalizador de esterificación. Sin embargo, si se utiliza dicho catalizador, debe ser un ácido de Brønsted o de Lewis. Los ácidos de Brønsted pueden ser ácidos minerales fuertes tales como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico o el ácido clorhídrico. Los ácidos de Lewis aptos comprenden compuestos de metales tales como cloruros, bromuros, tosilatos, alcóxidos y triflatos de metales seleccionados de entre el grupo que comprende titanio, estaño, calcio y mezclas de los mismos. Resulta posible asimismo utilizar ésteres orgánicos de ácidos metálicos, tales como ésteres alquílicos de ácido titánico, ácido

estánico y similares. Por lo tanto, se selecciona preferentemente el catalizador de esterificación entre catalizadores que comprenden uno o más metales seleccionados de entre el grupo que comprende titanio, cinc, estaño, calcio y antimonio. Los catalizadores, si se utilizan, se pueden agregar desde el inicio de la reacción de esterificación. Sin embargo, puesto que la esterificación se produce fácilmente sin necesidad de un catalizador de esterificación, se realiza la esterificación preferentemente sin un catalizador de esterificación, que se dedica a la reacción de esterificación.

En la reacción de esterificación se va formando agua. Se ha descubierto que resulta ventajoso eliminar el agua formada durante la reacción entre el ácido 2,5-furandicarboxílico y el etilenglicol. Por lo tanto, la reacción de esterificación es una reacción de equilibrio y se puede realizar. La eliminación del agua de la mezcla de esterificación se puede realizar de cualquier modo conocido. Es apto para pasar cualquier agua formada en una fase gaseosa a través de un condensador y eliminar el condensado que comprende el agua licuada. La fase gaseosa puede comprender asimismo una cierta cantidad de etilenglicol. Por lo tanto, la fase gaseosa se produce convenientemente a través de un sistema de destilación en el que se separan el agua y el etilenglicol. El etilenglicol se recicla debidamente, por lo menos parcialmente, pero sustancialmente se prefiere completamente, a la mezcla de esterificación. Se evacúa de este modo el agua separada. Por lo tanto, el procedimiento según la presente invención se realiza preferentemente de tal modo que el agua se elimina en un sistema de rectificación en el que todo el etilenglicol que se elimina con el agua se separa del agua y se recicla por lo menos parcialmente.

Resultará evidente que el grado con el que el etilenglicol se arrastra en la fase gaseosa del agua formada depende de la temperatura y de otras condiciones en las que se realiza la esterificación. Las condiciones que se utilizan en la técnica anterior comprenden una temperatura comprendida aproximadamente entre 180 y 280 °C y aproximadamente a presión ambiente. Estas condiciones se mantienen durante un período de aproximadamente 4 horas. En el procedimiento según la presente invención, la reacción de esterificación entre el ácido 2,5-furandicarboxílico y el alquilendiol se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 160 y 240 °C. La presión se encuentra comprendida convenientemente entre 0,9 y 5 bar, y la reacción debe continuar durante un período comprendido entre 0,5 y 4 h. La reacción se realiza convenientemente en una atmósfera inerte, por ejemplo, en nitrógeno, neón, helio o argón. La mezcla inicial puede comprender un diluyente, tal como agua, que se elimina convenientemente durante la reacción. Tal como se indica en la patente US 2009/0124763 se confirma el punto final de la reacción de esterificación en el instante en que la mezcla de la reacción se vuelve transparente, es decir, el denominado punto claro. Por lo tanto, la reacción de esterificación del presente procedimiento se realiza por lo menos hasta que se aclare el compuesto de éster formado. Si se pretende de este modo, se puede continuar la reacción de esterificación durante un período adicional.

Se ha descubierto que la reacción de esterificación para el ácido 2,5-furandicarboxílico es bastante rápida y, como resultado de ello, es más común "sobreesterificar" y dejar una cantidad inadecuada de grupos terminales ácido carboxílico en el poliéster. El alcance potencial de la reacción de esterificación se puede controlar de algún modo utilizando un parámetro adimensional definido en la presente memoria como:

Potencial de esterificación ($EsPo$) = $(MR-1)^2 \cdot P_{H_2O}(T)$, en el que MR representa la relación molar entre el etilenglicol y el ácido 2,5-furandicarboxílico, siendo MR superior a 1;

$P_{H_2O}(T)$ representa la presión de vapor del componente puro (en bar) del agua a la temperatura T , que es la temperatura de la reacción final en la mezcla de esterificación antes de que la presión se reduzca para entrar en la etapa de policondensación previa. P_{H_2O} se determina según una ecuación establecida para la presión de vapor del agua pura. La ecuación de Antoine

$\log_{10} P = A - B/(C+T)$, en la que T es la temperatura al final de la esterificación, expresada en °C, $A = 5,2594$, $B = 1810,94$ y $C = 244,485$ proporciona la presión de vapor requerida del agua pura en bar. Se ha descubierto que se obtienen los mejores resultados en lo que se refiere al policondensado si el potencial de esterificación es como máximo 0,8, preferentemente comprendido entre 0,05 y 0,5.

En este punto, se somete el compuesto de éster a una etapa de policondensación previa. Para ello, se reduce la presión y, opcionalmente, se añade un catalizador de la policondensación. Se utiliza la etapa de policondensación previa para eliminar el etilenglicol en exceso o sin reaccionar y para reducir la presión a fin de eliminar la mayor parte de los otros productos volátiles, al tiempo que se evita la formación excesiva de espuma o arrastre de impurezas en las líneas de vacío. Se aumenta la temperatura y se inicia la reacción de policondensación, con la liberación y eliminación del etilenglicol que se genera mediante la reacción. Es importante indicar que la reacción de esterificación también continúa, con lo que se genera agua que se elimina a su vez de la mezcla de la reacción. En equipos muy pequeños, se puede utilizar el mismo reactor para todas las etapas de la reacción. Cuando la reacción se realiza en equipos discontinuos a gran escala, se puede completar dicha etapa en el mismo equipo que la reacción de esterificación y, tras dicha etapa, se puede transferir la mezcla reactiva a un recipiente diseñado especialmente para una buena transferencia de masa a fin de potenciar la reacción de policondensación. Alternativamente, se puede desplazar la mezcla reactiva a un recipiente distinto

antes de iniciar la bajada de presión y, a continuación, realizar la policondensación previa y la policondensación en un único recipiente. La adición del catalizador de policondensación se puede haber producido ya al principio de la reacción de esterificación, de tal modo que en este punto no se pretenden más adiciones del catalizador al producto de esterificación.

5 Asimismo, se pueden añadir otros compuestos, por ejemplo, estabilizantes, antes de la esterificación o antes de la policondensación. Los estabilizantes pueden comprender antioxidantes. Los antioxidantes preferidos son compuestos que comprenden fosfito, compuestos de fosfato, compuestos de fosfonato y compuestos fenólicos trabados. Los antioxidantes comprenden compuestos tales como fosfitos de trialquilo, fosfitos de alquil/arilo mixtos, fosfitos de arilo alquilados, fosfitos de arilo estéricamente trabados, fosfitos espirocíclicos alifáticos, fenilespirocíclicos estéricamente trabados, bisfosfonitos estéricamente impedidos, fosfatos de alquilo, fosfatos de arilo, fosfatos de alquil/arilo, alquilfosfonoacetatos, propionatos de hidroxifenilo, hidroxibencilos, alquilfenoles, aminas aromáticas, aminas trabadas, hidroquinonas y mezclas de los mismos. Dichos otros compuestos también se pueden añadir por lotes o en cualquier otro tipo de operación. Por lo tanto, las mezclas que comprenden el poliéster según la presente invención pueden comprender dichos compuestos.

En una operación más continua, se puede realizar la reacción de policondensación previa en un recipiente dedicado, normalmente recogiendo los vapores superiores por separado de los vapores generados durante la etapa de esterificación. Durante dicha etapa del proceso, se reduce la presión normalmente desde aproximadamente 1 bar o más, se utiliza durante la esterificación hasta aproximadamente entre 20 y 700 mbar, y más preferentemente aproximadamente entre 20 y 100 mbar. La duración de la policondensación previa se encuentra comprendida debidamente entre 0,5 y 2 horas.

En este punto, se somete el compuesto de éster a una etapa de policondensación. Tal como se conoce a partir de la técnica anterior, la presión en dicha etapa se reduce aún más. Se pueden aplicar presiones inferiores a aproximadamente 5 mbar y preferentemente inferiores a aproximadamente 3 mbar. Se prefieren presiones inferiores para una buena transferencia de masa y la eliminación del etilenglicol y del agua que se liberan en las reacciones de policondensación y esterificación, respectivamente. Las temperaturas de policondensación según la técnica anterior se encuentran comprendidas aproximadamente entre 180 y 280 °C. La policondensación según la presente invención se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 245 y 270 °C y convenientemente a una presión comprendida entre 0,05 y 5 mbar. En dichas condiciones se garantiza que el compuesto de éster, así como el policondensado formado se encuentre en un estado fundido. La policondensación debe continuar durante un período comprendido entre 1 y 3 horas. Preferentemente, el período combinado para las etapas de policondensación previa y policondensación se encuentra comprendido entre 1,5 y 4 horas.

La policondensación se puede finalizar cuando se alcanza la viscosidad intrínseca pretendida. Esto se puede controlar determinando el par de torsión de un agitador que se dispone en el reactor en el que se realiza la policondensación. También se puede controlar, por ejemplo, mediante un viscosímetro de fusión en la salida del reactor en una disposición de proceso continuo. Cuando la viscosidad es suficientemente elevada, se detiene la policondensación y se descarga el producto, obteniéndose el policondensado.

Como se indicó anteriormente, la policondensación se realiza preferentemente en presencia de un catalizador de la policondensación. Se pueden utilizar muchos catalizadores de la policondensación. Dichos catalizadores comprenden los catalizadores con uno o más elementos seleccionados de entre estaño, cinc, titanio, antimonio, calcio, manganeso, cobalto, hafnio, plomo, magnesio, aluminio, cerio, zirconio y mezclas de los mismos. Dichos compuestos pueden ser las sales de acetato o carbonato de dichos metales. Alternativamente, también son posibles los alcóxidos metálicos, compuestos metálicos de alquilo u otros compuestos organometálicos. Otros catalizadores aptos comprenden los óxidos y haluros de los elementos mencionados anteriormente. Los catalizadores preferidos comprenden alcóxidos de titanio, acetato de antimonio, óxido de antimonio y glicolato de antimonio, es decir, el producto de la reacción entre el óxido de antimonio y el etilenglicol. Las cantidades del catalizador de la policondensación se encuentran normalmente comprendidas entre un 0,005% en moles y un 0,2% en moles, basándose en el número de moles de ácido 2,5-furandicarboxílico de la mezcla inicial, preferentemente entre un 0,01 y un 0,10% en moles.

Los catalizadores de la policondensación se pueden añadir al compuesto de éster cuando se ha formado el compuesto de éster. Asimismo, es posible añadir el catalizador de la policondensación a la mezcla inicial de ácido 2,5-furandicarboxílico y etilenglicol, opcionalmente en presencia de un catalizador de la esterificación. El catalizador de la esterificación, si se utiliza, debe encontrarse presente en una cantidad comprendida entre un 0,005% en moles y un 0,2% en moles, basándose en el número de moles de ácido 2,5-furandicarboxílico en la mezcla inicial, preferentemente entre un 0,02 y un 0,15% en moles. Cuando el catalizador de la policondensación se añade a la mezcla inicial, el compuesto de éster formado no se aísla apropiadamente, pero tras formar el compuesto de éster, el producto resultante se mantiene en la zona de la reacción en la que se realizó la

esterificación y el producto se utiliza como tal en la etapa de policondensación. Por lo tanto, el poliéster inicial semicristalino utilizado en el procedimiento de la presente invención comprende preferentemente, además, uno o más catalizadores de la esterificación y/o la policondensación. Los catalizadores deben ser tal como se describió anteriormente. Los catalizadores de la esterificación y/o la policondensación se han seleccionado preferentemente entre los catalizadores de la esterificación y la policondensación que comprenden un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, estaño, calcio, antimonio, germanio, manganeso, cobalto, plomo, magnesio, aluminio, cerio, circonio y hafnio.

Cuando se ha reducido la temperatura en la etapa de policondensación para finalizar la policondensación, se solidificará el policondensado obtenido. El policondensado obtenido de este modo se somete debidamente a tratamiento térmico tal como se ha descrito anteriormente antes de que se utilice en la polimerización en estado sólido a una temperatura comprendida entre (T_m-40 °C) a T_m.

El poli(2,5-furandicarboxilato de etileno) es un poliéster de cristalización lenta en condiciones de reposo. Se pueden añadir nucleantes al poliéster para aumentar la densidad de nucleación y, de este modo, aumentar la velocidad de cristalización global en condiciones de reposo.

En el caso de la cristalización del poliéster utilizado en el procedimiento según la presente invención, normalmente antes de un proceso de SSP, se puede realizar la cristalización a partir de la masa fundida (tal como se puede realizar en un granulador subacuático con cristalización *in situ*) o del estado vítreo (tras enfriar los granulados del polímero). Para ello, se puede pretender añadir un nucleante al poliéster tras la policondensación, normalmente todavía en fase de fusión. Los niveles de adición característicos estarán comprendidos entre un 0,05 y un 2% en peso, o más preferentemente entre un 0,1 y un 1% en peso, basándose en el poliéster total. Los minerales inorgánicos se pueden añadir con unos niveles más elevados, por ejemplo, hasta un 5 o incluso un 10% en peso si se pretende de este modo.

Los nucleantes pueden comprender minerales inorgánicos, sales orgánicas, ceras de con una temperatura de fusión elevada u otros polímeros. Los ejemplos de minerales inorgánicos comprenden talco, dióxido de titanio, sílice fundida, nitruro de boro, mica y carbonato de calcio. Algunos ejemplos de las sales orgánicas: estearato de sodio, estearato de cinc, otras sales de estearato, sales de otros ácidos grasos, sal de disodio de FDCA, sal de sodio de sacarina, sales del ácido benzoico, fosfonatos aromáticos, sales de ésteres del ácido sulfónico y del ácido isoftálico, y materiales comerciales tales como bis (4-propilbencilideno)propilsorbitol, disponible como Millad@NX88 en Milliken Chemicals y 3,4-dimetilbencilidenosorbitol, disponible como Millad@3988, sales y ésteres de fosfato, disponibles como NA-11, sal sódica de metilénbis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato, o NA-21, aluminiohidroxibis[2,2"-metilénbis(4,6-di-t-butilfenil)]fosfato. Las ceras con un punto de fusión elevado comprenden materiales tales como estearamidas y erucamidas o bisamidas. Los polímeros pueden comprender materiales tales como ionómeros, por ejemplo, ionómeros Surlyn de Du Pont o ionómeros Aculyne de Rohm and Haas, PEG2000 (macrogol), PET, PBT u otros. También se pueden utilizar nucleantes en la cristalización de los polímeros en distintos casos. Se puede realizar la cristalización de los polímeros por diversos motivos, cada uno de los cuales supondrá unas condiciones distintas. Por ejemplo, para crear una pieza semicristalina en una máquina de moldeo por inyección, sería necesario una cristalización rápida del polímero durante el enfriamiento desde la masa fundida. Por otra parte, en el caso de la cristalización del material antes del secado de los fragmentos recuperados, sería conveniente que el polímero cristalizase rápidamente desde el estado vítreo, o en calor ascendente.

Se ha descubierto que resulta muy ventajoso tratar el policondensado obtenido de este modo en una etapa de granulación, de tal modo que se obtengan partículas sólidas. Para ello, se puede hacer pasar la masa fundida a través de una matriz que produce hebras que se enfrían en agua y que se cortan en partículas pequeñas. Dichas partículas presentan normalmente un tamaño uniforme y una forma cilíndrica. Asimismo, la masa fundida se puede someter a un procedimiento conocido como "granulación subacuática" o "corte frontal con troquel", en el que se pasa la masa fundida a través de una matriz, con una gran cantidad de orificios, que entra en contacto por un lado con un medio refrigerante, tal como agua, y se utiliza un cubo giratorio de cuchillas para cortar la masa fundida emergente a fin de formar gránulos. Dichas partículas presentan normalmente un tamaño uniforme y una forma aproximadamente esférica. También se pueden utilizar otros procedimientos. A título de ejemplo, los fragmentos sólidos de policondensado se pueden triturar en partículas pequeñas. Las partículas deben ser de tal modo que el número medio de partículas por gramo se encuentre comprendido entre 40 y 350 partículas por gramo. Normalmente, dicho tamaño de partícula se reduce a partículas de poliéster con una masa comprendida entre 2,8 y 28 mg.

Se ha descubierto sorprendentemente que la polimerización en estado sólido avanza a una velocidad más elevada con los poliésteres iniciales que se utilizan en el procedimiento según la presente invención. En particular, se ha descubierto que los poliésteres iniciales que no entran en el alcance de la presente invención experimentan una polimerización en estado sólido a una velocidad razonable cuando el tamaño de partícula es

muy pequeño, pero experimentan una polimerización en estado sólido muy lenta en el caso de tamaños de partículas superiores a aproximadamente 2 mg o inferiores a 500 partículas por gramo. Al ser este el caso, los expertos en la materia pueden seleccionar el tamaño de partícula más factible del poliéster para someterlo a una polimerización en estado sólido. Convenientemente el tamaño de partícula debe seleccionarse de tal modo que existan entre 40 y 350 partículas por gramo. Normalmente, dicho tamaño de partícula se reduce a partículas de poliéster con una masa comprendida entre 2,8 y 28 mg. Dichas partículas se pueden preparar fácilmente directamente a partir del policondensado y proporcionar todavía una buena velocidad de polimerización cuando se someten a polimerización en estado sólido. Dichas partículas son aptas para el transporte neumático, se pueden secar convenientemente mediante flujo de gas y se pueden fundir adecuadamente en un equipo de extrusión de polímero específico, sin riesgos indebidos debido, por ejemplo, a polvo excesivo. El tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 90 y 160 °C que se ha descrito anteriormente se realiza preferentemente con las partículas del policondensado.

Cuando los poliésteres iniciales se someten al procedimiento según la presente invención, se pueden obtener unas velocidades de elevación, determinadas como el aumento de la IV en dl/g por hora, superior a 0,0040 dl/g.h, y más preferentemente superior a 0,0080 dl/g.h.

El poliéster inicial semicristalino del procedimiento según la presente invención se dispone a una temperatura comprendida entre $(T_m - 40\text{ °C})$ y T_m . Convenientemente, el poliéster debe calentarse a una temperatura comprendida entre $(T_m - 40\text{ °C})$ y T_m durante un período de como máximo 120 h, preferentemente comprendido entre 2 y 60 h. Ello representa una reducción significativa del tiempo en comparación con las polimerizaciones en estado sólido de los ejemplos de los documentos WO 2010/077133 y WO 2013/062408. Asimismo, las temperaturas en estado sólido que se aplican en el procedimiento según la presente invención son más elevadas que las aplicadas en la patente US 2009/0124763. Mientras que las temperaturas de las polimerizaciones en estado sólido según la patente US 2009/0124763 están comprendidas entre 140 y 180 °C, los intervalos de $(T_m - 40\text{ °C})$ a T_m en el procedimiento según la presente invención significarán que el poliéster inicial semicristalino debe calentarse convenientemente a una temperatura comprendida entre 180 y 220 °C, más preferentemente entre 185 y 210 °C, para obtener el poliéster en estado sólido. Tal como se indicó anteriormente, los valores para T_m se encuentran comprendidos preferentemente entre 200 y 220 °C, e incluso pueden alcanzar los 245 °C.

La determinación de sólidos debe realizarse convenientemente a presión atmosférica en presencia de un flujo de gas inerte, en particular nitrógeno, argón, helio o neón. Alternativamente, la determinación de sólidos se puede realizar a unas presiones inferiores a la atmosférica, por ejemplo, a unas presiones inferiores a 100 mbar, más preferentemente inferiores a 20 mbar.

Los reactores, equipos y controles necesarios para la polimerización en estado sólido del poli(tereftalato de etileno) tal como se describe en el libro *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters* de J. Scheirs y T. E. Long (ed.), Wiley, 2003, se pueden usar convenientemente para realizar la polimerización en estado sólido según la presente invención. Cuando se realiza en un procedimiento a presión atmosférica con flujo de gas inerte, el gas inerte se somete preferentemente a una etapa de limpieza del gas una vez ha pasado a través de las partículas, a fin de reciclarse de un modo eficiente. Los presentes solicitantes han descubierto que la polimerización en estado sólido se puede ralentizar a unas velocidades inaceptables con unos tiempos muy prolongados y, en dichos casos, si todavía no se ha obtenido la IV final pretendida, puede resultar útil detener el procedimiento, someter la resina a extrusión y granulación, y a continuación iniciar de nuevo la cristalización y la polimerización en estado sólido.

La presente invención se continuará ilustrando mediante los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1

En una primera serie de experimentos, se utilizó un poliéster que se preparó a partir del éster dimetílico de FDCA con un gran exceso de etilenglicol en comparación con el diéster de FDCA, para preparar un bis(2-hidroxietil)-2,5-furandicarboxilato purificado. Esto se sometió a policondensación en presencia de 300 ppm de antimonio como catalizador de la policondensación, con lo que se obtuvo un poli(dicarboxilato de etileno-2,5-furano) con un número que expresa el peso molecular medio (M_n) de aproximadamente 15.000, correspondiente a una IV de 0,42 dl/g. Se determinó que la cantidad de grupos terminales ácido carboxílico (CEG) del poliéster era inferior a 10 meq/kg y la cantidad de grupos terminales hidroxilo (HEG) se determinó en > 160 meq/kg. El contenido relativo, expresado como $CEG/(CEG+HEG)$ era inferior a 0,06. El poliéster se dividió en fracciones de distintos intervalos de tamaño de partícula. Las fracciones se sometieron a polimerización en estado sólido a una temperatura de aproximadamente 200 °C durante un período de hasta 8 horas. Para cada fracción, se determinó el M_n durante la polimerización y se determinó una IV equivalente utilizando la ecuación $IV\text{ (dl/g)} = 1,62 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,820}$. Los resultados se muestran en la tabla 1.

En una segunda serie de experimentos, un poli(dicarboxilato de etileno-2,5-furano) preparado a partir de MEG y FDCA con un Mn de aproximadamente 17.000, correspondiente a una IV de aproximadamente 0,49 dl/g, se sometió a polimerización en estado sólido en las mismas condiciones aplicadas en la primera serie de experimentos, entre ellas una temperatura de polimerización en estado sólido de 200 °C. También en este caso se utilizaron fracciones de distintos tamaños de partícula. El poliéster presentaba una cantidad de CEG de 66 meq/kg y se determinó una cantidad de HEG de 87 meq/kg. El contenido relativo, expresado como CEG/(CEG+HEG), era de aproximadamente 0,43. Los resultados se muestran también en la tabla 2.

Tabla 1

Poliéster con CEG inferiores a 10 Mn e IV de fracciones tras la polimerización en estado sólido						
Fracciones, mm → Tiempo, h ↓	0,6-1,4		0,3-0,4		0,1-0,2	
	Mn	IV	Mn	IV	Mn	IV
0	14.700	0,423	14.700	0,423	14.700	0,423
2	16.500	0,465	21.500	0,578	22.400	0,598
8	18.500	0,511	25.200	0,659	29.400	0,747

Tabla 2

Poliéster con CEG inferiores a 66 Mn e IV de fracciones tras la polimerización en estado sólido						
Fracciones, mm → Tiempo, h ↓	0,6-1,4		0,3-0,4		0,1-0,2	
	Mn	IV	Mn	IV	Mn	IV
0	17.500	0,488	17.500	0,488	17.500	0,488
2	19.800	0,540	22.400	0,598	23.100	0,613
8	30.500	0,770	30.700	0,774	30.400	0,768

A partir de una comparación entre los resultados de las tablas 1 y 2, resulta evidente que, aunque las velocidades de polimerización en estado sólido son similares para las partículas más pequeñas (fracción de 0,1 a 0,2 mm), cuando el tamaño de partícula aumenta, la velocidad de polimerización en estado sólido con CEG/(CEG+HEG) de 0,43 y unos CEG de 66 meq/kg funciona mucho mejor que el poliéster de comparación. A título de referencia, un gránulo esférico con un diámetro de 1 mm presentaría un peso de 0,75 mg o comprendería 1300 partículas/gramo.

EJEMPLO 2

Se mezclaron etilenglicol (MEG) y ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) con una relación molar de MEG:FDCA de 1,12 junto con Sb₂O₃ como catalizador, presente en 314 ppm de antimonio. La mezcla de la reacción comprendía además 80 ppm (0,09 mmol/mol) de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). Se sometió la mezcla a esterificación sin adición de un catalizador de esterificación durante un período de tiempo (t_e) a una temperatura elevada. Se evaporó el agua que se formó y se pasó a una columna de destilación. Se eliminó el agua condensada y cualquier MEG que se arrastró o se evaporó se recicló de nuevo a la mezcla de la reacción. Se continuó la reacción a presión atmosférica hasta que se recogió el 80% de la cantidad teórica de agua, basándose en la alimentación de ácido furandicarboxílico. La temperatura en dicho instante era de 214 °C y el tiempo de reacción era de 175 minutos. Se redujo la presión y se inició la policondensación previa, alcanzando la presión 20 mbar en aproximadamente 80 minutos. Se cambió la toma de vacío en este punto de tal modo que se pudiera eliminar cualquier etilenglicol adicional sin pasar a través de la columna de destilación. La presión se redujo aún más a

menos de 5 mbar. Se sometió al compuesto de éster con el catalizador a una policondensación a una temperatura de 261 °C durante 150 minutos. La viscosidad intrínseca (IV) fue de aproximadamente 0,61 dl/g. Los CEG relativos se determinaron como CEG/(CEG + HEG). El contenido en acetaldehído resultó muy superior a 15 ppm. Las condiciones de la reacción y los resultados se muestran en la tabla 3.

5

Tabla 3

Esterificación				Policondens.		IV, dl/g	Vel. P	rel. CEG	HEG, meq/kg	CEG, meq/kg
MEG/FDCA	T, °C	t _e , min	EsPo	T, °C	T _p , min					
1,12	214	175	0,29	261	150	0,61	4,06	0,30	59	25

El policondensado anterior, que presenta una IV de 0,61 dl/g, una relación de CEG relativa de 0,30 y un contenido absoluto de CEG de 25 meq/kg, se cristalizó aumentando su temperatura hasta 125 °C y manteniéndola durante aproximadamente 1 hora, y a continuación se enfrió el material y se rompieron todos los aglomerados. A continuación, se calentó el material a 170 °C y se mantuvo durante aproximadamente 3 horas, seguido por una transición de temperatura a 195 °C (a una velocidad de 12,5 °C/h) y se mantuvo durante aproximadamente 12 horas. El material obtenido de este modo presentó una temperatura de fusión máxima de 204 °C y una cristalinidad de 50 J/g determinada por DSC. Se cargó el material en una secadora giratoria al vacío y se sometió a polimerización en estado sólido por calentamiento al vacío a 190-195 °C. Periódicamente se tomaron muestras de los fragmentos con los resultados mostrados en la tabla 4, que se muestran a continuación. En la tabla, la viscosidad intrínseca (IV), la temperatura de fusión máxima (pico T) y la cristalinidad (dHm) se muestran al cargar en la secadora y después de 13 y 50 horas en la secadora, respectivamente. La tabla muestra además la velocidad del aumento de IV, expresada en dl/g.h (conocida también como velocidad de elevación).

10

15

20

Tabla 4

Tiempo (horas)	IV, dl/g	Velocidad de elevación (desde t=0 h) dl/g.h	Pico T, °C	dHm, J/g
0	0,56		204	50
13	0,67	0,0085	209	58
50	0,79	0,0046	217	66

25

30

El experimento demuestra que el tratamiento térmico en estado sólido da como resultado un mayor peso molecular, como se puede observar con el aumento en la viscosidad intrínseca, y una cristalinidad más elevada tal como se demuestra con el valor más elevado en la medición de DSC. Los gránulos presentaban un tamaño comprendido entre 40 y 350 gránulos/gramo. El contenido de acetaldehído del poliéster tras la polimerización en estado sólido presentaba un contenido de acetaldehído de 0,3 mg/kg (ppm). El contenido de dietilenglicol resultó de 0,044 mol/mol de FDCA. El contenido final de CEG fue de 11 meq/kg, determinado mediante valoración. El contenido del grupo final descarboxilado resultó de 14 meq/kg, determinado mediante NMR.

EXPERIMENTO COMPARATIVO 1

35

40

45

Se preparó un polímero basado en el furandicarboxilato a partir de una mezcla inicial que comprendía el éster dimetilico de FDCA y etilenglicol en una relación molar de 1:2,0 en presencia de 120 ppm de cinc (añadido como acetato) como catalizador de la transesterificación y 300 ppm de antimonio (añadido como glicolato) para la esterificación. Dicho experimento se realizó según lo que el documento WO 2013/120989 da a conocer. Durante la transesterificación se eliminó el metanol formado y se recicló cualquier etilenglicol evaporado a la mezcla de reacción. La transesterificación continuó durante 2 horas a un máximo de 210 °C. La mezcla obtenida después de 2 horas se sometió a una reducción de la presión y a condensación previa entre 390 y 530 mbar y a una temperatura de 210 °C durante 2 horas y, posteriormente, a policondensación a una presión inferior a 2 mbar y a una temperatura de 240 °C durante 4 horas. Tras la polimerización en masa fundida, el material presentaba una IV de 0,33 dl/g, una relación de CEG relativa inferior a 0,05 y un contenido de CEG absoluto de 9 meq/kg. El contenido en éster metílico fue de 13 meq/kg. El contenido en HEG resultó superior a 200 meq/kg. El contenido en acetaldehído resultó muy superior a 15 ppm. Resultó evidente que el procedimiento requirió más de 8 horas para obtener un poliéster con un peso molecular relativamente bajo.

El material se tamizó para eliminar el polvo y las partículas largas, ya que había una cantidad significativa de polvo presente. A continuación, se calentó el material en un tambor vacuosecador giratorio, para secar, cristalizar y solidificar los fragmentos. La tabla 5, que aparece a continuación, muestra el progreso. Se calentó el material a una temperatura comprendida entre 180 y 195 °C, pero la aglomeración resultó significativa y fue necesario descargar con frecuencia el material para romper los aglomerados.

5

Tabla 5

Tiempo (horas)	IV, dl/g	Velocidad de elevación (desde t=0 h) dl/g.h	Pico T, °C	dHm, J/g
0	0,33		211	41
142	-		211	55
330	0,49	0,0005	217	78
400	0,52	0,0005	220	74
570	0,61	0,0005	229	86
828	0,68	0,0004	228	87
972	0,76	0,0004	231	87

10 La tabla 5 demuestra que los poliésteres que no presentan la cantidad pretendida de grupos terminales ácido carboxílico se pueden polimerizar únicamente al peso molecular pretendido exponiendo el poliéster a unas condiciones en estado sólido durante un tiempo muy prolongado y presenta una velocidad de elevación muy baja. Los gránulos presentaban un tamaño comprendido entre 40 y 350 gránulos/gramo. Hasta después de 972 horas no se determinó el contenido de acetaldehído en 0,5 ppm y el contenido final de CEG resultó de 3 meq/kg.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento destinado a aumentar el peso molecular de un poliéster de partida semicristalino que comprende unidades de 2,5-furandicarboxilato de etileno calentando el poliéster inicial semicristalino, que presenta una temperatura de fusión T_m , a una temperatura en el intervalo de (T_m-40 °C) a T_m para obtener un poliéster de base sólida, presentando el poliéster inicial semicristalino una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,45 dl/g y una cantidad de grupos terminales ácido carboxílico comprendida entre 15 y 122 meq/kg, en el que la viscosidad intrínseca y la cantidad de grupos terminales ácido carboxílico se determinan tal como se ha descrito en la descripción.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliéster inicial semicristalino presenta una cristalinidad de por lo menos 25 J/g, determinada mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC).
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el poliéster inicial semicristalino presenta una cristalinidad de como máximo 80 J/g, determinada mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC).
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el poliéster inicial semicristalino presenta una T_m de por lo menos 200 °C, determinada mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC).
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el poliéster inicial semicristalino presenta una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,45 y 0,75 dl/g, en el que la viscosidad intrínseca se determina tal como se ha descrito en la descripción.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se ha dejado cristalizar el poliéster inicial semicristalino manteniéndolo a una temperatura comprendida entre 90 y 200 °C antes de calentarse a una temperatura de por lo menos (T_m-40 °C).
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que se ha mantenido el poliéster inicial semicristalino a una temperatura comprendida entre 90 y 200 °C durante un período comprendido entre 2 y 48 h.
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el poliéster inicial semicristalino que presenta una cierta cantidad de grupos terminales hidroxilo además de grupos terminales ácido carboxílico, presenta preferentemente un contenido en grupos terminales ácido carboxílico, expresado como la fracción de la cantidad molar de grupos terminales ácido carboxílico dividida por la suma de cantidades molares de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico, comprendido entre 0,10 y 0,7, en el que los contenidos en grupos terminales ácido carboxílico y de grupos terminales hidroxilo se determinan tal como se ha descrito en la descripción.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el contenido en grupos terminales ácido carboxílico, expresado como la fracción de la cantidad molar de grupos terminales ácido carboxílico dividida por la suma de cantidades molares de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico, se encuentra comprendido entre 0,14 y 0,65, en el que los contenidos en grupos terminales ácido carboxílico y de grupos terminales hidroxilo se determinan tal como se ha descrito en la descripción.
- 50 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el poliéster inicial semicristalino se encuentra en una composición que comprende además uno o más catalizadores de la esterificación y/o la policondensación.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que los catalizadores de la esterificación y/o la policondensación se han seleccionado preferentemente entre los catalizadores de la esterificación y la policondensación que comprenden un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, estaño, cinc calcio, antimonio, germanio, manganeso, cobalto, plomo, magnesio, aluminio, cerio, circonio y hafnio.
- 60 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el poliéster inicial semicristalino se encuentra en forma de gránulos que presentan una masa comprendida entre 2,8 y 28 mg.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el poliéster inicial semicristalino se encuentra en forma de gránulos que presentan un tamaño de partícula seleccionado de modo que existen entre 40 y 350 partículas por gramo.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el poliéster de partida semicristalino se calienta a una temperatura comprendida entre $(T_m - 40\text{ °C})$ y T_m durante un período de como máximo 120 h, preferentemente comprendido entre 2 y 60 h.
- 5 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el poliéster inicial semicristalino se calienta a una temperatura comprendida entre 180 y 220 °C para obtener el poliéster en estado sólido.