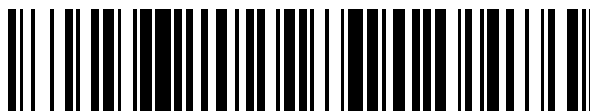


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 391**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2013** **PCT/IB2013/051127**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013** **WO13140273**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2013** **E 13717551 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017** **EP 2828315**

54 Título: **Un método de producción de policetona alifática**

30 Prioridad:

20.03.2012 TR 201203179

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

18.01.2018

73 Titular/es:

KORDSA TEKNIK TEKSTIL A.S (100.0%)
Alikahya Fatih Mahallesi, Sanayici Caddesi, No:
90
Izmit / Kocaeli, TR

72 Inventor/es:

SEN, YASIN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 650 391 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

Un método de producción de policetona alifática

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de producción de policetona alifática en el que se polimerizan monómeros de etileno y monóxido de carbono al alternar de forma perfecta la copolimerización bajo alta presión en agua atizandoun catalizador de paladio-difosfona.

10

Antecedentes de la invención

En la producción de policetona alifática, la copolimerización de etileno y monóxido de carbono primero se realiza bajo condiciones de reacción pesada que son 230°C y presión de 2000 atm en 1941. El documento de Patente Alemana no DE863711, conocido en el estado del arte, implica dicha técnica.

15

En los años siguientes, en 1951, se mostró con el documento de Patente de los Estados Unidos No. US2577208 que dicha reacción se podría realizar en agua con catalizador de níquel (II) en condiciones más adecuadas de 200°C y 200 atm de presión.

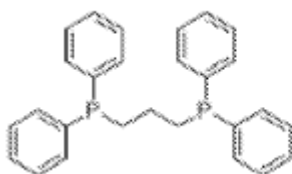
20

Además, en la década de 1980, los investigadores de la Shell Company demostraron que el polímero de etileno y monóxido de carbono lineal y perfectamente alternante se podía sintetizar de manera efectiva utilizando sistemas catalíticos homogéneos basados en paladio. En la actualidad, dicho sistema catalítico permite obtener policetona alifática de alto peso molecular comprende una sal de paladio (preferiblemente de un ácido carboxi) (por ejemplo acetato de paladio), un ligando bidentado a base de nitrógeno o fósforo, un anión de un ácido (preferiblemente un ácido orgánico con $\text{pH} \approx 2$; por ejemplo trifluoroacetato), y opcionalmente un oxidante orgánico tal como 1,4-benzoquinona. Dicho método se realiza al agregar la mezcla de gas de etileno- monóxido de carbono al medio a 70-90°C bajo 50-60 bars después de que se agrega el sistema catalizador en el reactor que contiene solvente metanol.

25

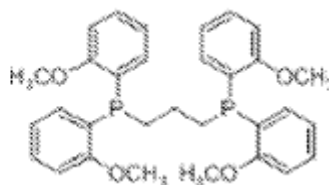
En la producción de policetona alifática, algunos de los ligandos de fosfina terciaria bidentados utilizados del pasado al presente son como sigue:

30



1,3-bis(difenilfosfino)propano

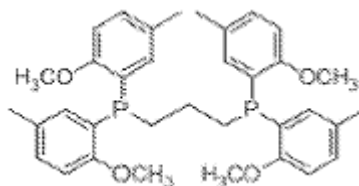
(DPPP)



1,3-bis[di(2-metoxifenil)fosfito]propano

(GDOMPP)

35



3-bis[di(2-metoxi-5-metilfenil)fosfito]propano

40

(BIBMAP)

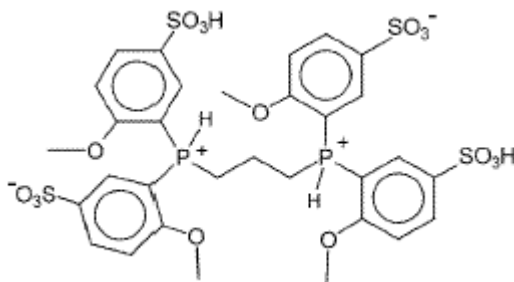
La reacción de polimerización generalmente se realiza en solvente metanol. Por otra parte, el copolímero de etileno-monóxido de carbono formado como resultado de la reacción absorbe aproximadamente 80% de metanol en volumen durante la polimerización. Por lo tanto, el secado del polímero requiere alta cantidad de energía.

45

Adicionalmente, incluso después de un extenso proceso de secado aún permanecen cantidades rastreables de metanol pueden aún permanecer en el polímero. El remanente de metanol es no deseado en sectores tales como la industria de empaque de alimentos.

En años recientes se han realizado polimerizaciones al utilizar complejos de paladio-difosfano solubles en agua, y de esta manera se ha desarrollado el "método de síntesis de policetona amigable con el entorno" debido a que la reacción tiene lugar en agua. Dichos complejos se preparan generalmente mediante reacción de sales de paladio con ligandos sulfonatados (Jiang, Z.; Sen, A. *Macromolecules* 1994, 27,7215), (Verspui et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 804).

En el 2002, Mul (*Inorg. Chim. Acta* 2002, 327, 147) sintetizó exitosamente terpolímeros de etilenopropileno monóxido de carbono de bajo peso molecular en mezcla de solvente de metanol+agua+acetato de metilo+ácido acético al utilizar 1,3- bis(di-(2-metoxi-5-sulfonatofenil)fosfino)propano que es un ligando de difosfina sulfonatado. La fórmula química del dicho ligando de 1,3-bis(di-(2-metoxi-5-sulfonatofenil)fosfino)propano es como sigue:



En el mismo estudio, se mostró el procedimiento de preparación de dicho ligando. De acuerdo con este procedimiento, 1,3-bis(di(2-metoxifenil)-fosfino)propano (BDMPP) se sometió a sulfonación al hacerlo reaccionar con ácido sulfúrico durante 24 horas a temperatura ambiente para obtener el ligando deseado. La reacción de sulfonación tuvo lugar en la posición para los grupos metoxi presentes en BDMPP como un resultado de la reacción de sustitución aromática electrófila.

Resumen de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la producción de policetona alifática, en la que se utiliza agua como medio de reacción dando como resultado un proceso respetuoso con el medio ambiente.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método de producción de policetona alifática, que se lleva a cabo al utilizar un catalizador de paladio-difosfona.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método de producción de policetona alifática, en el que los grupos sulfo están en una posición orto con relación a los grupos metoxi.

Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método de producción de policetona alifática, en el que se utiliza el ligando 1,3-bis(di(2-metoxi-3-sulfofenil)-fosfino)propano (BDMPP-S).

Descripción detallada de la invención

Un método de producción de policetonas alifáticas desarrolladas para cumplir el objetivo de la presente invención se ilustra en la siguiente figura acompañante, en la que;

La Figura 1 es la vista del diagrama de flujo de un método de producción de policetona alifática.

Un método de producción de policetona alifática (10) desarrollado para cumplir el objetivo de la presente invención comprende las etapas de

- preparar la mezcla de catalizador (11),
- preparar el solvente (111),
- purgar el solvente con gas (112),
- agregar sal de paladio en el solvente (113),
- agregar un ligando bidentado a base de nitrógeno o fósforo (114),
- agitar la mezcla (115),
- agregar anión de ácido (116),

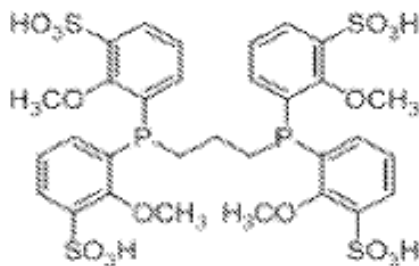
- continuar la agitación (117),
- agregar mezcla de catalizador en el reactor que contiene agua (12),
- 5 - purgar el reactor con gas (13),
- ajustar la temperatura de reacción (14),
- agregar la mezcla de gas de etileno- monóxido de carbono (15),
- 10 - llevar a cabo polimerización (16),
- filtrar el polímero obtenido (17),
- 15 - lavar el polímero (18),
- secar el polímero (19).

En el método de producción de policetona alifática (10) de la invención, primero, se prepara la mezcla de catalizador utilizada en el polímero de policetona alifática (11). Para este propósito, principalmente, se utiliza agua o una mezcla de agua con un solvente aprótico polar es en la etapa de preparación del solvente (111) utilizado para disolver el catalizador. En la realización preferida de la invención, se utiliza por lo menos uno de los solventes tal como acetona, tetrahidrofurano, metil etil cetona, acetato de metilo, N-metil-pirrolidona como solvente aprótico. En una realización de la invención, se utiliza acetona como el solvente aprótico polar.

En la siguiente etapa, se pasa el gas a través de este solvente y el solvente se purga durante 30-60 minutos (112). En la realización preferida de la invención, el solvente se purga con nitrógeno.

La sal de paladio se agrega en la mezcla a través de la cual se pasa el gas para eliminar el oxígeno (113). En la realización preferida de la invención, se utiliza acetato de paladio como la sal de paladio.

En la siguiente etapa, se agrega ligando bidentado a base de fósforo o nitrógeno en la mezcla (114). En la realización preferida de la invención, se utiliza 1,3-bis(di(2-metoxi-3-sulfofenil)-fosfino)propano (BDOMPP-S), que es un ligando de fosfina terciario bidentado, como un ligando bidentado. La fórmula química del ligando BDOMPP-S es como sigue:



1,3-bis(di(2-metoxi-3-sulfofenil)-fosfino)propano

(BDOMPP-S)

La mezcla líquida, que se formó después de dichas adiciones, se agita bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 45-90 minutos (115).

Un anión de un ácido con un valor pKa máximo de 4 se agrega en la mezcla líquida (116), y la agitación se continúa durante por lo menos 15 minutos (117). En la realización preferida de la invención, se utiliza trifluoroacetato como un anión de ácido.

En la realización preferida de la invención, las relaciones molares de la sal de paladio, ligando y anión de ácido presentes en la mezcla de catalizador son 1:1.2:3 a 1:1.2:7, respectivamente.

Después de todos dichos procesos, se obtiene la solución de catalizador como una mezcla líquida. Dicha solución de catalizador luego se agrega en un reactor que contiene agua (12). En la realización preferida de la invención, el volumen del agua dentro del reactor es 15-40 veces el volumen de la solución de catalizador. La relación del paladio en el agua antes de polimerización está preferiblemente en el rango de 0.01-100 micromol/L de agua.

La mezcla líquida en el reactor se lava al pasar gas a través de este (13). En la realización preferida de la invención, se utiliza nitrógeno como el gas. En una realización de la invención dicho proceso se repite tres veces de forma consecutiva con nitrógeno a 50 bar.

- 5 Después de que se elimina el oxígeno presente en el medio con el proceso de purga, la temperatura del reactor se lleva al rango de 60-110°C (14).

Luego, la mezcla de etileno-monóxido de carbono en relación de 1:1 se agrega a la mezcla líquida en el reactor bajo presión de 40-120 bar (15). Como resultado de la polimerización bajo estas condiciones (16), se obtiene el polímero.

- 10 La mezcla se convierte en lechada después de que la polimerización (16) se somete a filtración (17), y se elimina parte del líquido. El polímero obtenido se lava con agua y metanol unas pocas veces (18), y luego se seca en un horno de vacío (19).

- 15 Se describe un método de producción de policetona alifática de la invención en el Ejemplo 1.

Ejemplo 1

- 20 Después de que el nitrógeno se pasa a través de la mezcla de solvente que contiene 20 ml de acetona y 20 ml de agua durante 45 minutos, se agrega acetato de paladio (25 μ mol) y BDOMPP (30 μ mol). Esta solución se agita durante 1 hora en medio de nitrógeno a temperatura ambiente. Luego se agrega ácido trifluoroacético (0.1 mmol), y la solución se agita durante 15 minutos. La solución de catalizador amarilla clara obtenida se agrega en el reactor de alta presión que contiene 1000 ml de agua, y luego el reactor se purga 3 veces con nitrógeno a presión de 50 bar.

- 25 Luego, se inicia la polimerización al llevar la temperatura del reactor a 80°C y agregar la mezcla de etileno-monóxido de carbono en una relación de 1:1 bajo presión de 60 bar. Después de la reacción, se filtra la lechada, el polímero se lava con agua y metanol unas pocas veces, y luego se seca en un horno de vacío durante solo un día a 80°C.

- 30 El ligando utilizado en el método de la invención es 1,3-bis(di(2-metoxi-3-sulfofenil)-fosfino)propano (BDOMPPEP-S). La característica que hace que este ligando sea diferente de los otros ligandos bidentados arilfosfóricos que comprenden grupos sulfo es que en lugar de la posición para, los grupos sulfo están en la posición orto respecto de los grupos metoxi. Adicionalmente, dado que los complejos de paladio-difosfano utilizados en dicho método de producción se pueden disolver en agua, dicho método de producción se caracteriza por ser respetuoso con el ambiente. Dado que el filtrado obtenido después de la polimerización contiene catalizador activo, se puede reutilizar en las polimerizaciones posteriores y, por lo tanto, la producción del polímero se vuelve más económica y ambientalmente benigna con este método.

- 40 Dentro del marco de estos conceptos básicos, es posible desarrollar diversas realizaciones del método de producción de la invención para policetona alifática. La invención no se puede limitarse a los ejemplos descritos aquí y es esencialmente como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de policetona alifática (10) que comprende las etapas de
 - 5 - preparar la mezcla de catalizador (11),
 - preparar el solvente (111),
 - purgar el solvente con gas (112),
 - 10 - agregar sal de paladio en el solvente (113),
 - agregar un ligando bidentado a base de nitrógeno o fósforo (114),
 - 15 - agitar la mezcla (115),
 - agregar el anión de ácido (116),
 - continuar la agitación (117),
 - 20 - agregar la mezcla de catalizador en el reactor que contiene agua (12),
 - purgar el reactor con gas (13),
 - 25 - ajustar la temperatura de reacción (14),
 - agregar la mezcla de gas de etileno- monóxido de carbono (15),
 - llevar a cabo la polimerización (16),
 - 30 - filtrar el polímero obtenido (17),
 - lavar el polímero (18),
 - 35 - secar el polímero (19), y se caracteriza por las etapas de
 - preparar un solvente de catalizador en el que se utiliza agua o una mezcla de agua con un solvente aprótico polar (111),
 - 40 - agregar un ligando bidentado a base de nitrógeno o fósforo que es 1,3-bis(di(2-metoxi-3-sulfofenil)-fosfino)propano (BDOMPP-S) (114).
2. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por la etapa de preparar un solvente de catalizador en la que el solvente aprótico polar es acetona, tetrahidrofurano, metil etil cetona, acetato de metilo o N-metil-pirrolidona (111).
3. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de purgar el solvente de catalizador con gas (112), en el que este se purifica a partir de oxígeno al pasar gas a través del solvente durante 30-60 minutos.
4. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de purgar el solvente de catalizador con gas (112), en el que se utiliza nitrógeno como gas de purga.
5. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de purgar el solvente de catalizador con gas (113), en el que se utiliza acetato de paladio como la sal de paladio.
6. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de agitar la mezcla (115), en el que la mezcla se agita bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 45-90 minutos.
7. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de agregar anión de ácido (116), en el que el anión de un ácido con un valor pKa máximo de 4 se agrega en la mezcla líquida.

8. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de agregar anión de ácido (116), en el que se utiliza el anión de ácido trifluoroacético como el anión de ácido.
- 5 9. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de agregar anión de ácido (116), en el que las relaciones de la sal de paladio, ligando y el anión de ácido utilizado en la mezcla de catalizador están en el rango de 1:1.2:3 a 1:1.2:7, respectivamente.
- 10 10. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de continuar la agitación (117), en el que el proceso de agitación se continúa durante por lo menos 15 o más minutos después de agregar anión de ácido (116).
- 15 11. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de agregar la mezcla de catalizador preparada en el reactor que contiene agua (12), en la que el volumen del agua en el reactor es 15-40 veces del volumen de la solución de catalizador.
- 20 12. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa de agregar la mezcla de catalizador preparada en el reactor que contiene agua (12), la concentración de sal de paladio en agua en el reactor está en el rango de 0,01-100 micromol de paladio/L agua.
- 25 13. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de purgar el reactor con gas (13), en el que se utiliza nitrógeno como gas de purga.
- 30 14. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de ajuste de la temperatura de reacción (14), en la que la temperatura del reactor se lleva a 60-110°C.
- 35 15. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de agregar mezcla de gas de etileno- monóxido de carbono (15), en la que la mezcla de etileno- monóxido de carbono se agrega en la mezcla líquida en relación de 1:1 bajo presión de 40-120 bar.
- 40 16. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de filtrar el polímero obtenido (17), en el que se desarrolla el líquido se separa del polímero después de la polimerización (16).
- 45 17. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de lavar el polímero (18), en el que el polímero obtenido como resultado del proceso de filtración (17) se lava con agua y metanol.
18. Un método de producción de policetona alifática (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de secado del polímero (19), en el que el polímero lavado se seca en un horno de vacío.

