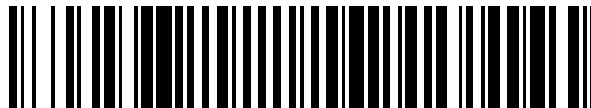


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 143**

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 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2007 E 10194978 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2311887**

54 Título: **Procedimiento para la copolimerización de trioxano**

30 Prioridad:

21.09.2006 DE 102006044465

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

29.04.2013

73 Titular/es:

**TICONA GMBH (100.0%)
Professor-Staudinger-Strasse
65451 Kelsterbach, DE**

72 Inventor/es:

**HOFFMOCKEL, MICHAEL;
ROESCHERT, HORST y
HAUBS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 402 143 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la copolimerización de trioxano.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización catiónica de monómeros en presencia de un iniciador.

10 La polimerización catiónica es una polimerización iónica que transcurre a través de una reacción gradual de moléculas monoméricas en centros activos cargados positivamente. De acuerdo con este procedimiento pueden polimerizarse una serie de monómeros. Ciertos ejemplos de los mismos son olefinas, éteres vinílicos, vinilarenos tales como estireno, pero sobre todo compuestos con heteroátomos tales como éteres, tioéteres, oxiranos, oxazolinas, ésteres y acetales. Ciertos iniciadores conocidos para la polimerización catiónica son ácidos protónicos tales como ácido perclórico o ácido trifluorometansulfónico o ácidos de Lewis tales como trifluoruro de boro o tricloruro de aluminio.

15 La polimerización catiónica ha alcanzado especial importancia en la preparación de poliacetales que se preparan a gran escala en la mayoría de las veces en polimerización en masa mediante polimerización de aldehídos a través de la apertura del doble enlace carbonilo o mediante apertura de anillo de acetales cíclicos tales como trioxano.

20 Sin embargo, los iniciadores conocidos para la polimerización catiónica están cargados por regla general de determinadas desventajas. El trifluoruro de boro se almacena normalmente como gas en alta presión y puede manipularse sólo difícilmente. También la calidad de poliacetales preparados con los mismos, en particular su estabilidad a largo plazo, puede mejorarse aún.

25 El documento DE 2141600 describe un procedimiento para la homopolimerización y copolimerización de trioxano en presencia de ácido trifluorometansulfónico 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 por medio de polimerización catiónica usando ácido trifluorometansulfónico o ácidos y anhídridos homólogos a éste como iniciadores. El iniciador se usa en un intervalo de concentración del $5 \cdot 10^{-6}$ al $2 \cdot 10^{-5}$ % en mol, con respecto al monómero principal. Los iniciadores del estado de la técnica mencionado son extraordinariamente activos, sin embargo por eso mismo tienen la desventaja de que ya bajas oscilaciones de dosificación pueden conducir a oscilaciones de presión indeseadas en el reactor de polimerización. Además, estos iniciadores activos reaccionan de manera muy intensa ante ya bajas cantidades de impurezas en el monómero, lo que repercute directamente en la estabilidad del procedimiento. Así se llega a que estos iniciadores debido a su alta actividad no se usen a escala industrial en este momento, dado que no satisfacen los requerimientos de la producción técnica con respecto a la fiabilidad y constancia de producción.

35 El documento US3842019 da a conocer sales de ácidos protónicos tales como ácido trifluorometansulfónico como iniciadores para la polimerización catiónica de monómeros. Estas sales pueden ser sales alcalinas o alcalinotérricas, sin embargo también sales de amonio. Puede polimerizarse trioxano por ejemplo en presencia de un iniciador de este tipo. La polimerización se realiza por ejemplo a 300°F (148°C) con un 1% en peso (ejemplo 5) de sal de ácido trifluorometansulfónico.

45 Por tanto el objetivo de la presente invención era encontrar un nuevo procedimiento para la polimerización catiónica de trioxano que por un lado fuera muy activo y condujera a polímeros cualitativamente de alto valor, pero por otro lado que cumplieran los altos requerimientos de la producción técnica con respecto a la fiabilidad y constancia de producción.

50 Además, el procedimiento debe poder adaptarse a las necesidades respectivas en la empresa productora.

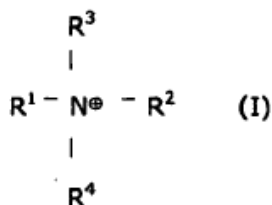
Este objetivo se soluciona de acuerdo con la invención mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

55 Por un ácido protónico ha de entenderse de acuerdo con la invención un compuesto que actúe como donador de protones frente a un monómero. De acuerdo con la invención, los ácidos protónicos adecuados especialmente como iniciador son ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido tetrafluorobórico o ácido perclórico, pero también ácidos orgánicos tales como ácidos alquilsulfónicos o arilsulfónicos fluorados o clorados. Otros ejemplos comprenden homólogos del ácido trifluorometansulfónico tales como ácido pentafluoroetansulfónico, ácido heptafluoropropansulfónico, ácido nonafluorobutansulfónico así como ácido perfluoropentansulfónico, perfluorohexansulfónico y perfluoroheptansulfónico.

60 Los cationes de las sales de acuerdo con la invención pueden ser tanto de naturaleza inorgánica como orgánica. Como cationes inorgánicos se tienen en cuenta especialmente los iones de metales alcalinos o alcalinotérricos. Las sales de litio se prefieren especialmente debido a su buena solubilidad en muchos monómeros. Ciertos ejemplos de sales de ácido protónico con cationes inorgánicos son trifluorosulfonato de litio o trifluorosulfonato de sodio.

Como cationes orgánicos se tienen en cuenta especialmente iones amonio, tales como por ejemplo trietilamonio o iones amonio cuaternario tales como tetrametilamonio, trietilmetilamonio o tetraetilamonio. Así pueden 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.

5 Se prefieren especialmente iones amonio sustituidos con la siguiente fórmula (I),



10 en la que R¹ - R⁴ significan independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o un grupo arilo tal como fenilo o 4-metoxifenilo.

Por tanto se prefieren también iones amonio sustituidos, dado que pueden prepararse las correspondientes sales muy fácilmente mediante mezclado del ácido protónico con la correspondiente amina. Así, a partir de trietilamina y ácido trifluorometansulfónico se produce el triflato de trietilamonio.

Como cationes orgánicos pueden usarse también compuestos protonados que contienen nitrógeno, tales 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 seleccionan de modo que tengan una baja nucleofilia y una buena estabilidad térmica. Ciertos ejemplos son perclorato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, hexafluorofosfato y el trifluorometansulfonato preferido.

25 La proporción molar de ácido protónico con respecto a sal puede variarse de acuerdo con la invención en un amplio intervalo. En esto puede observarse precisamente la ventaja especial y sorprendente del nuevo iniciador. En principio son posibles proporciones molares de ácido protónico con respecto a sal en el intervalo de 1 : 0,01 a 1 : 2000, preferentemente en el intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 10, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1 : 0,8 a 1 : 8, de manera muy especialmente preferente de 1 : 1 a 1 : 4.

30 La cantidad de iniciador que se usa de acuerdo con la invención, se encuentra en el intervalo del 10⁻⁶% en peso al 1% en peso, preferentemente en el intervalo del 10⁻⁵% en peso al 10⁻³% en peso y de manera especialmente preferente en el intervalo del 2*10⁻⁵% en peso al 5*10⁻⁴% en peso, con respecto al peso total de monómeros usados. La cantidad de iniciador usado depende de la composición química del ácido protónico y de la composición química de los monómeros o de la mezcla de monómeros.

40 El iniciador de acuerdo con la invención puede usarse especialmente para la copolimerización de 1,3,5-trioxano (trioxano). Como comonómeros pueden usarse los comonómeros copolimerizables con trioxano, cuya proporción de cantidad en la mezcla monomérica se encuentra en el intervalo del 0,1 al 25% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5 al 10% en peso, respectivamente con respecto al peso de la mezcla total.

45 Como comonómeros adecuados son acetales cíclicos con al menos 2 átomos de C adyacentes y de 3 a 9 miembros de anillo. Ciertos ejemplos de ello son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de trimetileno, tetrahidrofurano, óxido de butadieno, 1,3-dioxolano, formal de 1,4-butanodiol, formal de dietilenglicol, formal de o-xilenglicol, formal de tiodiglicol o 1,3-oxotiolano o mezclas de éstos.

50 La masa molar de los homopolímeros o copolímeros preparados con el iniciador de acuerdo con la invención se ajusta a los valores pretendidos eventualmente mediante agentes reguladores habituales. Como agentes reguladores se usan normalmente acetales o formales de alcoholes monohidroxílicos. Se prefiere especialmente metilal.

55 El iniciador de acuerdo con la invención se usa en forma diluida. En caso de uso en forma diluida se disuelve el iniciador en un disolvente. La concentración del iniciador en el disolvente se encuentra en el intervalo del 10⁻⁴% en peso al 10% en peso, preferentemente en el intervalo del 10⁻³% en peso al 0,2% en peso y de manera especialmente preferente en el intervalo del 10⁻²% en peso al 0,1% en peso. Como disolventes para el iniciador son adecuados disolventes orgánicos inertes, tales como éteres alifáticos o cicloalifáticos con 4 a 10 átomos de C, hidrocarburos halogenados, éteres de glicol, formiato de metilo o similares. Se prefiere especialmente como disolvente metilal o 1,3-dioxolano.

De acuerdo con la invención se prepara el iniciador de modo que se disuelven ácido protónico y sal en el disolvente y se usa esta disolución para el inicio de la polimerización.

5 Otra ventaja del iniciador de acuerdo con la invención se encuentra en que su actividad en comparación con el iniciador a partir de un ácido protónico (sin adición de sal) se ve influida menos intensamente por las impurezas en la mezcla monomérica.

10 Fue especialmente sorprendente que la reactividad del iniciador de acuerdo con la invención pudiera ajustarse de manera precisa en un intervalo muy amplio mediante la proporción de ácido protónico con respecto a sal para la polimerización catiónica. Debido a ello es posible adaptar el desarrollo temporal de la polimerización mediante la composición química del iniciador de manera exacta a un reactor de polimerización existente.

15 La invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización catiónica de trioxano de acuerdo con la reivindicación 1 en presencia de un iniciador que contiene además de un ácido protónico adicionalmente también una sal de un ácido protónico. La polimerización se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de 60°C a 180°C y en una presión en el intervalo de 1 a 100 bar, preferentemente de 2 a 60 bar.

20 El procedimiento descrito anteriormente para la copolimerización de trioxano se usa con comonomeros, encontrándose los comonomeros en la mezcla de partida en una cantidad en el intervalo del 0,1% al 25% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5% al 10% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de partida.

La invención se describirá en detalle a continuación mediante ejemplos de realización, sin limitarse a las formas de realización representadas de manera concreta de los iniciadores y de la polimerización catiónica.

25 **Ejemplo 1.**

Preparación de las disoluciones de iniciador 1 a 4:

30 En una disolución de ácido trifluorometansulfónico ("triflico") en metilal se disuelven con agitación distintas cantidades de triflato de trietilamonio ("triflato"), tal como se indica en la tabla 1.

Tabla 1.

Disolución de iniciador n.º	1	2	3	4
Triflico (mg)	80	80	80	80
Triflato (mg)	0	135	270	540
Metilal (kg)	1	1	1	1

35 **Ejemplos de referencia 2 - 5.**

40 En cuatro experimentos distintos se añaden con agitación a respectivamente 100 g de trioxano respectivamente 100 microlitros de las disoluciones de iniciador preparadas en el ejemplo 1 (1 - 4) y así se polimerizan de manera catiónica. El desarrollo de temperatura de las mezclas de reacción durante el tiempo se mide con un termoelemento y se registra. Las curvas medidas están reproducidas en la figura 1. En el momento $t = 0$ s se añadió la disolución de iniciador.

Del desarrollo de la curva 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 están reproducidos en la tabla 2:

45

Tabla 2.

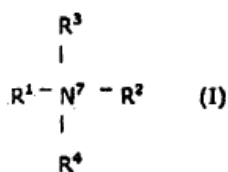
Disolución de iniciador	Tiempo de inducción	Velocidad de aumento de la temperatura a 90°C
1	7 s	6,1 °C/s
2	14 s	4,8 °C/s
3	22 s	3,2 °C/s
4	53 s	1,4 °C/s

A partir de los ejemplos de realización realizados se aclara que con proporción creciente de sal con respecto a ácido protónico a igual concentración de ácido protónico tiene lugar una desaceleración creciente de la polimerización.

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

ES 2 402 143 T3

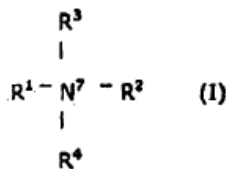
- Punto 1° Iniciador para la polimerización de monómeros que son accesibles a la polimerización catiónica, caracterizado por que el iniciador contiene al menos un ácido protónico y al menos una sal de un ácido protónico.
- 5 Punto 2° Iniciador de acuerdo con el punto 1, caracterizado por que contiene como ácido protónico ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido tetrafluorobórico o ácido perclórico y/o ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácidos alquilsulfónicos o arilsulfónicos fluorados o clorados.
- 10 Punto 3° Iniciador de acuerdo con el punto 2, caracterizado por que el ácido sulfónico orgánico se selecciona del grupo de los siguientes compuestos: ácido trifluorometansulfónico, ácido pentafluoroetansulfónico, ácido heptafluoropropansulfónico, ácido nonafluorobutansulfónico o ácido perfluoropentansulfónico, ácido perfluorohexansulfónico o ácido perfluoroheptansulfónico.
- 15 Punto 4° Iniciador de acuerdo con uno o varios de los puntos 1 a 3, caracterizado por que contiene como sal las sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos protónicos y/o sales de amonio sustituidas de ácidos protónicos, en el que los cationes de las sales de amonio presentan la fórmula general (I)



- 20 y en la que R¹ - R⁴ significan independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o un grupo arilo tal como fenilo o 4-metoxifenilo.
- Punto 5° Iniciador de acuerdo con uno o varios de los puntos 1 a 4, caracterizado por que la proporción molar de ácido protónico con respecto a sal se encuentra en el intervalo de 1 : 0,01 a 1 : 2.000, preferentemente en el intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 10, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1 : 0,8 a 1 : 8, de manera muy especialmente preferente de 1 : 1 a 1 : 4.
- 25
- Punto 6° Iniciador de acuerdo con uno o varios de los puntos 1 a 5, caracterizado por que se usa en una cantidad del 10⁻⁶% en peso al 1% en peso, con respecto al peso total de monómeros usados.
- 30
- Punto 7° Procedimiento para la polimerización o copolimerización catiónica de monómeros en presencia de un iniciador de acuerdo con uno de los puntos 1 a 6, realizándose la polimerización a una temperatura en el intervalo de 60°C a 180°C y en una presión en el intervalo de 1 a 100 bar, preferentemente de 2 a 60 bar.
- 35
- Punto 8° Procedimiento de acuerdo con el punto 7, usándose trioxano como monómero principal y comonómeros en una cantidad en el intervalo del 0,1% al 25% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5% al 10% en peso, con respecto al peso de la mezcla total.
- 40
- Punto 9° Uso de un iniciador de acuerdo con uno o varios de los puntos 1 - 6 para la polimerización o copolimerización catiónica de monómeros.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la polimerización o copolimerización catiónica de monómeros en presencia de un iniciador, que comprende:
- 5 i) usar trioxano como monómero principal y comonómeros en una cantidad en el intervalo del 0,1 al 25% en peso, con respecto al peso de la mezcla total, y seleccionándose el comonómero del grupo que comprende acetales cíclicos con al menos 2 átomos de C adyacentes y de 3 a 9 miembros de anillo,
- 10 ii) preparar una disolución de iniciador mediante disolución al menos de un ácido protónico y al menos una sal de un ácido protónico en un disolvente, encontrándose la proporción molar de ácido protónico con respecto a sal en el intervalo de 1 : 0,01 a 1 : 2000,
- iii) usar la disolución de iniciador para el inicio de la polimerización, realizándose la polimerización a una temperatura de 60°C a 180°C y en una presión en el intervalo de 1 a 100 bar.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el iniciador contiene como ácido protónico ácidos inorgánicos y/o ácidos sulfónicos orgánicos.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** el ácido sulfónico orgánico se selecciona del grupo de los siguientes compuestos: ácido trifluorometansulfónico, ácido pentafluoroetansulfónico, ácido heptafluoropropansulfónico, ácido nonafluorobutansulfónico, ácido perfluoropentansulfónico, ácido perfluorohexansulfónico y ácido perfluoroheptansulfónico.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el ácido orgánico es un ácido alquilsulfónico o arilsulfónico fluorado o clorado.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el ácido inorgánico se selecciona del grupo constituido por ácido tetrafluorobórico y ácido perclórico.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el iniciador contiene como sal las sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos protónicos y/o sales de amonio sustituidas de ácidos protónicos, en el que los cationes de las sales de amonio presentan la fórmula general (I)



- 35 y en la que R¹ - R⁴ significan independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o un grupo arilo tal como fenilo o 4-metoxifenilo.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el iniciador se usa en una cantidad del 10⁻⁶% en peso al 1% en peso, con respecto al peso total de monómeros usados.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo al menos con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la proporción molar de ácido protónico con respecto a sal de ácido protónico es de 1 : 0,5 a 1 : 10.

Figura 1:

