

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 373**

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/NL2015/050154**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15137807**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2015 E 15715481 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3116934**

54 Título: **Poliéster y procedimiento destinado a la preparación de dicho poliéster**

30 Prioridad:

**11.03.2014 NL 2012406**  
**11.03.2014 US 201461951213 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.11.2018**

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;**  
**WANG, BING;**  
**SCHIAVONE, ROBERT JOSEPH;**  
**ANDREWS, MARION L.;**  
**VAN BERKEL, JESPER GABRIËL y**  
**PASCHKE, EDWARD E.**

74 Agente/Representante:

**MANRESA VAL, Manuel**

**ES 2 688 373 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

Poliéster y procedimiento destinado a la preparación de dicho poliéster.

5 La presente invención se refiere a un poliéster y a un procedimiento destinado a la preparación de dicho poliéster. Más en particular, la presente invención se refiere a un poliéster que comprende grupos 2,5-furandicarboxilato y grupos etilenglicol y a un procedimiento destinado a preparar dicho poliéster.

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 o éteres del mismo, 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 se 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 dimetílico de FDCA y 2,5 equivalentes de etilenglicol 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. El proceso de policondensación dura aproximadamente entre 5 y más de 7 horas. Se describió que el producto presentaba una temperatura de fusión comprendida entre 205 y 210 °C y proporcionaba fácilmente filamentos de la masa fundida.

25 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.

35 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. La policondensación se realiza durante un período de hasta 5 horas. A continuación, se puede someter el policondensado a polimerización en estado sólido. En un ejemplo, la polimerización en estado sólido se realizó 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 dimetílico 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. Se demostró que la policondensación tarda tres horas. En un ejemplo, la polimerización en estado sólido tarda dos días.

40 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.

45 En el documento US 2013/171397 se describe la preparación de copoliésteres formados a partir de ácido 2,5-furandicarboxílico o un éster de alquilo inferior del mismo, al menos un diol C3-C10 alifático o cicloalifático y ácido tereftálico. En un experimento comparativo, la solicitud de patente describe la polimerización de ácido furandicarboxílico y etilenglicol en una relación molar de 1: 1,5.

50 En el documento WO 2013/120989 se describe un proceso continuo para la preparación de poli(furandicarboxilato de etileno) en el que FDCA o un diéster del mismo se mezcla con etilenglicol a temperatura elevada para dar 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 presión reducida, en el que la policondensación se realiza en dos etapas. De acuerdo con un ejemplo, el dimetiléster de FDCA se hizo

reaccionar con etilenglicol en una relación molar de 1: 1,7. En este ejemplo, las etapas posteriores a la producción del producto esterificado tardaron 5 horas. El producto de policondensación puede someterse, si se desea, a una polimerización de declaración sólida.

5 Por lo tanto, es evidente que existe la necesidad de un proceso para la preparación de poli(dienboxilato de furanuro de etileno) que comprenda una etapa de policondensación más rápida, pero también permita una polimerización en estado sólido más corta y todavía produzca poliésteres con un peso molecular suficientemente alto.

10 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que cuando el poliéster se somete a la polimerización en estado sólido cumple algunas características en cuanto a su estructura, la polimerización en estado sólido puede acortarse significativamente. Las características se relacionan con los grupos finales de los poliésteres. Se descubrió además que la preparación de tales poliésteres puede efectuarse a una velocidad de reacción más alta que la de las etapas de policondensación en el documento US 2551731.

15 Por consiguiente, la presente invención proporciona un poliéster que comprende unidades de 2,5-furandicarboxilato de etileno, cuyo poliéster. tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,45 dl/g, y cuyo poliéster tiene un contenido relativo de grupos terminales de ácido carboxílico, expresado como la fracción de la cantidad molar de grupos terminales de ácido carboxílico dividida por la suma de las cantidades molares de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales de ácido carboxílico en el rango de 0,10 a 0,70.

Se ha descubierto que cuando las partículas sólidas de los poliésteres de acuerdo con la invención se someten a polimerización en estado sólido, la duración de la polimerización en estado sólido puede acortarse considerablemente.

25 Es sorprendente que los poliésteres de acuerdo con la presente invención tengan esta ventaja. El documento US 2014/0024793 describe un proceso para la producción de un poliéster que comprende una reacción de esterificación de etilenglicol y ácido 2,5-furandicarboxílico para formar un oligómero y una reacción de condensación del oligómero obtenido, donde la reacción de esterificación se lleva a cabo entre 200°C. a 250 °C. Este documento destaca en todas las fórmulas mostradas, que el oligómero y el poliéster tienen grupos terminales hidroxilo.

35 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 de éster alquílico, tales como los grupos terminales de éster metílico (para los poliésteres del éster dialquílico de un ácido dicarboxílico) y los grupos terminales que se obtienen tras la descarboxilación. A. T. Jackson y D. F. Robertson describen un procedimiento de <sup>1</sup>H-NMR para la determinación de grupos terminales en "Molecular Characterization and Analysis of Polymers" (J. M. Chalmers y 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-d<sub>2</sub>) como disolvente sin derivatización alguna del poliéster. Se puede aplicar un procedimiento similar en los poliésteres que comprende fracciones de furandicarboxilato y restos de etilenglicol. La medida 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 <sup>1</sup>H-RMN que utiliza TCE-d<sub>2</sub> es muy conveniente para determinar los grupos terminales hidroxilo (HEG) y los grupos terminales de descarboxilación (DecarbEG). También se puede usar para determinar el contenido de dietilenglicol. 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. Cuando el poliéster comprende también grupos terminales éster metílico, la señal de metilo se producirá a 3,97 ppm, lo que representa 3 protones.

60 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/p 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-ii]-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 <sup>1</sup>H-NMR utilizando TCE-d<sub>2</sub>, 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 como relativo a otros grupos terminales. Como se indicó anteriormente, el contenido relativo de grupos terminales de ácido carboxílico está en el intervalo de 0,10 a 0,70 con respecto a la suma de grupos terminales de ácido hidroxilo y carboxílico. Más adecuadamente, el contenido relativo de grupos terminales de ácido carboxílico es al menos 0,11, lo que conduce a un rango de 0,11 a 0,70 y está, más preferiblemente, en el rango de 0,14 a 0,65 basado en la suma de los grupos terminales hidroxilo y ácido carboxílico. También es posible expresar la cantidad de grupos terminales como un valor absoluto por unidad de peso de poliéster. Expresado como una característica absoluta, la cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico está ventajosamente en el intervalo de 15 a 122 meq / kg. La cantidad absoluta de grupos terminales de ácido carboxílico se obtiene directamente de la titulación.

Se pesan aproximadamente 10 mg de poliéster y se colocan en un vial de vidrio de 8 ml. Al vial se añaden 0,7 ml de TCE-d<sub>2</sub> y el poliéster se disuelve a temperatura ambiente mientras se agita la mezcla en el vial. La mezcla disuelta se somete a 1H-RMN, mientras que el pico para TCE-d<sub>2</sub> se ajusta a 6,04 ppm. El pico de furano se centra en 7.28 ppm, y está integrado y el conjunto integral en 2.000, para representar los 2 protones en el anillo de furano. Las señales de 1H-RMN están integradas y las cantidades de los grupos finales se calculan de la siguiente manera:

Grupos terminales hidroxilo	(HEG)	=	5494* integral en 4.0 ppm/2;
Grupos terminales descarboxilados	(DecarbEG)	=	5494* integral en 7.65 ppm.

Cuando el poliéster también comprende grupos terminales de éster metílico, la señal de metilo se producirá a 3,97 ppm y el contenido de los grupos del extremo éster se calcula entonces como:

Grupos terminales de Ester	(EEG)	=	5494* integral en 3.97 ppm/3.
----------------------------	-------	---	-------------------------------

El poliéster de acuerdo con la presente invención tiene un cierto peso molecular. Este peso molecular generalmente no está en su máximo. El peso molecular se puede aumentar sometiendo el poliéster según la presente invención a polimerización en estado sólido. Sin embargo, el poliéster de acuerdo con la presente invención se puede usar para varios propósitos. Tales propósitos incluyen la producción de fibras, entre ellas las producidas en los procedimientos de hilado/trefilado de fusión y las producidas en procesos de soplado por fusión, la producción de películas o láminas para envases y similares, la producción de artículos moldeados por inyección, la producción de botellas o la producción de las cintas destinadas a la disposición de flejes. El peso molecular del presente poliéster es superior al éster del diol y el FDCA con uno o dos grupos furandicarboxilato. El peso molecular se expresa con respecto a la viscosidad intrínseca. En primer lugar, se determina la viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ) 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 convenientemente superior a 0,45 dl/g y más preferentemente se encuentra comprendida entre 0,45 y 1,0 dl/g. Si el poliéster ha de someterse a una etapa adicional en estado sólido, el peso molecular, está preferentemente comprendido entre el rango 0,45 a 0,75 dl/g. Cuando el poliéster se va a utilizar sin una etapa adicional en estado sólido, el peso molecular se encuentra preferentemente en el intervalo preferido para la aplicación de uso final pretendida, por ejemplo, comprendido entre 0,65 y 1,0 dl/g, que es un peso molecular apto para la aplicación de uso final en botellas.

Aunque que muchos poliésteres de la técnica anterior que comprenden grupos furandicarboxilato presentan un color gris, marrón o amarillo, los poliésteres según la presente invención presentan poco color. El color se expresa con respecto a la absorbancia. Los poliésteres son convenientemente claros y presentan una absorbancia de la luz de como máximo 0,08, preferentemente como máximo 0,05, determinada como una disolución de 30 mg/ml en una mezcla de diclorometano:hexafluoroisopropanol con una proporción de 8:2 (vol/vol) a 400 nm.

Los poliésteres según la presente invención presentan un peso molecular expresado como viscosidad intrínseca de por lo menos 0,45 dl/g. La viscosidad intrínseca es una medida muy relacionada con el peso molecular medio ponderado Mw. El peso molecular medio ponderado y el número que expresa el peso molecular medio también se pueden determinar utilizando cromatografía de exclusión por tamaños (GPC). Las mediciones de GPC se realizan convenientemente a 25 °C. Para el cálculo se utilizan modelos de poliestireno. Convenientemente se

5 puede utilizar como eluyente una mezcla de disolventes de cloroformo:2-clorofenol en una proporción 6:4 (vol/vol). En la parte experimental, se realizaron las mediciones de GPC en dichas condiciones en un sistema de HPLC Merck-Hitachi LaChrom equipado con dos columnas PLgel de 5  $\mu\text{m}$  MIXED-C (300 x 7,5 mm). El cálculo del peso molecular se realizó con el software Cirrus™ PL DataStream. Cuando el peso molecular medio ponderado  $M_w$  y el número que expresa el peso molecular medio  $M_n$  se determinan también para el poliéster según la presente invención, el índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) se encuentra comprendido convenientemente entre 1,9 y 2,6.

10 El poliéster según la presente invención puede ser amorfo. Dicho producto amorfo normalmente se obtiene directamente de la policondensación. Sin embargo, el poliéster según la presente invención es preferentemente 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. La cristalinidad se expresa a menudo como la entalpía neta de fusión en relación con el número de Joules por gramo, cuyo número se obtiene mediante la técnica de DSC. El poliéster según la presente invención presenta preferentemente una cristalinidad de por lo menos 25 J/g, medida por DSC. Una entalpía máxima en relación con el número de Joules por gramo es normalmente de 80 J/g. El poliéster según la presente invención presenta un cierto grado de cristalinidad y también presenta una temperatura de fusión determinada. La temperatura de fusión de un polímero se determina fácilmente mediante DSC y se mide en la parte superior del pico endotérmico. La norma ISO 11357-3 describe dicha determinación de una temperatura de fusión. Según dicha determinación, el poliéster según la presente invención presenta convenientemente una temperatura de fusión de por lo menos 215 °C. En un poliéster muy cristalino, la temperatura de fusión puede superar los 230 °C e incluso alcanzar los 245 °C.

25 Es habitual que las composiciones de poliéster contengan algo de humedad, especialmente porque es normal que haya algo de humedad cuando el poliéster se expone al aire atmosférico. Puesto que la estabilidad del poliéster según la presente invención mejora cuando el compuesto que comprende el poliéster contiene la menor humedad posible, composiciones que comprenden el poliéster según la presente invención presenta preferentemente un contenido en humedad de 100 ppmw en peso como máximo, más preferentemente como máximo 50 ppmw, determinadas según la norma ISO 15512.

30 Cuando el poliéster según la presente invención se somete a polimerización en estado sólido, la velocidad de polimerización durante la polimerización en estado sólido depende menos del tamaño de las partículas de poliéster que de los poliésteres con un contenido inferior de grupos terminales ácido carboxílico. 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 se selecciona 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 25 mg. Dichas partículas se pueden preparar fácilmente y proporcionar todavía una buena velocidad de polimerización cuando se someten a polimerización en estado sólido. Dichos tamaños de partícula son también susceptibles de procesarse mediante esquemas de transporte de aire y se procesan convenientemente en secadores, tolvas y tornillos de extrusión existentes. Las partículas que resultan demasiado pequeñas pueden provocar un aumento de riesgos debido al polvo y las dificultades de procesamiento como consecuencia de una mayor tendencia a pegarse o "colgarse" en diversas superficies.

45 Se ha descubierto asimismo que el poliéster, según la presente invención, se puede preparar apartándose de los procedimientos de la técnica anterior destinados a realizar poliésteres similares. En líneas generales, muchos documentos de la técnica anterior relacionados con los poliésteres basados en el ácido furandicarboxílico han recomendado partir de un diéster del diácido como material inicial preferido. Por ejemplo, se ha descrito la utilización de furandicarboxilato de dimetilo. Se entenderá que el poliéster, según la presente invención no se puede realizar fácilmente a partir de dicho material inicial como el contenido de grupos terminales de ácido carboxílico generalmente será demasiado bajo en dicha preparación. Si se pretende utilizar dicho producto, es posible añadir agua a la mezcla de diéster y etilenglicol. Un modo de conseguirlo puede comprender la utilización de etilenglicol húmedo. El agua añadida puede causar la saponificación de algunos de los diésteres, produciéndose grupos ácido carboxílico. Otra posibilidad es utilizar una mezcla de FDCA y el diéster del mismo. Dicha mezcla se puede obtener asimismo añadiendo el diácido de FDCA durante la transesterificación del diéster de FDCA con etilenglicol para producir el diéster de etileno de FDCA. En particular, la adición de FDCA durante la etapa de transesterificación, más en particular hacia el final de dicha etapa, permite añadir grupos terminales ácidos a la composición resultante. De este modo, se obtienen diversos grupos terminales carboxílicos en concordancia con el poliéster según la presente invención. Resulta asimismo posible utilizar una mezcla de agua y etilenglicol cuando se inicia con FDCA. Esto puede resultar útil, por ejemplo, para mejorar la mezcla inicial de FDCA a fin de formar una suspensión, sin aumentar el contenido de etilenglicol más allá del intervalo pretendido y, de este modo, alcanzar un cierto número de grupos terminales carboxílicos según el poliéster de la presente invención. También resulta posible añadir diácido de FDCA posteriormente en el período de esterificación o durante el período de congelación previa a fin de ajustar el número de grupos terminales carboxílicos de tal modo

que la composición resultante tras la policondensación en fusión presente un cierto número de grupos extremos carboxílicos en concordancia con el poliéster según la presente invención.

5 Se ha descubierto que cuando la preparación de un furandicarboxilato de polietileno se inicia a partir del éster dimetílico del diácido, el contenido del grupo terminal ácido carboxílico del polímero resultante es inferior a aproximadamente 10 meq/kg y también inferior a 0,1 cuando se expresa como una fracción de los grupos terminales ácido carboxílico con respecto a la suma de los grupos terminales ácido carboxílico más los grupos terminales hidroxilo. Se ha descubierto también que, aunque la técnica anterior recomienda un exceso significativo de diol con respecto al ácido furandicarboxílico, se obtienen unos poliésteres aptos si el exceso de diol es bastante pequeño. Por consiguiente, la presente invención proporciona además un método para la preparación de un poliéster, en el que una mezcla de partida que comprende ácido 2,5-furanodicarboxílico y etilenglicol se somete a esterificación para formar una composición de éster, en la que la relación molar de 2,5-furandicarboxílico ácido a etilenglicol en la mezcla de partida es 1: 1,01 a 1: 1,15; y en el que la composición de éster así obtenida se somete a policondensación a presión reducida en presencia de un catalizador de policondensación para obtener un policondensado, en el que se forma agua durante la reacción entre ácido 2,5-furanodicarboxílico y etilenglicol y algo de etilenglicol se elimina en un sistema de destilación, y en el que el etilenglicol que se elimina con agua se separa del agua y se recicla al menos parcialmente.

20 El policondensado así obtenido, comprende un contenido superior en grupos terminales ácido carboxílico que en policondensados que se han preparado a partir de mezclas iniciales que comprenden un exceso superior de etilenglicol.

25 Se conoce en la técnica la reacción de esterificación entre 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, falta la necesidad de utilizar un catalizador de esterificación. Sin embargo, cuando se utiliza dicho catalizador, es convenientemente 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 apto comprenden compuestos de metales tales como cloruros, bromuros, tosيلات, alcóxidos y triflatos de metales seleccionados de entre el grupo que comprende titanio, cinc, estaño, calcio y mezclas de los mismos. También resulta posible 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, 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.

40 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, se pasa convenientemente la fase gaseosa 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 destilación en el que la mayor parte del etilenglicol que se elimina con el agua se separa del agua y se recicla por lo menos parcialmente.

55 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 etilenglicol 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 se continúa ventajosamente 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.

Los solicitantes han encontrado que el dietilenglicol (DEG) se forma fácilmente durante la reacción de esterificación de FDCA y etilenglicol. Compuestos tales como colina, hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), hidróxido de tetrabutilamonio, sales de ácidos carboxílicos tales como acetato de calcio o sodio, sales básicas de ácidos minerales, tales como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, hidróxidos de metales alcalinos, tales como sodio hidróxido, o calcio o sodio residual en el FDCA puede suprimir la tasa de formación de DEG. Las dosificaciones adecuadas son de 0,01 a 1 mmol / mol de FDCA, preferiblemente de 0,02 a 0,5 mmol / mol de FDCA, más preferiblemente de 0,04 a 0,30 mmol por mol de FDCA. Se ha encontrado que el hidróxido de tetraetilamonio, el hidróxido de tetrametilamonio y el Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> son particularmente efectivos.

Cuando se realiza la esterificación en un procedimiento discontinuo, resulta posible controlar el progreso de la reacción determinando la cantidad de agua que se produce y comparándola con la cantidad de agua teórica determinada estequiométricamente al 100% de esterificación. Cuando se ha eliminado por lo menos el 70% de la cantidad teórica de agua, se detiene la esterificación y se reduce la presión para iniciar una etapa de policondensación. Durante la reducción de la presión, se elimina el etilenglicol no reaccionado por evaporación de la mezcla de la reacción. El instante exacto del final de la esterificación se determina mediante ensayos y depende de la velocidad posterior de la reducción de la presión y de la eficiencia en la eliminación de agua, pero normalmente en los procesos por lotes el grado de eliminación del agua es convenientemente de por lo menos un 70% y puede llegar a alcanzar un 100%. Preferentemente, el alcance de la eliminación del agua se encuentra comprendido entre un 70 y un 96%. Preferentemente, la etapa de esterificación no debe continuar más allá del punto del 96% o el producto resultante puede carecer de grupos terminales ácido carboxílico. Si se continúa la etapa de esterificación durante un período demasiado breve antes de que la eliminación de etilenglicol haya alcanzado el límite inferior, el producto generalmente presentará demasiados grupos terminales ácido carboxílico. Si la esterificación alcanza menos del 70%, es decir, si se ha eliminado menos del 70% de la cantidad teórica de agua, por ejemplo, un 40%, se puede volatilizar tanto etilenglicol de la mezcla durante la reducción de presión que el compuesto de éster resultante presentará un número elevado de grupos terminales carboxílicos.

Cuando se realiza el procedimiento de un modo continuo, se controlará el progreso de la reacción de esterificación utilizando la temperatura, la relación de alimentación del etilenglicol y el tiempo de permanencia medio. La cantidad de agua que se elimina del sistema volverá a dar una indicación del alcance de la reacción de esterificación. Asimismo, en procedimientos continuos, se controla la cantidad de agua eliminada y se prolonga la reacción de esterificación hasta que se ha eliminado por lo menos el 70% de la cantidad estequiométrica de agua, basándose en el 100% de la esterificación de la alimentación de FDCA que se ha eliminado. Los reactores, equipos y controles necesarios para la producción de 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 utilizar convenientemente en la producción del poli(2,5-furandicarboxilato de etileno) según la presente invención.

Al reducir la presión se elimina el exceso de etilenglicol. En un procedimiento por lotes se reduce la presión. En la práctica, la reducción de la presión puede resultar lenta. El proceso de la reducción de la presión puede tardar entre 0,1 y 1,8 horas. Resulta favorable reducir lentamente la presión a fin de evitar el arrastre de los ésteres con un peso molecular relativamente bajo en el sistema de vacío. Por lo tanto, el compuesto de éster pasa a través de una etapa en la que la presión está comprendida entre 20 y 700 mbar. A dicha presión tiene lugar una policondensación previa. La policondensación final se produce a una presión reducida comprendida entre 0,05 y 20 mbar.

En el caso de un procedimiento continuo, la temperatura del compuesto de éster se eleva convenientemente en comparación con la temperatura inicial de la esterificación. Posteriormente, el compuesto de éster calentado adicional se somete a una reducción de la presión. Al reducir la presión se agota el etilenglicol del compuesto. Tras la reducción de la presión, el producto se mantiene a la presión reducida y, opcionalmente, se continúa calentando de tal modo que se realiza una etapa de policondensación previa en evaporación de más etilenglicol, obteniéndose un oligómero de furandicarboxilato de etileno. Dicha policondensación previa se puede realizar en un reactor de depósito agitado continuo o en un reactor horizontal que funcione con discos giratorios perforados. La presión en dicha reacción de policondensación previa puede estar comprendida entre 20 y 700 mbar. La temperatura de la policondensación previa es adecuadamente entre 180 a 240 ° C. Para una reducción adicional de la presión, se puede pasar el producto de la policondensación previa a un reactor adicional en el que se realiza una policondensación adicional. En dichas reacciones de policondensación se pueden utilizar reactores de tipo disco o de tipo de jaula. La presión en la reacción de policondensación es apta entre 0,05 y 20, convenientemente entre 0,05 y 5 mbar.

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 asimismo 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.

Se pueden añadir asimismo otros compuestos, por ejemplo, estabilizantes, al producto de la esterificación. 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 alquilo/arilo mixtos, fosfitos de arilo alquilados, fosfitos de arilo estéricamente trabados, fosfitos espirocíclicos alifáticos, fenilespirocíclicos estéricamente trabados, bisfosfonitos estéricamente trabados, fosfatos de alquilo, fosfatos de arilo, fosfatos de alquilo / arilo mixtos, fosfonoacetato de alquilo, hidroxifenil propionatos, hidroxibencilos, alquifenoles, aminas aromáticas, aminas trabadas, hidroquinonas y mezclas de los mismos. Dichos otros compuestos se pueden añadir también por lotes o en cualquier otro tipo de operación. Por lo tanto, las composiciones que comprenden el poliéster según la presente invención pueden comprender tales compuestos.

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 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 con una temperatura de fusión elevada u otros polímeros. Los ejemplos de minerales inorgánicos comprenden talco, dióxido de titanio, sílice fundida, nitrato 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 metilbis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato, o NA-21, aluminiohidroxibis[2,2"-metilbis(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, ionómeros Aculyn de Rohm and

Haas, PEG2000 (macrogol), PET, PBT u otros. Los nucleantes también pueden usarse en la cristalización de polímeros en diferentes situaciones. 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 deseable que el polímero cristalizase rápidamente desde el estado vítreo o en calor ascendente.

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 ventajosamente 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 continúa convenientemente durante un periodo comprendido entre 1 y 3 horas. Preferentemente, el periodo 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. Se puede controlar también, 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, titanio, cinc, 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. También 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, se encuentra presente convenientemente 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. Cuando el catalizador de la policondensación se añade a la mezcla inicial o en un punto intermedio del procedimiento de esterificación, el compuesto de éster formado no se aísla apropiadamente. En un procedimiento por lotes, tras la formación del compuesto de éster, se mantiene el producto resultante preferentemente en la zona de la reacción en la que se realizó la esterificación y el producto como tal se somete a una reducción de la presión en la etapa de policondensación previa. En un procedimiento continuo, tras la formación del compuesto de éster, el producto resultante se transporta al siguiente recipiente de reacción y se somete a una reducción de la presión para alcanzar la evaporación del exceso de etilenglicol a fin de iniciar la etapa de policondensación previa.

Cuando la viscosidad es suficientemente elevada, se detiene la policondensación y se descarga el producto, obteniéndose el policondensado. La operación de descarga se puede realizar de diversos modos en función de la naturaleza del procedimiento de policondensación. Por ejemplo, si la policondensación se realiza por lotes, se

puede efectuar convenientemente la descarga cerrando el vacío y aplicando presión en el recipiente de la reacción con nitrógeno u otro gas inerte. Se puede descargar también utilizando bombas de engranajes, ya sea bajo presión o en vacío. Si la policondensación se realiza de un modo continuo, la descarga también se realiza convenientemente de un modo continuo, por ejemplo, utilizando bombas de engranajes para eliminar el policondensado del recipiente de la reacción.

Se puede continuar procesando el policondensado incluso en forma de masa fundida. Por ejemplo, se puede dirigir mediante bombas y/o prensas de extrusión a través de un aparato de filtración de fundido a un conjunto de tobera para hilar, en el que se forma directamente en fibras hiladas por fusión y se somete a operaciones de estiramiento para formar un haz de filamentos y someterse a operaciones adicionales opcionales para formar un hilo multifilamento. Por el contrario, se podría pasar a través de un troquel para formar una lámina y enfriarse en una serie de rodillos para formar una lámina o película apta, por ejemplo, para utilizar en operaciones de conformación térmica. Se ha descubierto que resulta muy ventajoso tratar la masa fundida policondensada obtenida 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 a continuación en partículas pequeñas. Dichas partículas presentan normalmente un tamaño uniforme y una forma cilíndrica. Asimismo, se puede someter la masa fundida 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 son ventajosamente de tal modo que el número medio de partículas por gramo se encuentra 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 25 mg por partícula. Se ha descubierto que cuando se realiza la etapa de policondensación para obtener un policondensado con una viscosidad intrínseca superior a 0,45 y, más preferentemente, superior a 0,50, por ejemplo superior a aproximadamente 0,52 dl/g, la etapa en la que se convierte la masa fundida de policondensado en partículas resulta más eficiente, con menos alteraciones en el procedimiento debidas a roturas de la cadena y con una distribución más uniforme de tamaños de partículas y con menos polvo o granos menudos. Esto es conveniente para un procesamiento adicional de las partículas de policondensado.

Cuando se recupera el policondensado como material sólido de la etapa de policondensación, el policondensado es bastante amorfo. Para convertir el policondensado en un material más cristalino, el policondensado se cristaliza preferentemente a una temperatura comprendida entre 90 y 200 °C. Para ello, el policondensado se somete a una etapa de calentamiento, mientras se encuentra todavía en estado sólido, a la temperatura indicada. 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 el agua adherida de la etapa de granulación. Dicho procedimiento se realiza convenientemente disponiendo la temperatura del policondensado a la temperatura pretendida en el intervalo de 90 a 200 °C. 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 entre 90 y 120 °C, la cristalización posterior a 170 °C es más rápida. La etapa de calentamiento se puede realizar convenientemente a la presión atmosférica o en vacío. El calor se puede proporcionar convenientemente mediante un baño María. El programa de temperatura óptimo dependerá de las disposiciones particulares utilizadas en la cristalización. Normalmente, se mantiene el policondensado a una temperatura comprendida entre 90 y 140 °C durante un período comprendido entre 0,2 y 2,5 horas, y a continuación se procede a una etapa de cristalización de entre 1 y 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. El poliéster obtenido de este modo tiene, a modo de ventaja, una cristalinidad de por lo menos 25 J/g, medida por DSC. Presenta convenientemente una temperatura de fusión de por lo menos 215 °C. El policondensado presenta asimismo un contenido relativo 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.

Según la presente invención, se puede utilizar un sistema de granulación subacuática que produce gránulos del polímero según la presente invención en unas condiciones de calor suficiente para iniciar por sí mismo el procedimiento de cristalización y proporcionar finalmente un carácter suficientemente cristalino de tal modo que los gránulos de poliéster obtenidos no requieren una etapa de calentamiento independiente para que se cristalicen. Dicho estado de calor elevado se puede alcanzar reduciendo el período de permanencia de los gránulos en la suspensión acuosa a fin de dejar suficiente calor en los gránulos de poliéster durante la etapa de secado, de tal modo que el procedimiento de cristalización se inicia desde el interior de los gránulos. Para ello,

se pretende separar los gránulos del agua lo antes posible y aumentar significativamente la velocidad del flujo de los gránulos desde la salida del granulador subacuático hacia y a través de un secador. Los gránulos calientes que abandonan el secador se pueden transportar a continuación en un transportador vibratorio convencional u otro equipo vibrador o de manipulación durante un período suficiente para alcanzar la cristalinidad pretendida y evitar la aglomeración. Los gránulos calientes se pueden almacenar, asimismo, en un estado de conservación del calor, tal como en un recipiente aislante del calor, cajas de acero inoxidable que se utilizan tradicionalmente para el tereftalato de polietileno. Este sistema es similar al descrito para el tereftalato de polietileno en la patente US 8366428. La presente invención se continuará ilustrando mediante los ejemplos siguientes.

## 10 EJEMPLOS

En los ejemplos siguientes, se determinaron los grupos terminales hidroxilo mediante  $^1\text{H-NMR}$  utilizando el procedimiento indicado en la descripción anterior. En los experimentos, se registraron espectros de resonancia magnética nuclear (NMR) de  $^1\text{H}$  (desacoplamiento restringido inverso) en una NMR digital Bruker Avance 500 con Cryo Platform utilizando el disolvente residual como estándar interno. El análisis de NMR se realizó unas horas después de haber preparado la muestra. El contenido en grupos terminales carboxílicos se determinó por valoración.

Los resultados de dichas determinaciones son las cantidades de los grupos terminales correspondientes expresados en meq/kg. En el caso del contenido relativo de grupos terminales ácido carboxílico basándose en la suma de los grupos terminales ácido carboxílico y los grupos terminales hidroxilo se utiliza la fórmula siguiente:

$$\text{CEG}/(\text{CEG} + \text{HEG})$$

## 25 EJEMPLO 1

Se realizaron diversas polimerizaciones para mostrar la preparación del poliéster según la presente invención.

Se mezclaron etilenglicol (MEG) y ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) con una relación molar de MEG:FDCA de 1,15 o 1,30 junto con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  como catalizador, presente en 314 ppm de antimonio. Las mezclas de la reacción de los experimentos 1 y 3 comprendían además 42 ppm de TEAOH (0,04 mmol/mol FDCA) y la mezcla de la reacción del experimento 2 comprendía 80 ppm (0,09 mmol/mol) de TEAOH. Se sometieron las mezclas 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 separó y recicló de nuevo a la mezcla de la reacción. Se continuó la reacción a presión atmosférica hasta que se recogió el 85% de la cantidad teórica de agua, basándose en la alimentación de ácido furandicarboxílico. La temperatura en dicho instante era de 240 °C y el tiempo de reacción era de 270 minutos. Se redujo la presión y se inició la policondensación previa, alcanzando la presión 20 mbar en aproximadamente 70 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 245 °C o 251 °C, tal como se indica en la tabla 1. Se continuó la policondensación durante un período  $t_p$  hasta que la viscosidad intrínseca (IV) fue de aproximadamente 0,5 dl/g. La velocidad de policondensación (velocidad P) se calculó como la velocidad del aumento de la IV (\*1000) en dl/g por minuto. Los CEG relativos se determinaron como  $\text{CEG}/(\text{CEG} + \text{HEG})$ . Las condiciones de la reacción y los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Exp. Nº	Esterificación					Policondens.		Vel. P	HEG, Meq/Kg	CEG Meq/Kg	Rel. CEG
	MEG/FDCA	T, °C	$t_e$ , min	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , bar	EsPo	T, °C	$T_p$ , min				
1	1,15	241	270	33,8	0,76	245	160	5,18	121	19	0,14
2	1,15	241	270	33,8	0,76	245	170	4,88	130	16	0,11
3	1,30	244	268	35,7	3,21	251	270	2,61	120	6	0,05

Los Experimentos No. 1 y 2 son de acuerdo con la presente invención, mientras que el Experimento No. 3 se usa para fines de comparación.

Los resultados muestran que a una relación MEG/FDCA de 1.15 y una policondensación EsPo de 0.76, es mucho más rápida que cuando la relación MEG/FDCA es de 1.30 y el EsPo por lo tanto es 3.21 para llegar a la misma viscosidad intrínseca, por lo tanto, con el mismo peso molecular. Los policondensados resultantes tienen mayores contenidos relativos de CEG.

5

## EJEMPLO 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 con distintas proporciones de MEG/FDCA y distintas temperaturas. Cada mezcla de la reacción comprendía además 80 ppm de TEOH (0,09 mmol/mol FDCA). Se continuaron las reacciones de policondensación hasta que se obtuvo una IV algo más elevada que en el ejemplo 1. Los CEG relativos se determinaron como  $CEG/(CEG + HEG)$ . Las condiciones y los resultados se muestran en la tabla 2

10

Tabla 2

Exp. N°	Policondens.				IV,		IV, dl/g	Vel. P	rel. CEG	HEG, meq/kg	CEG, meq/kg
	MEG/FDCA	T, °C	t <sub>e</sub> , min	EsPo	T, °C	T <sub>p</sub> , min					
4	1,18	225	157	0,82	261	147	0,41	2,77	0,10	142	16
5	1,12	216	150	0,31	262	179	0,59	3,28	0,23	62	19
6	1,11	213	140	0,24	261	140	0,61	4,35	0,54	35	35
7	1,12	214	175	0,29	261	150	0,61	4,06	0,30	59	25

15

Los experimentos No. 5 a 7, que son según la presente invención, proporcionan el poliéster según la presente invención con un peso molecular más elevado y un valor de CEG relativo superior mediante una velocidad de policondensación más elevada en comparación con el experimento n.º 4, en el que la IV es demasiado baja.

20

## EJEMPLO 3

El policondensado del experimento 7 del ejemplo 2 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 rompió cualquier aglomerado. 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 calentó al vacío a 190-195 °C. Periódicamente se tomaron muestras de los fragmentos con los resultados mostrados en la Tabla 3 siguiente. 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.

35

Tabla 3

Tiempo (horas)	IV, dUg	Pico T, °C	dHm, J/g
0	0,56	204	50
13	0,67	209	58
50	0,79	217	66

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.

40

## EXPERIMENTO COMPARATIVO 1

Se preparó un polímero basado en el FDCA 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.

45

Dicho experimento se realizó según lo que da a conocer el documento WO 2013/120989. 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 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. 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 4 siguiente 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.

Tabla 4

Tiempo (horas)	IV, dUg	Pico T, °C	dHm, J/g
0	0,33	211	41
142	-	211	55
330	0,49	217	78
400	0,52	220	74
570	0,61	229	86
828	0,68	228	87
972	0,76	231	87

La Tabla 4 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 período muy prolongado.

#### EJEMPLO 4

Se mezclaron etilenglicol (MEG) y ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) con una relación molar de MEG:FDCA de 1,12 junto con  $Sb_2O_3$  como catalizador, presente en 300 ppm de antimonio. La mezcla comprendía asimismo 80 ppm (0,09 mmol/mol FDCA) de TEOH. Se sometió la mezcla a esterificación sin adición de un catalizador de esterificación durante un período de tiempo (te) 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 40 % de la cantidad teórica de agua, basándose en la alimentación de ácido furandicarboxílico. La temperatura en dicho instante era de 211 °C y el tiempo de reacción era de 130 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. Se redujo la presión y se inició la policondensación previa, alcanzando la presión 20 mbar en aproximadamente 44 minutos. 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 260 °C durante 210 minutos adicionales. La viscosidad intrínseca (IV) fue de 0,30 dl/g. El contenido de CEG fue de 260 meq/kg y se estimó el HEG como inferior a 30 meq/kg, lo que proporciona una relación de CEG relativa superior a 0,90.

Se repitió el experimento utilizando la misma mezcla de reacción inicial pero la esterificación continuó hasta que se recogió el 81 % del agua teórica, en un período de 197 minutos y una temperatura de 230 °C. Como en el experimento comparativo anterior, se cambió la toma de vacío en este punto de tal modo que se eliminó todo el etilenglicol adicional sin pasar a través de la columna de destilación. Se redujo la presión y se inició la policondensación previa, alcanzando la presión 20 mbar en aproximadamente 45 minutos. 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 260 °C durante 140 minutos adicionales. La viscosidad intrínseca (IV) fue de 0,63 dl/g. El contenido de CEG fue de 32 meq/kg y se calculó el HEG como inferior a 64 meq/kg, lo que proporciona una relación de CEG de 0,33.

## EJEMPLO 5

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-hidroxiethyl)-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 (Mn) 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 dos 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 Mn durante la polimerización y se determinó una IV equivalente utilizando la ecuación  $IV (dl/g) = 1,62 \cdot 10^{-4} \cdot Mn^{0,820}$ . Los resultados se muestran en la tabla 5.1.

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 asimismo en la tabla 5.2.

Tabla 5.1.

Fracciones, mm → Tiempo, h ↓	0,5-1,4		0,3-0,4	
	Mn	IV	Mn	IV
0	14.700	0,423	14.700	0,423
2	16.500	0,465	21.500	0,578
8	18.500	0,511	25.200	0,659

Tabla 5.2.

Fracciones, mm → Tiempo, h ↓	0,5-1,4		0,3-0,4	
	Mn	IV	Mn	IV
0	17.500	0,488	17.500	0,488
2	19.800	0,540	22.400	0,598
8	30.500	0,770	30.700	0,774

A partir de una comparación entre los resultados de las Tablas 5.1 y 5.2 es evidente que la tasa de polimerización en estado sólido del poliéster con una relación CEG / (CEG + HEG) de 0,43 y CEG de 66 meq / kg es mucho más rápido que la tasa de polimerización en estado sólido del poliéster comparativo que tiene una relación CEG / (CEG + HEG) de aproximadamente 0,06. Ese es especialmente el caso de las partículas más grandes.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Poliéster que comprende unidades de 2,5-furandicarboxilato de etileno, cuyo poliéster tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,45 dL / g, y cuyo poliéster presenta un contenido relativo 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 0,70, en el que la viscosidad intrínseca y los contenidos de grupos terminales de ácido carboxílico y de grupos terminales hidroxilo se determinan tal como se ha descrito en la descripción.
- 10 2. Poliéster según la reivindicación 1, que presenta una viscosidad intrínseca de como máximo 1,0 dl/g, preferiblemente en el rango de 0,45 a 0,75 dl / g.
- 15 3. Poliéster según la reivindicación 1 o 2, en el que el contenido relativo de grupos terminales de ácido carboxílico está en el rango de 0,14 a 0,65.
- 20 4. Poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad de grupos terminales de ácido carboxílico está en el rango de 15 a 122 meq / kg.
- 25 5. Poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que presenta una cristalinidad de por lo menos 25 J/g, determinada mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC).
- 30 6. Poliéster según la reivindicación 5, que presenta una temperatura de fusión de por lo menos 215 °C.
- 35 7. Compuesto que comprende el poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que presenta un contenido en humedad de como máximo 100 ppm, determinado según la norma ISO 15512.
- 40 8. Procedimiento destinado a la preparación de un poliéster, en el que una mezcla inicial que comprende ácido 2,5-furandicarboxílico y etilenglicol se somete a esterificación para formar una composición de éster, en la que la relación molar de ácido 2,5-furandicarboxílico y etilenglicol en la mezcla de partida es 1: 1,01 a 1: 1,15; y en el que la composición de éster así obtenida se somete a policondensación a presión reducida en presencia de un catalizador de policondensación para obtener un policondensado, donde el agua, que se forma durante la reacción entre ácido 2,5-furanodicarboxílico y etilenglicol, y se eliminan algo de etilenglicol en un sistema de destilación, y en el que el etilenglicol que se elimina con agua se separa del agua y se recicla al menos parcialmente.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la reacción de esterificación entre el ácido 2,5-furandicarboxílico y el etilenglicol se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 160 y 240 °C y a una presión comprendida entre 0,9 y 5 bar durante un período comprendido entre 0,5 y 4 h.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que la policondensación comprende una reacción de policondensación previa realizada a una presión comprendida entre 20 a 700 mbar y una reacción de policondensación llevada a cabo a una presión comprendida entre 0,05 y 20 mbar.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el período combinado para las reacciones de policondensación previa y policondensación se encuentra comprendido entre 1,5 y 4 horas.
- 60 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que, durante la etapa de policondensación, el etilenglicol que se forma se separa del compuesto de éster que se somete a policondensación.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que el catalizador de policondensación se selecciona de los catalizadores que comprenden uno o más elementos seleccionados de estaño, zinc, titanio, antimonio.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que la policondensación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 245 a 270 ° C y una presión de entre 0,05 a 5 mbar.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que el policondensado se cristaliza a una temperatura comprendida entre 90 y 200 °C.