



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 946**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/00** (2006.01)

**C08F 4/06** (2006.01)

**C08F 4/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07818182 .3**

96 Fecha de presentación : **17.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2066704**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54 Título: **Iniciador.**

30 Prioridad: **21.09.2006 DE 10 2006 044 465**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.07.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.07.2011**

73 Titular/es: **TICONA GmbH**  
**Professor-Staudinger-Strasse**  
**65451 Kelsterbach, DE**

72 Inventor/es: **Haubs, Michael;**  
**Hoffmockel, Michael y**  
**Roeschert, Horst**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 362 946 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).

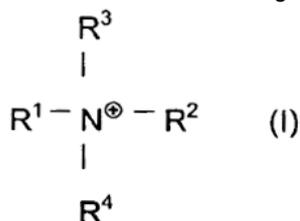
## DESCRIPCIÓN

Iniciador

- 5 La presente invención se refiere a un iniciador de la polimerización catiónica. La invención se refiere también a un procedimiento para la polimerización catiónica de monómeros en presencia del iniciador y a polímeros preparados mediante el procedimiento.
- 10 La polimerización catiónica es una polimerización iónica que procede mediante una reacción por etapas de moléculas de monómero en centros activos cargados positivamente. Según este procedimiento, pueden polimerizarse una serie de monómeros. Son ejemplos de ellos olefinas, viniléteres, vinilarenos como estireno, pero ante todo, compuestos con heteroátomos como éteres, tioéteres, oxiranos, oxazolinas, ésteres y acetales. Son iniciadores conocidos para la polimerización catiónica ácidos protónicos como ácido perclórico o ácido trifluorometanosulfónico o ácidos de Lewis como trifluoruro de boro o tricloruro de aluminio.
- 15 Ha adquirido una especial importancia la polimerización catiónica en la preparación de poliacetales, que se preparan mediante polimerización de aldehídos a través de la apertura del doble enlace de carbonilo o mediante apertura de anillo de acetales cíclicos como trioxano, en la mayoría de casos industriales en polimerización en masa.
- 20 Los iniciadores conocidos para la polimerización catiónica están sin embargo afectados por regla general por determinadas desventajas. El trifluoruro de boro se almacena típicamente en forma de gas a alta presión y solo puede manejarse con dificultad. También puede mejorarse la calidad de los poliacetales así preparados, particularmente su estabilidad a largo plazo.
- 25 El documento DE 2141600 describe un procedimiento para la homo- y copolimerización de trioxano en presencia de ácido trifluorometanosulfónico y sus homólogos con 1-18 átomos de C como iniciador.
- 30 El documento EP 0 678 535 describe la preparación de copolímeros de polioximetileno mediante polimerización catiónica usando ácido trifluorometanosulfónico o ácidos y anhídridos homólogos del mismo como iniciadores. Se utiliza el iniciador en un intervalo de concentración de  $5 \times 10^{-6}$  a  $2 \times 10^{-5}$  % en moles, referida al monómero principal. Los iniciadores del estado de la técnica citados son extraordinariamente activos, pero poseen por tanto la desventaja de que muy pequeñas oscilaciones de la dosificación pueden conducir a oscilaciones de presión indeseadas en el reactor de polimerización. Además, estos iniciadores activos reaccionan muy sensiblemente ante muy pequeñas cantidades de impurezas en el monómero, lo que afecta directamente a la estabilidad del proceso. Así, resulta que estos iniciadores, a pesar de su alta actividad, no se utilizan industrialmente en la actualidad, ya que no satisfacen los requisitos de producción técnica respecto a fiabilidad y constancia de producción.
- 35 Era por tanto objetivo de la presente invención encontrar un nuevo iniciador para la polimerización catiónica que, por un lado, fuera muy activo y condujera a polímeros de alto valor cualitativo, pero por otro lado que satisficiera los altos requisitos de producción técnica respecto a fiabilidad y constancia de producción. Además, el iniciador debe ajustarse selectivamente en amplios límites respecto a su reactividad, y así poder adaptarse a las necesidades respectivas de la empresa productora.
- 40 Se consigue este objetivo según la invención mediante un iniciador para la polimerización polimérica cuyo rasgo característico a observar es que el iniciador contiene, además de un ácido protónico, adicionalmente una sal de un ácido protónico.
- 45 Se entiende por ácido protónico según la invención un compuesto que actúa como donador de protones frente a un monómero. Son ácidos protónicos especialmente adecuados como iniciadores según la invención los ácidos inorgánicos como ácido sulfúrico, ácido tetrafluorobórico o ácido perclórico, pero también ácidos orgánicos como ácidos alquil- o arilsulfónicos fluorados o clorados. Ejemplos adicionales comprenden homólogos del ácido trifluorometanosulfónico como ácido pentafluoroetanosulfónico, ácido heptafluoropropanosulfónico, ácido nonafluorobutanosulfónico así como ácido perfluoropentanosulfónico, perfluorohexanosulfónico y perfluoroheptanosulfónico.
- 50 Los cationes de las sales según la invención pueden ser tanto de naturaleza inorgánica como orgánica. Como cationes inorgánicos se tienen especialmente en cuenta los iones metálicos alcalinos o alcalinotérreos. Las sales de litio son especialmente preferidas debido a su buena solubilidad en muchos monómeros. Son ejemplos de sales de ácidos protónicos con cationes inorgánicos trifluorosulfonato de litio o trifluorosulfonato de sodio.
- 55

5 Como cationes orgánicas se tienen especialmente en cuenta iones de amonio como, por ejemplo, trietilamonio o iones de amonio cuaternario como tetrametilamonio, trietilmetilamonio o tetraetilamonio. Así, puede usarse, por ejemplo, perclorato de tetraetilamonio como sal de ácido protónico. Se prefieren cationes que fomenten una buena solubilidad de la sal en el ácido protónico y en el monómero.

Se prefieren especialmente iones de amonio sustituido con la fórmula general (I),



10 en la que R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> significan independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o un grupo arilo como fenilo o 4-metoxifenilo.

15 Los iones de amonio sustituido se prefieren por tanto también, ya que pueden prepararse las correspondientes sales muy fácilmente mediante mezclado del ácido protónico con la correspondiente amina. Así, se genera el triflato de trietilamonio a partir de trietilamina y ácido trifluorometanosulfónico.

20 Como cationes orgánicas pueden usarse también compuestos que contienen nitrógeno protonado como, por ejemplo, imidazol protonado o amidas protonadas. Como amidas pueden usarse, por ejemplo, dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona.

Los aniones de las sales se eligen de modo que posean una baja nucleofilia y una buena estabilidad térmica. Son ejemplos perclorato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, hexafluorofosfato y el preferido trifluorometanosulfonato.

25 La relación molar de ácido protónico a sal puede variar según la invención en una amplia ventana. Ahí se observa precisamente la ventaja especial y sorprendente del nuevo iniciador. En principio, son posibles relaciones molares de ácido protónico a sal en el intervalo de 1:0,01 a 1:2000, preferiblemente en el intervalo de 1:0,5 a 1:10, con especial preferencia en el intervalo de 1:0,8 a 1:8, con muy especial preferencia de 1:1 a 1:4.

30 La cantidad de iniciador que se utiliza según la invención se encuentra en el intervalo de 10<sup>-6</sup>% en peso a 1% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10<sup>-5</sup>% en peso a 10<sup>-3</sup>% en peso, y con especial preferencia en el intervalo de 2 x 10<sup>-5</sup>% en peso a 5 x 10<sup>-4</sup>% en peso, referida al peso total del monómero utilizado. La cantidad de iniciador utilizada depende de la composición química del ácido protónico y de la composición química del monómero o de la mezcla de monómeros. Por ejemplo, se usa para la homopolimerización de 1,3,5-trioxano típicamente menos iniciador que para la copolimerización de trioxano con dioxolano.

35 El iniciador según la invención puede emplearse con especial preferencia para la homo- o copolimerización de 1,3,5-trioxano (trioxano). Sin embargo puede utilizarse también como monómero básicamente tetroxano. Pueden utilizarse como comonómeros los comonómeros copolimerizables con trioxano más conocidos, cuya proporción cuantitativa en la mezcla de monómeros se encuentra en el intervalo de 0,1 a 25% en peso, preferiblemente en el intervalo de 40 0,5 a 10% en peso, referida respectivamente al peso de la mezcla total.

45 Son conocidos como comonómeros adecuados éteres cíclicos y especialmente acetales cíclicos con al menos 2 átomos de C adyacentes y 3 a 9 miembros de anillo. Son ejemplos de ellos óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de trimetileno, tetrahidrofurano, óxido de butadieno, 1,3-dioxolano, 1,4-butanodiolformal, dietilenglicolformal, oxilenglicolformal, tiodiglicolformal o 1,3-oxotiolano o mezclas de estos. Son comonómeros copolimerizables adicionales compuestos insaturados olefínicamente como estireno, isobutileno o poliacetales lineales como polidioxolano.

50 La masa molar de los homo- o copolímeros preparados con el iniciador según la invención se ajusta eventualmente mediante reguladores habituales a los valores pretendidos. Se utilizan como reguladores normalmente acetales o formales de alcoholes monohidroxílicos. Se prefiere especialmente el metilal.

El iniciador según la invención puede utilizarse sin diluir o en forma diluida. Con el empleo en forma diluida, se disuelve el iniciador en un disolvente. La concentración del iniciador en el disolvente se encuentra en el intervalo de  $10^{-4}\%$  en peso a 10% en peso, preferiblemente en el intervalo de  $10^{-3}\%$  en peso a 0,2% en peso y con especial preferencia en el intervalo de  $10^{-2}\%$  en peso a 0,1% en peso. Son adecuados como disolventes para el iniciador los disolventes orgánicos inertes como éteres alifáticos o cicloalifáticos de 4 a 10 átomos de C, hidrocarburos halogenados, glicoléteres, formiato de metilo o similares. Se prefiere especialmente como disolvente metilal o 1,3-dioxolano.

Típicamente, se procura el iniciador de modo que el ácido protónico y la sal se disuelvan en el disolvente, y se usa esta disolución para el inicio de la polimerización.

Sin embargo, también es posible preparar *in situ* la sal contenida en el iniciador. Por ejemplo, la mezcla de monómeros puede contener una base, y esta mezcla se aplica con el ácido protónico en exceso molar, referido a la base. El ácido protónico reacciona entonces con la base para formar la sal, de tal modo que se presenta ácido protónico en exceso además de sal.

A este respecto, la relación molar de ácido protónico a sal puede calcularse de la siguiente manera:

Sea  $n_{\text{base}}$  el número de moles de base que se ha añadido a la mezcla monomérica y

sea  $n_{\text{ácido}}$  el número de moles de ácido protónico que se ha alimentado a la mezcla monomérica que contiene base para la iniciación de la polimerización, entonces la relación molar ( $V_{\text{ps}}$ ) de ácido protónico a sal en la mezcla de polimerización asciende a:

$$V_{\text{ps}} = (n_{\text{ácido}} - n_{\text{base}}) / n_{\text{base}}$$

(la fórmula solo es válida cuando  $n_{\text{ácido}} > n_{\text{base}}$ , es decir, cuando el ácido protónico se presenta en exceso molar de la base y cuando ácido y base tienen la misma valencia).

En la preparación continua de polímeros, puede utilizarse con especial ventaja esta preparación *in situ* del iniciador. A este respecto, se añade para la preparación de la disolución de iniciador el ácido protónico y la base o sus disoluciones de forma continua a un dispositivo de mezclado, en el que el ácido protónico se alimenta en exceso estequiométrico. Mediante la variación de los caudales de ácido y base o sus disoluciones, puede ajustarse a voluntad tanto la concentración de ácido como la relación de ácido a base y así adaptarse a los requisitos. En este caso, puede calcularse la relación molar de ácido protónico a sal ( $V_{\text{ps}}_{\text{cont}}$ ) según la siguiente fórmula:

$$(V_{\text{ps}})_{\text{cont}} = (F_{\text{S}} \cdot C_{\text{S}} / \text{MG}_{\text{S}} - F_{\text{B}} \cdot C_{\text{B}} / \text{MG}_{\text{B}}) \cdot \text{MG}_{\text{B}} / (F_{\text{B}} \cdot C_{\text{B}})$$

en este sentido, significan:

$F_{\text{S}}$ : caudal de la disolución de ácido protónico en kg/h

$C_{\text{S}}$ : concentración del ácido protónico en la disolución de ácido protónico en % en peso

$\text{MG}_{\text{S}}$ : masa molar del ácido protónico en g/mol

$F_{\text{B}}$ : caudal de la disolución básica en kg/h

$C_{\text{B}}$ : concentración de base en la disolución básica en % en peso

$\text{MG}_{\text{B}}$ : masa molar de la base en g/mol

(también esta fórmula presupone que ácido y base tienen la misma valencia)

Una ventaja adicional del iniciador según la invención consiste en que su actividad está influida menos fuertemente por impurezas en la mezcla monomérica en comparación con el iniciador de ácido protónico puro (sin adición de sal).

Era especialmente sorprendente que la reactividad del iniciador según la invención pudiera ajustarse con exactitud mediante la relación de ácido protónico a sal para la polimerización catiónica en un intervalo muy amplio. Por tanto, es posible adaptar exactamente la progresión temporal de la polimerización al reactor de polimerización presente mediante la composición química del iniciador.

La invención se refiere también a un procedimiento para la polimerización o copolimerización catiónica de monómeros en presencia de un iniciador, que contiene además de un ácido protónico adicionalmente una sal de un

ácido protónico. La polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 60 a 180°C y a una presión en el intervalo de 1 a 100 bar (100 a 10000 kPa), preferiblemente de 2 a 60 bar (200 a 6000 kPa).

5 Preferiblemente, se utiliza el procedimiento anteriormente descrito para la copolimerización de trioxano con comonómeros, presentándose los comonómeros en la mezcla de partida en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 25% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 10% en peso, referida al peso total de la mezcla de partida.

10 La invención se refiere además al uso del iniciador anteriormente descrito, que contiene además del ácido protónico adicionalmente una sal de un ácido protónico, para la polimerización o copolimerización catiónica de monómeros.

La invención debe describirse detalladamente a continuación mediante ejemplos de realización, sin que sean limitantes las formas de realización representadas concretamente de los iniciadores y la polimerización catiónica.

15 **Ejemplo 1**

Preparación de las disoluciones de iniciador 1 a 4:

20 Se disuelven con agitación en una disolución de ácido trifluorometanosulfónico ("tríflico") en metilal distintas cantidades de triflato de trietilamonio ("triflato"), como se da en la Tabla 1.

Tabla 1

Nº de disolución de iniciador	1	2	3	4
Tríflico (mg)	80	80	80	80
Triflato (mg)	0	135	270	540
Metilal (kg)	1	1	1	1

25 **Ejemplos 2-5**

Se añaden con agitación en cuatro experimentos diferentes respectivamente 100 µl de las disoluciones de iniciador preparadas en el Ejemplo 1 (1-4) respectivamente a 100 g de trioxano, y se polimeriza así catiónicamente. Se mide la progresión de la temperatura de las mezclas de reacción con el tiempo con un termoelemento y se anota. Se reproducen las curvas medidas en la Figura 1. En el punto temporal t= 0 s, se añadió la disolución de iniciador.

30 A partir de la progresión de las curvas, puede leerse el tiempo de inducción y la velocidad de aumento de la temperatura dT/dt, que es proporcional a la velocidad de polimerización. Los resultados se reproducen en la Tabla 2.

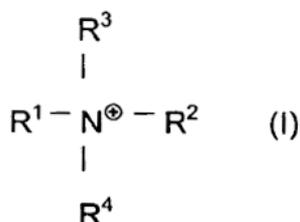
Nº de disolución de iniciador	Tiempo de inducción	Velocidad de aumento de la temperatura a 90 °C
1	7 s	6,1 °C/s
2	14 s	4,8 °C/s
3	22 s	3,2 °C/s
4	53 s	1,4 °C/s

35 A partir de los ejemplos de realización llevados a cabo, tiene claramente lugar un retardo creciente de la polimerización con la relación creciente de sal a ácido protónico a la misma concentración de ácido protónico.

Los índices de fusión de los polímeros de los Ejemplos 2-5 eran idénticos dentro de los márgenes de error y se encontraban a 4,5 ml/10 min (norma DIN ISO 1133, 190 °C a 5 kg de peso de carga).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la copolimerización catiónica de monómeros en presencia de un iniciador, que comprende
- 5 i) procurar una mezcla de monómeros y una base, en la que se utilizan como monómero principal trioxano y comonómeros en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 25% en peso;
- ii) alimentar a la mezcla un ácido protónico en exceso molar, referido a la base, en el que el ácido protónico reacciona con la base en i) para formar una sal, de modo que están presentes la sal así como el ácido protónico en exceso;
- 10 iii) copolimerizar los monómeros a una temperatura en el intervalo de 60 a 180 °C y a una presión en el intervalo de 1 a 100 bar (100 a 10000 kPa) en presencia del iniciador, que comprende el ácido protónico y la sal, en el que la sal contiene las sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos protónicos y/o sales de amonio sustituido de ácidos protónicos, en el que los cationes de la sal de amonio tienen la fórmula general (I)



- 15 y en la que R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> significan independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o un grupo arilo elegido del grupo que consiste en fenilo y 4-metoxifenilo; y en el que la relación molar de ácido protónico a sal en el iniciador se encuentra de 1:0,5 a 1:10.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento es un procedimiento continuo.
3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido protónico comprende ácidos inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido tetrafluorobórico, ácido perclórico y ácidos sulfónicos orgánicos.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el ácido sulfónico orgánico es un ácido alquil- o arilsulfónico fluorado o clorado.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el ácido sulfónico orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido trifluorometanosulfónico, ácido pentafluoroetanosulfónico, ácido heptafluoropropanosulfónico, ácido nonafluorobutanosulfónico, ácido perfluoropentanosulfónico, ácido perfluorohexanosulfónico y ácido perfluoroheptanosulfónico.
- 30 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar de ácido protónico a sal en el iniciador se encuentra en el intervalo de 1:1 a 1:4.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la copolimerización se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 2 a 60 bar (200 a 6000 kPa).
- 40 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que se utiliza el comonómero en una cantidad de 0,5 a 10% en peso, referida al peso de la mezcla total.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que se utiliza el iniciador en una cantidad de 10<sup>-6</sup>% en peso a 1% en peso referida al peso total del monómero utilizado.
- 45 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido protónico comprende ácido trifluorometanosulfónico y la sal comprende triflato de trietilamonio.

Figura 1:

