

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 702 327**

(51) Int. Cl.:

C08G 2/38 (2006.01)
C08G 64/18 (2006.01)
C08G 64/34 (2006.01)
C08G 64/42 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2015 PCT/EP2015/057209**
(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015 WO15155094**
(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2015 E 15712975 (0)**
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 3129419**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de copolímeros de bloques de polioximetileno**

(30) Prioridad:

**07.04.2014 EP 14163744
23.02.2015 EP 15156102**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.02.2019

(73) Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

(72) Inventor/es:

**PECKERMANN, ILJA;
WOLF, AUREL;
LANGANKE, JENS;
GÜRTLER, CHRISTOPH y
HOFMANN, JÖRG**

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 702 327 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 producción de copolímeros de bloques de polioximetileno

La presente invención describe un procedimiento para la producción de copolímeros de bloques de polioximetileno. Se refiere además a copolímeros de bloques de polioximetileno que pueden obtenerse mediante un procedimiento de este tipo así como a su uso.

Los copolímeros de bloques que contienen unidades de polioximetileno además de otras unidades de polimerizado y de policondensado se describen por ejemplo en los documentos JP 2007 211082 A, WO 2004/096746 A1, GB 807589, EP 1 418 190 A1, US 3.754.053, US 3.575.930, US 2002/0016395 y JP 04-306215.

El documento US 3.575.930 describe la reacción de paraformaldehído terminado en dihidroxi HO-(CH₂O)_n-H siendo n = 2-64 con diisocianatos para dar polímeros de polioximetileno terminados en isocianato, que pueden convertirse en la reacción con dioles en compuestos de poliuretano.

El documento JP 2007 211082 A describe la conversión de polioxialquilenopolioles con un peso equivalente de ≥ 2500 con formaldehído, oligómeros de formaldehído o polímeros de formaldehído en copolímeros de bloques de polioximetileno-polioxialquieno empleando catalizadores de polimerización aniónicos o catiónicos. Los iniciadores de polioxialquilenopoliol de alto peso molecular utilizados con baja polidispersidad se producen a través de catálisis de cianuro de metal doble (DMC). Debido al alto peso molecular de los polioxialquilenopolioles, los copolímeros de bloques de polioximetileno-polioxialquieno obtenidos presentan un peso molecular de al menos > 5000 g/mol y por tanto pueden utilizarse menos ampliamente que el elemento estructural de poliuretano. Además, la conversión directa de los polioxialquilenopolioles con los polímeros de polioximetileno a través de un procedimiento de amasado de masa fundida hace necesaria la utilización de altas temperaturas y aparatos de alta viscosidad específicos correspondientes (extrusoras, amasadoras, etc.).

El documento US 3.754.053 describe copolímeros de bloques de polioximetileno-polioxialquieno con un peso molecular ≥ 10 000 g/mol. Para la producción de copolímeros con un bloque de polioximetileno interno se convierte en una primera etapa trioxano en un prepolímero de polioximetileno y este se convierte entonces en presencia de por ejemplo NaOH como catalizador de polimerización con óxidos de alquileno. También en este caso, los polímeros descritos son menos adecuados debido a su alto peso molecular para aplicaciones como elemento estructural de poliuretano.

Los documentos WO 2004/096746 A1 y US 2006/0205915 A1 dan a conocer la reacción de oligómeros de formaldehído con óxidos de alquileno y/o isocianatos. En este método se obtienen a través de la utilización descrita de oligómeros de formaldehído HO-(CH₂O)_n-H copolímeros de bloques de polioximetileno con una distribución de masa molar relativamente estrecha de n = 2-19, siendo necesaria para proporcionar los oligómeros de formaldehído partiendo de una disolución acuosa de formalina una etapa de procedimiento de separación térmica adicional. A este respecto, las disoluciones de oligómeros de formaldehído obtenidas no son estables en almacenamiento, de modo que estas tienen que seguir procesándose inmediatamente a continuación. Además, en estas solicitudes no se dan a conocer condiciones de activación diferenciadas, tal como por ejemplo la temperatura de activación, de los catalizadores de alcoxilación usados, que desde los puntos de vista de la técnica de seguridad como relevantes para la calidad son desventajosos para una posible aplicación a gran escala debido a picos de temperatura indefinidos durante el proceso de polimerización exotérmico (22,7 kcal/mol de PO de M. Ionescu; Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Techn. Ltd., 2005). Además, a través de este método solo son accesibles copolímeros de bloques con bloques de formaldehído muy cortos.

En el documento EP 1 870 425 A1 se da a conocer un procedimiento para la producción de polioles que contienen polioxialquieno mediante la condensación de estructuras de fenol sustituidas o no sustituidas con formaldehídos y/u otras estructuras de alcanal sustituidas. A este respecto, los condensados de fenol-formaldehído resultantes se usan como iniciadores de poliol para la alcoxilación, no formándose dentro de estos compuestos iniciadores ninguna unidad de repetición de oximetileno. Además, las propiedades resultantes de los polioles alcoxilados, que contienen sustancias aromáticas se diferencian debido a la diferente estructura química fundamentalmente de las estructuras de poliol alifáticas.

En el documento WO2012/091968 A1 se reivindica un procedimiento para la producción de polieteroles mediante la polimerización de óxidos de alquileno en compuestos iniciadores con ayuda de catalizadores DMC. A este respecto, como estructuras asociadas a formaldehído se dan a conocer condensados de fenol-formaldehído oligoméricos como iniciadores correspondientes, que estructuralmente se diferencian fundamentalmente de la estructura iniciadora de polioximetileno.

Por tanto, partiendo del estado de la técnica resultó el objetivo de poner a disposición un procedimiento sencillo y económicamente ventajoso para la producción de copolímeros de bloques de polioximetileno a base de formas oligoméricas y poliméricas del formaldehído como sustancia iniciadora, con el que puedan superarse los problemas que resultan del estado de la técnica.

A este respecto, debería evitarse en la medida de lo posible la disociación de los compuestos iniciadores de formaldehído utilizados en polímeros, oligómeros y monómeros más pequeños y la formación de subproductos y productos de descomposición así como aumentarse la seguridad de procedimiento. Además, con el mismo deben poder obtenerse copolímeros de bloques de polioximetileno de bajo peso molecular estables, que presenten grupos

5 terminales funcionalizados con hidroxi y sean adecuados para la reacción con di- o poliisocianatos para la producción de poliuretanos. El procedimiento según la invención también debe ser preferentemente adecuado para hacer accesibles copolímeros de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquieno, consiguiéndose un alto contenido de CO₂ incorporado.

10 Según la invención, este objetivo se alcanza mediante un procedimiento para la producción de copolímeros de bloques de polioximetileno mediante la adición catalítica de óxidos de alquieno así como dado el caso comonómeros adicionales a al menos un compuesto iniciador de formaldehído polimérico, que presenta al menos un grupo hidroxilo terminal, en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC),

15 (i) activándose en una primera etapa el catalizador DMC en presencia del compuesto iniciador de formaldehído polimérico, añadiéndose para la activación del catalizador DMC una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquieno utilizada durante la activación y polimerización) de uno o varios óxidos de alquieno ("activación"),

(ii) añadiéndose en una segunda etapa uno o varios óxidos de alquieno así como dado el caso comonómeros adicionales a la mezcla resultante de la etapa (i), pudiendo ser los óxidos de alquieno utilizados en la etapa (ii) iguales o diferentes de los óxidos de alquieno utilizados en la etapa (i) ("polimerización"),

20 y teniendo lugar la activación del catalizador DMC en la primera etapa (i) a una temperatura de activación (T_{act}) de desde 20 hasta 120 °C.

Objetos adicionales de la presente invención son los copolímeros de bloques de polioximetileno que pueden obtenerse a través del procedimiento según la invención, su uso así como polímeros de poliuretano que contienen los copolímeros de bloques de polioximetileno según la invención.

25 El uso de la palabra uno/una en relación con magnitudes contables debe entenderse en este caso y en lo sucesivo solo como numeral, cuando esto se deduzca del contexto (por ejemplo mediante la formulación "exactamente uno"). Por lo demás, expresiones tales como "un óxido de alquieno", "un compuesto iniciador de formaldehído polimérico", etc. también comprenden siempre aquellas formas de realización, en las que se utilizan dos o más óxidos de alquieno, dos o más compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos etc.

30 A continuación se explicará en detalle la invención. A este respecto, diferentes formas de realización pueden combinarse entre sí de cualquier manera, siempre que para el experto en la técnica no se desprenda del contexto claramente lo contrario.

35 Copolímeros de bloques de polioximetileno en el sentido de la invención designan compuestos poliméricos, que contienen al menos un bloque de polioximetileno así como al menos un bloque oligomérico adicional (por ejemplo bloques de polioxialquieno o de carbonato de polioxialquieno) y preferentemente no superan un peso molecular de cuatro cifras.

40 Los copolímeros de bloques de polioximetileno obtenidos ofrecen una serie de ventajas con respecto a los polímeros existentes. Así, determinadas propiedades físicas tales como temperaturas de transición vítreo, intervalos de fusión, viscosidades y solubilidades, etc. pueden controlarse de manera dirigida a través de la longitud de los bloques de polioximetileno en relación con los otros bloques oligoméricos.

45 Con respecto a los homopolímeros de polioximetileno del mismo peso molecular, la cristalinidad parcial en los copolímeros de bloques de polioximetileno según la invención está normalmente reducida, lo que habitualmente conduce igualmente a una reducción de las temperaturas de transición vítreo, puntos de fusión y viscosidades, etc. La presencia de bloques de polioxialquieno adicionales conduce además normalmente a un aumento claro de la estabilidad química y térmica. Además, los copolímeros de bloques de polioximetileno obtenidos presentan en general buenas solubilidades en diversos disolventes, pueden fundirse en la mayoría de los casos fácilmente y sin pérdida de masa o se encuentran ya a bajas temperaturas en estado líquido. Con respecto a los homopolímeros de polioximetileno, los copolímeros de bloques de polioximetileno muestran por consiguiente una procesabilidad claramente mejor.

50 Con respecto a los polieterpolioles del mismo peso molecular, la proporción de unidades de polioxialquieno, que se producen a partir de los óxidos de alquieno correspondientes, está reducida con respecto a la proporción de polioximetileno, lo que contribuye a una rentabilidad ventajosa del producto. Diversas propiedades físicas, tales como temperaturas de transición vítreo, intervalos de fusión, viscosidades, solubilidad, etc. pueden controlarse de manera dirigida para un peso molecular dado a través de la longitud de los bloques de polioximetileno en relación 55 con los bloques de polioxialquieno, así como a través del peso molecular del compuesto iniciador de formaldehído polimérico utilizado (bloque de polioximetileno). La estructura molecular variable sintéticamente de los copolímeros de bloques de polioximetileno obtenidos posibilita además la creación de segmentos "duro-blando" personalizados a

nivel molecular. Con respecto a los copolímeros de polioximetileno-polioxialquíleno estadísticos, los copolímeros de bloques de polioximetileno obtenidos presentan debido a su estructura de segmentos un orden interno mayor.

Esto puede dar como resultado propiedades físicas ventajosas en particular de productos derivados de estos polímeros y por consiguiente posibilitar nuevas aplicaciones

- 5 Como compuesto iniciador de formaldehído polimérico para el procedimiento según la invención son adecuadas básicamente aquellas formas oligoméricas y poliméricas del formaldehído, que presentan al menos un grupo hidroxilo terminal para la reacción con los óxidos de alquíleno y los comonómeros dado el caso adicionales. Por el término "grupo hidroxilo terminal", según la invención se entiende en particular una funcionalidad semiacetal terminal, que se obtiene como característica estructural a través de la polimerización del formaldehído. Por ejemplo,
- 10 10 los compuestos iniciadores pueden ser oligómeros y polímeros del formaldehído de fórmula general HO-(CH₂O)_n-H, representando n un número entero ≥ 2 y presentando el formaldehído polimérico normalmente n > 8 unidades de repetición.

15 Los compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos adecuados para el procedimiento según la invención presentan en general masas molares de desde 62 hasta 30000 g/mol, preferentemente desde 62 hasta 12000 g/mol, de manera especialmente preferente desde 242 hasta 6000 g/mol y de manera muy especialmente preferente desde 242 hasta 3000 g/mol y comprenden desde 2 hasta 1000, preferentemente desde 2 hasta 400, de manera especialmente preferente desde 8 hasta 200 y de manera muy especialmente preferente desde 8 hasta 100 unidades de repetición de oximetileno. Los compuestos iniciadores utilizados en el procedimiento según la invención tienen normalmente una funcionalidad (F) de desde 1 hasta 3, sin embargo en determinados casos también pueden

20 20 ser de funcionalidad mayor, es decir presentar una funcionalidad > 3. Preferentemente, en el procedimiento según la invención se utilizan compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos de cadena abierta con grupos hidroxilo terminales, que tienen una funcionalidad de desde 1 hasta 10, preferentemente desde 1 hasta 5, de manera especialmente preferente desde 2 hasta 3. De manera muy especialmente preferente, en el procedimiento según la invención se utilizan compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos lineales, que presentan una funcionalidad de 2. La funcionalidad F corresponde al número de grupos terminales OH por molécula.

25

30 La producción de los compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos, que se utilizan para el procedimiento según la invención, puede tener lugar según procedimientos conocidos (véase por ejemplo M. Haubs *et al.*, 2012, Polyoxymethylenes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; G. Reus *et al.*, 2012, Formaldehyde, *ibid*). Los compuestos iniciadores de formaldehído pueden utilizarse en el procedimiento según la invención básicamente también en forma de un copolímero, polimerizándose como comonómeros, además de formaldehído, por ejemplo 1,4-dioxano o 1,3-dioxolano. Copolímeros de formaldehído adecuados adicionales para el procedimiento según la invención son copolímeros del formaldehído así como del trioxano con formales cíclicos y/o lineales, tal como por ejemplo butanodiolformal, o epóxidos. Igualmente es concebible que como comonómeros en el polímero de formaldehído estén incorporados aldehídos homólogos superiores, tal como por ejemplo acetaldehído, propionaldehído, etc., en el polímero de formaldehído. Igualmente es concebible que los compuestos iniciadores de formaldehído según la invención se produzcan a su vez partiendo de compuestos iniciadores H-funcionales, en particular a este respecto mediante la utilización de compuestos iniciadores polivalentes pueden obtenerse compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos con una funcionalidad de grupos terminales hidroxi F > 2 (véase por ejemplo el documento WO 1981001712 A1, Bull. Chem. Soc. J., 1994, 67, 2560-2566, el documento US 3436375, el documento JP 03263454, el documento JP 2928823).

35

40 Para el procedimiento según la invención pueden utilizarse también mezclas de diferentes compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos o mezclas con otros compuestos iniciadores H-funcionales. Como sustancia iniciadora ("iniciador") H-funcional adecuada pueden utilizarse compuestos con átomos H activos para la alcoxilación, que presentan una masa molar de desde 18 hasta 4500 g/mol, preferentemente desde 62 hasta 2500 g/mol y de manera especialmente preferente desde 62 hasta 1000 g/mol. Grupos activos para la alcoxilación con átomos H activos son, por ejemplo, -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, se prefieren -OH y -NH₂, se prefiere especialmente -OH. Como sustancia iniciadora H-funcional se utilizan, por ejemplo, uno o varios compuestos seleccionados del grupo compuesto por alcoholes mono- o polivalentes, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxiésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliesterterpolioles, 50 polietercarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF® de BASF), politetrahidrofuranaminas, polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos modificados químicamente de ácidos grasos, y ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄, que contienen de media al menos 2 grupos OH por molécula.

55 Como es sabido, el formaldehído se polimeriza ya mediante la presencia de trazas de agua pequeñas. Por tanto, en disolución acuosa se forma en función de la concentración y temperatura de la disolución una mezcla de oligómeros y polímeros de diferentes longitudes de cadena, que están en equilibrio con el formaldehído molecular y el hidrato de formaldehído. A este respecto, el denominado paraformaldehído precipita a partir de la disolución como un sólido difícilmente soluble, blanco, y representa por regla general una mezcla de polímeros de formaldehído lineales con n = 8 a 100 unidades de repetición de oximetileno.

60

Una ventaja del procedimiento según la invención consiste en particular en que el formaldehído polimérico o el denominado paraformaldehído, que puede obtenerse comercialmente y de manera económica, puede utilizarse directamente como compuesto iniciador, sin que a este respecto sean necesarias etapas de preparación adicionales.

Por tanto, en una forma de realización ventajosa de la invención se utiliza paraformaldehído como compuesto iniciador. En particular, a través del peso molecular y la funcionalidad de grupos terminales del compuesto iniciador de formaldehído polimérico pueden incorporarse al producto bloques de polioximetileno con un peso molar y una funcionalidad definidos.

A este respecto, ventajosamente en el procedimiento según la invención puede controlarse la longitud del bloque de polioximetileno de manera sencilla a través del peso molecular del compuesto iniciador de formaldehído utilizado. A este respecto, preferentemente se utilizan compuestos iniciadores de formaldehído lineales de fórmula general HO-(CH₂O)_n-H, representando n un número entero ≥ 2, siendo preferentemente n = 2 a 1000, siendo de manera especialmente preferente n = 2 a 400 y siendo de manera muy especialmente preferente n = 8 a 100, con dos grupos hidroxilo terminales. En particular, como compuesto iniciador también pueden utilizarse mezclas de compuestos de formaldehído poliméricos de fórmula HO-(CH₂O)_n-H con en cada caso diferentes valores para n. En una forma de realización ventajosa, las mezclas utilizadas de compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos de fórmula HO-(CH₂O)_n-H contienen al menos el 1% en peso, preferentemente al menos el 5% en peso y de manera especialmente preferente al menos el 10% en peso de compuestos de formaldehído poliméricos siendo n ≥ 20.

A través del procedimiento según la invención pueden obtenerse en particular copolímeros de bloques de polioximetileno, que presenta una estructura de bloques A-B-A que comprende un bloque de polioximetileno interno (B) y bloques oligoméricos externos (A). Según la invención es igualmente posible que se utilicen compuestos iniciadores de formaldehído con una funcionalidad de grupos terminales hidroxi F > 2, con lo que en consecuencia pueden representarse estructuras de bloques homólogas B(-A)_y, con un número y > 2 de bloques oligoméricos externos (A), que resultan correspondientemente de la funcionalidad del compuesto iniciador de formaldehído utilizado. Igualmente es básicamente posible que se utilicen compuestos iniciadores de formaldehído con una funcionalidad F < 2, estos pueden ser por ejemplo también compuestos iniciadores de formaldehído lineales con F = 1, que están sustituidos en un extremo de cadena con un grupo protector o con otros restos químicos.

Un bloque de polioximetileno en el sentido de la invención designa una unidad estructural polimérica -(CH₂-O-)_x representando x un número entero ≥ 2, que contiene al menos un grupo CH₂ unidos a dos átomos de oxígeno, que están unidos a través de al menos uno de los átomos de oxígeno con grupos metíleno adicionales u otras estructuras poliméricas. Preferentemente, los bloques de polioximetileno -(CH₂-O-)_x contienen en promedio de x ≥ 2 a x ≤ 1000, más preferentemente en promedio de x ≥ 2 a x ≤ 400 y de manera especialmente preferente en promedio de x ≥ 8 a x ≤ 100 unidades de oximetileno. En el sentido de la invención, por un bloque de polioximetileno también se entienden aquellos bloques, que contienen proporciones menores de unidades monoméricas y/u oligoméricas adicionales, en general menos del 25% en moles con respecto a la cantidad total de las unidades monoméricas contenidas en el bloque.

Preferentemente, los bloques oligoméricos externos (A) representan bloques de polioxialquíleno o de carbonato de polioxialquíleno, entendiéndose por bloques de polioxialquíleno o de carbonato de polioxialquíleno en el sentido de la invención también aquellos bloques, en los que se polimerizan proporciones (reducidas) de comonomerios adicionales, en general menos del 50% en moles, preferentemente menos del 25% en moles, con respecto a la cantidad total de todas las unidades de repetición presentes en el bloque oligomérico.

Un bloque de carbonato de polioxialquíleno en el sentido de la invención designa una unidad estructural polimérica -O[(C₂R¹R²R³R⁴O)_x(CO₂)(C₂R¹R²R³R⁴O)_y]z-, siendo x ≥ 1, y ≥ 0 y z ≥ 1, siendo R¹, R², R³ y R⁴ independientemente entre sí hidrógeno, un resto alquilo o arilo que contiene un heteroátomo dado el caso adicional tal como nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre o fósforo y pueden diferenciarse en diferentes unidades de repetición. El término "alquilo" comprende en general en el contexto de toda la invención sustituyentes del grupo n-alquilo tal como metilo, etilo o propilo, alquilo ramificado y/o cicloalquilo. El término "arilo" comprende en general en el contexto de toda la invención sustituyentes del grupo sustituyentes carbo o heteroarilo mononucleares tales como fenilo y/o sustituyentes carbo o heteroarilo polinucleares, que dado el caso pueden estar sustituidos con grupos alquilo adicionales y/o heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre o fósforo. Los restos R¹, R², R³ y/o R⁴ pueden estar enlazados entre sí dentro de una unidad de repetición, de tal manera que forman estructuras cíclicas, tal como por ejemplo un resto cicloalquilo, que está incorporado en la cadena polimérica a través de dos átomos de carbono adyacentes.

Mediante el procedimiento según la invención partiendo de compuestos iniciadores de formaldehído, que están presentes como mezcla de diferentes longitudes de cadena polimérica, tal como por ejemplo paraformaldehído, pueden obtenerse copolímeros de polioximetileno con un contenido reducido de subproductos y productos de descomposición y una distribución de peso molecular estrecha. Sin querer restringirse a una determinada teoría, puede asumirse que durante la etapa de activación del catalizador DMC tiene lugar igualmente un acondicionamiento del compuesto iniciador de formaldehído, impidiéndose una formación de subproductos y productos de descomposición (tales como formiatos, derivados de metoxi, formaldehído monomérico), así como la desfragmentación del formaldehído polimérico para dar longitudes de cadena más cortas y consiguiéndose al mismo tiempo una actividad y selectividad suficientes del catalizador. A este respecto, el compuesto iniciador de

formaldehído, que está presente en forma de semiacetal térmica y químicamente lábil y en la mayoría de los casos insoluble se transforma mediante la reacción con el óxido de alquieno en una forma térmica y químicamente estable. Sorprendentemente, la etapa de la activación del catalizador DMC puede combinarse con el acondicionamiento del iniciador de formaldehído polimérico y realizarse de manera especialmente ventajosa a temperaturas inesperadamente suaves. Esto no era de esperar, dado que los catalizadores DMC requieren normalmente temperaturas claramente mayores, por ejemplo de 130 °C, para la activación. El acondicionamiento del compuesto iniciador de formaldehído en presencia del catalizador DMC posibilita que el iniciador en la etapa de polimerización siguiente también pueda hacerse reaccionar a temperaturas de reacción mayores con óxidos de alquieno y los comonómeros dado el caso adicionales, sin que se produzca entonces una desfragmentación adicional y/o la formación de subproductos y productos de descomposición. Una ventaja adicional es que el compuesto iniciador de formaldehído acondicionado en la mayoría de los casos presenta tras el acondicionamiento una solubilidad esencialmente mayor, de modo que solo se requieren cantidades reducidas o ningún disolvente y/o agente de suspensión adicional.

Además, mediante el procedimiento según la invención puede garantizarse que esté presente un sistema de catalizadores DMC activo para la polimerización y que una polimerización que avanza siempre con adición continua de los comonómeros garantice un procedimiento seguro así como una alta calidad de producto.

Según la invención, la activación del catalizador DMC tiene lugar por tanto en presencia del compuesto iniciador de formaldehído polimérico. A este respecto, el compuesto iniciador y el catalizador DMC pueden estar suspendidos dado el caso en un agente de suspensión. Igualmente es también posible utilizar un compuesto iniciador líquido adicional ("coiniciador") en la mezcla, estando suspendidos el catalizador DMC y el compuesto iniciador de formaldehído polimérico en el mismo.

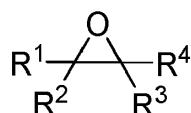
La activación del catalizador DMC tiene lugar según la invención a una temperatura de activación T_{act} en el intervalo de desde 20 hasta 120 °C, preferentemente a de 30 a 120 °C, de manera especialmente preferente a de 40 a 100 °C y de manera muy especialmente preferente a de 60 a 100 °C.

Por "activación" del catalizador DMC debe entenderse una etapa, en la que se añade una cantidad parcial de óxido de alquieno a la temperatura de activación específica a la suspensión de catalizadores DMC y entonces se interrumpe la adición del óxido de alquieno, pudiendo observarse debido a una reacción química exotérmica siguiente un desarrollo de calor, que puede conducir a un pico de temperatura ("punto caliente"), así como debido a la conversión de óxido de alquieno una caída de presión en el reactor.

Los catalizadores DMC adecuados para el procedimiento según la invención para su uso en la homopolimerización de óxidos de alquieno se conocen en principio por el estado de la técnica (véanse por ejemplo los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Los catalizadores DMC, que se describen por ejemplo en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, presentan una actividad muy alta en la polimerización de óxidos de alquieno y dado el caso la copolimerización de óxidos de alquieno con comonómeros adecuados y posibilitan la producción de copolímeros de polioximetileno a concentraciones de catalizador muy reducidas, de modo que en general ya no es necesaria una separación del catalizador del producto terminado. Un ejemplo típico son los catalizadores DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que además de un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol) contienen además un poliéter con un peso molecular promedio en número mayor de 500 g/mol.

La concentración de catalizador DMC utilizado asciende a de 10 a 10000 ppm, de manera especialmente preferente de 20 a 5000 ppm y lo más preferentemente de 50 a 2000 ppm, con respecto a la masa del copolímero de bloques de polioximetileno que debe producirse. Según el perfil de requisitos de la aplicación posterior, el catalizador DMC puede dejarse en el producto o separarse (parcialmente). La separación (parcial) del catalizador DMC puede tener lugar, por ejemplo, mediante el tratamiento con adsorbentes y/o filtración. Procedimientos para la separación de catalizadores DMC se describen por ejemplo en los documentos US-A-4,987,271, DE-A-3132258, EP-A-0 406 440, US-A-5.391.722, US-A-5.099.075, US-A-4.721.818, US-A-4.877.906 y EP-A-0 385 619.

Como epóxido (óxido de alquieno) para la producción de los copolímeros de bloques de polioximetileno se utilizan compuestos de fórmula general (I):



50

(I)

representando R^1 , R^2 , R^3 y R^4 independientemente entre sí hidrógeno o un resto alquilo o arilo que contiene heteroátomos dado el caso adicionales tales como nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre o fósforo y dado el caso pueden

estar enlazados entre sí de tal manera que configuran estructuras cílicas, tal como por ejemplo un óxido de cicloalquieno.

En el marco del procedimiento según la invención pueden utilizarse básicamente aquellos óxidos de alquieno, que son adecuados para la polimerización en presencia de un catalizador DMC. Si se usan diferentes óxidos de alquieno, entonces estos pueden dosificarse o bien como mezcla o bien sucesivamente. En la última manera de dosificación, las cadenas de poliéter del copolímero de bloques de polioximetileno-polioxialquieno obtenida de esta manera pueden presentar a su vez igualmente una estructura de bloques.

En general, para el procedimiento según la invención pueden utilizarse óxidos de alquieno (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquieno con 2-24 átomos de carbono se trata por ejemplo e uno o varios compuestos seleccionados del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-ethyl-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-decenio, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono- o poliepoxidadas como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol y derivados del glicidol, tal como por ejemplo metilglicidil éter, etilglicidil éter, 2-ethylhexilglicidil éter, alilglicidil éter, metacrilato de glicidilo así como alcoxisilanos epóxido-funcionales, tales como por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente, el epóxido de fórmula general (I) es un epóxido terminal, representando R¹, R² y R³ hidrógeno, y pudiendo ser R⁴ hidrógeno, un resto alquilo o arilo que contiene dado el caso heteroátomos adicionales tales como nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre o fósforo y puede diferenciarse en diferentes unidades de repetición. Preferentemente, como óxidos de alquieno se utilizan óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Preferentemente, el procedimiento según la invención se realiza de tal manera que a la activación del catalizador y el acondicionamiento del compuesto iniciador de formaldehído polimérico en la etapa (β) le sigue una etapa de polimerización (γ) con la dosificación de uno o varios óxidos de alquieno. Sin embargo, básicamente, el procedimiento también puede terminar tras la etapa (β), de modo que el compuesto iniciador de formaldehído polimérico acondicionado representa entonces el producto final del procedimiento. Este presenta en general debido al acondicionamiento según la invención una alta estabilidad y puede utilizarse de manera análoga al copolímero de bloques de polioximetileno obtenido de la etapa (γ), cuando se deseé, como unidad estructura OH-funcional para diversas reacciones posteriores.

En una forma de realización adicional del procedimiento según la invención, la polimerización de los óxidos de alquieno tiene lugar en presencia de un comonómero adicional. Como comonómeros adicionales pueden utilizarse por ejemplo todos los compuestos cílicos que contienen oxígeno, en particular éteres cílicos, como por ejemplo oxetano, THF, dioxano o acetales cílicos como por ejemplo 1,3-dioxolano o 1,3-dioxepano, ésteres cílicos como por ejemplo γ-butyrolactona, γ-valerolactona, ε-caprolactona, o anhídridos de ácido cílicos como por ejemplo anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido glutárico o anhídrido del ácido ftálico así como dióxido de carbono. Preferentemente, como comonómero se utiliza dióxido de carbono.

La dosificación de comonómeros adicionales puede tener lugar en sustancia pura, en disolución o como mezcla con uno o varios óxidos de alquieno. La dosificación de comonómeros adicionales puede tener lugar igualmente en paralelo a la dosificación o a continuación de la dosificación de los óxidos de alquieno.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, además de la adición del o de los óxidos de alquieno al compuesto iniciador de formaldehído polimérico también tiene lugar la adición de dióxido de carbono (CO₂) como comonómero adicional. A través de esto pueden producirse copolímeros de polioximetileno-carbonato de polioxialquieno. Estos presentan en comparación con los productos existentes (por ejemplo polieterpolioles en el campo de los poliuretanos o (co)polímeros de polioximetileno en el sector del POM) adicionalmente CO₂ como comonómero económico y respetuoso con el medio ambiente. Dado que el CO₂ entre otros es un producto de desecho de la obtención de energía a partir de materias primas fósiles y en este caso se suministra a una nueva valorización química, mediante la incorporación del CO₂ a las estructuras poliméricas se obtienen, además de ventajas económicas, también ventajas ecológicas (equilibrio de CO₂ favorable de los polímeros de producto, etc.).

Los copolímeros de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquieno en el sentido de la invención designan compuestos poliméricos, que contienen al menos un bloque de polioximetileno así como al menos un bloque de carbonato de polioxialquieno. Los copolímeros de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquieno son especialmente interesantes como sustancias utilizadas en el campo de los poliuretanos, así como para aplicaciones en el sector del polioximetileno (POM). Mediante la variación del contenido en CO₂ pueden adaptarse las propiedades físicas a la respectiva aplicación, con lo que pueden abrirse nuevos campos de aplicación para estos

copolímeros de bloques. En particular, a través del procedimiento según la invención pueden proporcionarse copolímeros de polioximetileno-carbonato de polioxialquíleno, consiguiéndose un alto contenido de CO₂ incorporado, presentando los productos una polidispersidad comparativamente reducida y conteniendo muy pocos subproductos y productos de descomposición del formaldehído polimérico.

- 5 La solicitud de patente europea EP13171772.0 da a conocer un procedimiento para la producción de copolímeros de bloques de carbonato de polioxialquíleno-polioximetileno, haciendo reaccionar carbonatos de polioxialquíleno con átomos de H con actividad Zerewitinoff como compuestos iniciadores con polimerización de formaldehído monomérico gaseoso. Sin embargo, a través de este procedimiento no pueden construirse copolímeros de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquíleno con bloques de polioximetileno internos y los productos obtenidos 10 partir de la polimerización con formaldehído monomérico tiene que hacerse reaccionar en una etapa adicional con epóxidos, ésteres de ácido carboxílico o ácido carbónico cíclicos, para obtener productos estables con funcionalidades terminales.

A continuación se describen detalladamente varias variantes para la realización del procedimiento según la invención para la producción de copolímeros de bloques de polioximetileno mediante la adición de óxidos de alquileno y dado el caso comonómeros adicionales a compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos. La representación es únicamente a modo de ejemplo y no debe entenderse como que limita la presente invención.

Por ejemplo, el procedimiento según la invención está caracterizado porque en la primera etapa (i)

- 20 (α) se dispone previamente un agente de suspensión o un compuesto iniciador de formaldehído polimérico y dado el caso se eliminan agua y/u otros compuestos muy volátiles mediante temperatura aumentada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador DMC al compuesto iniciador de formaldehído polimérico o al agente de suspensión antes o después del secado,

25 (β) para la activación del catalizador DMC en presencia del compuesto iniciador de formaldehído polimérico se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileno utilizada durante la activación y polimerización) de uno o varios óxidos de alquileno de la mezcla resultante de la etapa (α), pudiendo tener lugar esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileno dado el caso en presencia de comonómeros adicionales, tal como en particular CO₂, y esperándose entonces el pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la reacción química exotérmica siguiente y/o una caída de presión en el reactor en cada caso, y pudiendo tener lugar la etapa (β) para la activación también varias veces, y en la segunda etapa (ii)

- 30 (γ) uno o varios óxidos de alquileno y dado el caso comonómeros adicionales, en particular dióxido de carbono, se añaden a la mezcla resultante de la etapa (β), pudiendo ser los óxidos de alquileno utilizados en la etapa (γ) iguales o diferentes de los óxidos de alquileno utilizados en la etapa (β) ("polimerización"),

añadiéndose al menos en una de las etapas (α) y (β) al menos un compuesto iniciador de formaldehído polimérico.

35 A este respecto, el compuesto iniciador de formaldehído polimérico puede disponerse previamente de manera conjunta con el catalizador DMC y el agente de suspensión en la etapa (α), o preferentemente añadirse tras el secado, como muy tarde en la etapa (β).

40 Los agentes de suspensión dado el caso utilizados no contienen en general ningún grupo H-funcional. Como agentes de suspensión son adecuados todos los disolventes apróticos polares, apróticos polares débiles y apróticos apolares, que en cada caso no contienen ningún grupo H-funcional. Como agente de suspensión también puede utilizarse una mezcla de dos o más de estos agentes de suspensión. A modo de ejemplo, en este punto se mencionan los siguientes agentes de suspensión apróticos polares: 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (en lo sucesivo también denominado carbonato de propileno cíclico o CPC), 1,3-dioxolan-2-ona (en lo sucesivo también denominada carbonato de etileno cíclico o cEC), acetona, metiletilectona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona. Al grupo de los agentes de suspensión apróticos apolares y 45 ligeramente polares pertenecen por ejemplo los éteres, como por ejemplo dioxano, dietil éter, metil-terc-butil éter y tetrahidrofurano, los ésteres, como por ejemplo éster étilico del ácido acético y éster butílico del ácido acético, hidrocarburos, como por ejemplo pentano, n-hexano, benceno y derivados de benceno alquilados (por ejemplo tolueno, xileno, etilbenceno) e hidrocarburos clorados, como por ejemplo, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetracloruro de carbono. Preferentemente, como agente de suspensión se utilizan 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolano-2-ona, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno y diclorobenceno así como mezclas de dos o más de estos agentes de suspensión, se prefieren especialmente 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolano-2-ona y tolueno o una mezcla de 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolano-2-ona y/o tolueno. Igualmente también es posible utilizar como agente de suspensión un compuesto iniciador adicional, que en las condiciones de reacción 50 esté presente en forma líquida, en la mezcla con el compuesto iniciador de formaldehído polimérico.

- 55 Con respecto a la etapa (α): (secado)

La adición de los componentes individuales en la etapa (α) puede tener lugar al mismo tiempo o sucesivamente en cualquier secuencia.

Preferentemente, en la etapa (α) se dispone previamente un agente de suspensión, que no contiene ningún grupo H-funcional, en el reactor. A continuación se añade la cantidad necesaria para la polimerización de catalizador DMC, que preferentemente no está activado, al reactor. A este respecto, la sucesión de la adición no es decisiva. También puede también llenarse en primer el catalizador DMC y a continuación el agente de suspensión en el reactor.

- 5 Alternativamente, también puede suspenderse en primer lugar el catalizador DMC en el agente de suspensión y a continuación llenarse la suspensión en el reactor. Mediante el agente de suspensión se pone a disposición una superficie de intercambio de calor suficiente con la pared de reactor o elementos de enfriamiento incorporados al reactor, de modo que el calor de reacción liberado puede evadirse muy bien. Además, el agente de suspensión en este caso puede mantenerse por debajo de la temperatura de descomposición de la mezcla de reacción.
- 10 Alternativamente, también en la etapa (α) pueden disponerse previamente un agente de suspensión, que no contiene ningún grupo H-funcional, y adicionalmente una cantidad parcial del compuesto iniciador de formaldehído polimérico así como dado el caso catalizador DMC en el reactor, o también pueden disponerse previamente en la etapa (α) una cantidad parcial del compuesto iniciador de formaldehído polimérico así como dado el caso catalizador DMC en el reactor. Además, también en la etapa (α) también pueden disponerse la cantidad total del compuesto iniciador de formaldehído polimérico así como dado el caso catalizador DMC en el reactor.

A este respecto, el compuesto iniciador de formaldehído polimérico puede básicamente disponerse previamente como mezcla con compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos adicionales u otros compuestos iniciadores H-funcionales.

- 20 El procedimiento puede realizarse de tal manera que en la etapa (α) se dispongan previamente un agente de suspensión, el compuesto iniciador de formaldehído polimérico y el catalizador DMC y dado el caso se eliminan agua y/u otros compuestos muy volátiles mediante temperatura aumentada y/o presión reducida ("secado") o en una forma de realización alternativa la etapa (α) se realiza de tal manera que en una etapa (α1) se disponen previamente un agente de suspensión y el catalizador DMC y dado el caso se eliminan agua y/u otros compuestos muy volátiles mediante temperatura aumentada y/o presión reducida ("secado") y en una etapa siguiente (α2) se añade a la mezcla de la etapa (α1) el compuesto iniciador de formaldehído. La adición del compuesto iniciador de formaldehído polimérico puede tener lugar tras el enfriamiento de la mezcla de reacción de la etapa (α1), en particular a temperatura ambiente, o la mezcla de reacción puede llevarse ya a la temperatura que predomina en la etapa siguiente (β) y tener lugar la adición a esta temperatura. La adición del compuesto iniciador de formaldehído tiene lugar en general en condiciones inertes.
- 25
- 30

El catalizador DMC se utiliza preferentemente en una cantidad, de modo que el contenido en catalizador DMC en el producto de reacción resultante asciende a de 10 a 10000 ppm, de manera especialmente preferente de 20 a 5000 ppm y lo más preferentemente de 50 a 2000 ppm.

- 35 En una forma de realización preferida, en la mezcla resultante de agente de suspensión y catalizador DMC y/o del compuesto iniciador de formaldehído polimérico a una temperatura de desde 90 hasta 150 °C, de manera especialmente preferente desde 100 a 140 °C se introduce gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo se aplica una presión reducida (absoluta) de desde 10 mbar hasta 800 mbar, de manera especialmente preferente desde 50 mbar hasta 200 mbar.

- 40 En una forma de realización preferida alternativa, la mezcla resultante de catalizador DMC con agente de suspensión y/o el compuesto iniciador de formaldehído polimérico a una temperatura de desde 90 hasta 150 °C, de manera especialmente preferente desde 100 hasta 140 °C se solicita al menos una vez, preferentemente tres veces con de 1 bar a 100 bar (absolutos), de manera especialmente preferente de 3 bar a 50 bar (absolutos) de un gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno), de una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y en cada caso a continuación se reduce la presión excesiva hasta aproximadamente de 1 bar a 20 bar (absolutos).

- 45 El catalizador DMC puede añadirse por ejemplo en forma sólida o como suspensión en uno o varios agentes(s) de suspensión o – en el caso de que el compuesto iniciador de formaldehído polimérico se encuentra en estado agregado líquido – como suspensión en un compuesto iniciador de formaldehído polimérico.

Con respecto a la etapa (β): (activación)

- 50 La etapa (β) sirve para la activación del catalizador DMC. Esta etapa puede realizarse dado el caso bajo atmósfera de gas inerte, bajo una atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o bajo una atmósfera de dióxido de carbono. Como activación en el sentido de esta invención se designa una etapa, en la que se añade una cantidad parcial de óxido de alquileno a temperaturas de desde 20 hasta 120 °C ("temperatura de activación") a la suspensión de catalizadores DMC y entonces se interrumpe la adición del óxido de alquileno, pudiendo observarse debido a una reacción química exotérmica siguiente un desarrollo de calor, que puede conducir a un pico de temperatura ("punto caliente"), así como debido a la conversión de óxido de alquileno y dado el caso CO₂ una caída de presión en el reactor.
- 55

En una forma de realización preferida, la cantidad utilizada en la activación en la etapa (β) de uno o varios óxidos de alquileno asciende a de 2 a 100 equivalentes de cantidad de sustancia, preferentemente de 4 a 50 equivalentes de

cantidad de sustancia, de manera especialmente preferente de 4,5 a 25 equivalentes de cantidad de sustancia con respecto a la cantidad de sustancia utilizada de compuesto iniciador de formaldehído polimérico, tomándose como base el peso molecular promedio en número (M_n) del compuesto iniciador de formaldehído o de las mezclas utilizadas. El óxido de alquíleno puede añadirse en una etapa o gradualmente en varias cantidades parciales.

- 5 Preferentemente, tras la adición de una cantidad parcial de óxido de alquíleno se interrumpe la adición del óxido de alquíleno hasta la aparición del desarrollo de calor y solo entonces se añade la siguiente cantidad parcial de óxido de alquíleno.

Para el procedimiento según la invención se ha mostrado además que la activación (etapa (β)) en presencia del compuesto iniciador de formaldehído polimérico para la producción de los copolímeros de bloques de polioximetileno se realiza ventajosamente a una temperatura de activación T_{act} de desde 20 hasta 120 °C, preferentemente a de 30 a 120 °C, de manera especialmente preferente a de 40 a 100 °C y de manera muy especialmente preferente a de 60 a 100 °C. El desarrollo de calor mediante la reacción química durante la activación del catalizador DMC según la invención preferentemente no conduce a una superación de una temperatura de 120 °C en el recipiente de reacción. Por debajo de 20 °C la reacción solo transcurre muy lentamente y una activación del catalizador DMC dura desmesuradamente mucho o no tiene lugar dado el caso en la medida deseada. A temperaturas de 130 °C y más aumenta enormemente la cantidad de subproductos/productos de descomposición no deseados de compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos. Se observa por ejemplo la formación de formiato y trazas de metoxi. Se ha mostrado además como ventaja de esta forma de realización, que a través de una adaptación exacta de los parámetros en este intervalo igualmente puede influirse en las propiedades del copolímero de bloques de polioximetileno obtenido, en particular la longitud del bloque de polioximetileno.

La etapa de procedimiento de la activación es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de óxido de alquíleno, dado el caso en presencia de CO₂, a la mezcla de reacción que comprende un agente de suspensión, catalizador DMC y el compuesto iniciador de formaldehído, hasta la aparición del desarrollo de calor (exotermia). Dado el caso puede añadirse la cantidad parcial del óxido de alquíleno en varias etapas individuales, dado el caso en presencia de CO₂, a la mezcla de reacción y entonces en cada caso interrumpirse la adición del óxido de alquíleno. En este caso, la etapa de procedimiento de la activación comprende el periodo de tiempo desde la adición de la primera cantidad parcial de óxido de alquíleno, dado el caso en presencia de CO₂, a la mezcla de reacción hasta la aparición del desarrollo de calor tras la adición de la última cantidad parcial de óxido de alquíleno. En general, aguas arriba de la etapa de activación puede haber una etapa para secar el catalizador DMC y dado el caso el compuesto iniciador de formaldehído polimérico a temperatura elevada y/o presión reducida, dado el caso haciendo pasar un gas inerte a través de la mezcla de reacción, no forma esta etapa de secado parte de la etapa de activación en el sentido de la presente invención.

La dosificación de uno o varios óxidos de alquíleno (y dado el caso de los comonómeros adicionales, en particular dióxido de carbono) puede tener lugar en principio de diferente manera. El inicio de la dosificación puede tener lugar a partir de la subpresión o a una presión previa seleccionada previamente. La presión previa se ajusta preferentemente mediante la introducción de un gas inerte (tal como por ejemplo nitrógeno o argón) o de dióxido de carbono, ascendiendo la presión (absoluta) a de 5 mbar a 100 bar, preferentemente de 10 mbar a 50 bar y preferentemente de 20 mbar a 50 bar.

Una forma de realización alternativa es también una activación en dos fases (etapa β),

- 40 (β-I) teniendo lugar en una primera fase de activación la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquíleno bajo atmósfera de gas inerte y
 (β-II) teniendo lugar en una segunda fase de activación la adición de una segunda cantidad parcial de óxido de alquíleno bajo atmósfera de dióxido de carbono,

pudiendo añadirse el compuesto iniciador de formaldehído polimérico antes y después de la etapa parcial (β-I).

45 Con respecto a la etapa (γ): (polimerización)

La dosificación de uno o varios óxidos de alquíleno puede tener lugar simultanea o secuencialmente a través de en cada caso dosificaciones (adiciones) independientes o a través de una o varias dosificaciones. Si se utilizan varios óxidos de alquíleno para la síntesis de los copolímeros de bloques de polioximetileno, entonces los óxidos de alquíleno pueden dosificarse individualmente o como mezcla.

- 50 Para el procedimiento según la invención se ha mostrado que la polimerización para la producción del bloque de poliéster en los copolímeros de bloques de polioximetileno-polioxialquíleno (etapa (γ)) se realiza ventajosamente a de 50 a 150 °C, preferentemente a de 60 a 145 °C, de manera especialmente preferente a de 70 a 140 °C y de manera muy especialmente preferente a de 90 a 130 °C. Si se ajustan temperaturas por debajo de 50 °C, la reacción transcurre desmesuradamente lenta. A temperaturas por encima de 150 °C aumenta enormemente la cantidad de subproductos no deseados.

En una forma de realización adicional del procedimiento según la invención, la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un comonómero. La dosificación de los comonómeros adicionales puede tener lugar en

- sustancia pura, en disolución o si no en cualquier forma implementable técnicamente. La dosificación de uno varios óxidos de alquíleno y de los comonómeros puede tener lugar simultanea o secuencialmente, pudiendo añadirse toda la cantidad de comonómero de una vez o de manera dosificada a lo largo del tiempo de reacción. En una forma de realización preferida de la invención se dosifica dióxido de carbono como comonómero. La dosificación de uno o
- 5 varios óxidos de alquíleno tiene lugar simultanea o secuencialmente a la dosificación de dióxido de carbono. A través del tipo de dosificación de los óxidos de alquíleno y de los comonómeros, preferentemente dióxido de carbono, es posible sintetizar copolímeros de bloques de polioximetileno con bloques de poliéter y/o de carbonato de polioxialquíleno estadísticos, alternantes, a modo de bloques o a modo de gradiente.
- 10 En la producción de los copolímeros de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquíleno con copolimerización de CO₂ como comonómero se utiliza preferentemente un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad esperada o estimada de dióxido de carbono incorporado en el bloque de carbonato de polioxialquíleno, dado que condicionado por la inercia de reacción de dióxido de carbono resulta ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede fijarse a través de la presión total a las respectivas condiciones de reacción. Como presión total (absoluta) se demostrado ser ventajoso el intervalo de
- 15 desde 0,01 hasta 120 bar, preferentemente de 0,1 a 110 bar, de manera especialmente preferente desde 1 hasta 100 bar para la copolimerización para la producción del bloque de carbonato de polioxialquíleno. Para el procedimiento según la invención se ha mostrado además que la copolimerización para la producción del bloque de carbonato de polioxialquíleno se realiza ventajosamente a de 50 a 150 °C, preferentemente a de 60 a 145 °C, de manera especialmente preferente a de 70 a 140 °C y de manera muy especialmente preferente a de 90 a 130 °C. Si se ajustan temperaturas por debajo de 50 °C, la reacción transcurre desmesuradamente lenta. A temperaturas por encima de 150 °C aumenta enormemente la cantidad de subproductos no deseados. Además debe tenerse en cuenta que el CO₂ con la elección de la presión y la temperatura pase del estado gaseoso en la medida de lo posible al estado líquido y/o líquido supercrítico. Sin embargo, el CO₂ también puede añadirse como sólido al reactor y entonces pasar en las condiciones de reacción seleccionadas al estado líquido y/o líquido supercrítico.
- 20 25 El dióxido de carbono puede utilizarse en estado gaseoso, sólido, líquido o supercrítico, preferentemente en el estado gaseoso o sólido, de manera especialmente preferente en el estado gaseoso. En el caso de utilizar dióxido de carbono en estado gaseoso se selecciona una presión parcial de dióxido de carbono de desde 1 hasta 73,8 bar, preferentemente desde 1 hasta 60 bar, de manera especialmente preferente desde 5 hasta 50 bar. La combinación de presión y temperatura se selecciona en el caso de usar dióxido de carbono gaseoso de tal manera que el dióxido de carbono se encuentre en el estado gaseoso como sustancia pura en las condiciones de reacción seleccionadas. Las condiciones correspondientes pueden derivarse mediante el diagrama de fases. Tras la introducción de dióxido de carbono gaseoso en el reactor, este se disuelve parcial o completamente en la mezcla de reacción.
- 30 35 40 Las tres etapas (α), (β) y (γ) pueden realizarse en el mismo reactor o en cada caso por separado en diferentes reactores. Tipos de reactor especialmente preferidos para el procedimiento según la invención son cubeta con agitación, reactor tubular y reactor de paletas. Además, también pueden utilizarse extrusoras, amasadores, etc. como reactores preferidos para el procedimiento según la invención. Si las etapas de reacción α, β y γ se realizan en diferentes reactores, para cada etapa puede usarse en tipo de reactor diferente. En el caso de un control de reacción completamente continuo preferentemente deben separarse espacialmente entre sí las etapas individuales o las etapas (α) y (β) de (γ), de modo que sea posible un control de temperatura separado así como un suministro de gas adecuado y la aplicación de subpresión, la adición de formaldehído polimérico y la dosificación de monómeros en las etapas individuales según la invención.
- 45 Debido a su estabilidad térmica y química pueden procesarse los copolímeros de bloques de polioximetileno según la invención, o las mezclas de producto obtenidas del procedimiento en particular de manera destilativa. A este respecto se utilizan preferentemente evaporadores de capa fina, evaporador por extrusión y columnas de separación así como combinaciones de los mismos para separar disolventes o agentes de suspensión, componentes volátiles y monómeros sin reacción y/u oligómeros. Sin embargo, en este caso también son adecuados en principio todos los demás aparatos para el procesamiento destilativo térmico. Este tipo de procesamiento puede tener lugar de manera continua o discontinua así como en paralelo o a continuación de la reacción.
- 50 Un objetivo adicional de la presente invención son copolímeros de bloques de polioximetileno, que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención.
- 55 El peso molecular de los copolímeros de bloques de polioximetileno según la invención se obtiene en particular de manera aditiva a partir del peso molecular del compuesto iniciador de formaldehído polimérico y los bloques polimerizados. En una forma de realización, los copolímeros de bloques de polioximetileno presentan un peso molecular promedio en número de ≤ 15000 g/mol, preferentemente ≤ 9500 g/mol, de manera especialmente preferente ≤ 6000 g/mol, de manera muy especialmente preferente ≤ 5000 g/mol, en particular desde 200 g/mol hasta 9500 g/mol, preferentemente desde 500 g/mol hasta 5000 g/mol. El peso molecular promedio en número puede determinarse por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a por ejemplo patrones de poliestireno y/o a través de índices de hidroxilo (OH#) determinados experimentalmente.
- 60 Los copolímeros de bloques de polioximetileno que pueden obtenerse a través del procedimiento según la invención presentan una estructura de bloques que comprende un bloque de polioximetileno interno (B), que comprende al

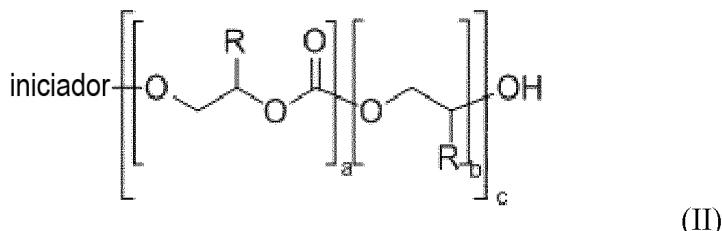
menos dos y como máximo 1000 unidades de oximetileno, preferentemente al menos 2 y como máximo 400 unidades de oximetileno, de manera especialmente preferente desde 8 hasta 200, y de manera muy especialmente preferente al menos 8 y como máximo 100 unidades de oximetileno, así como al menos un bloque oligomérico externo (A), que comprende preferentemente una proporción de al menos el 25% en moles, de manera especial preferente al menos el 50% en moles de unidades de polioxialquileno, con respecto a la cantidad total de todas las unidades oligoméricas en este bloque. El número de bloques oligoméricos externos (A) resulta correspondientemente de la funcionalidad del compuesto iniciador de formaldehído utilizado. Preferentemente, el copolímero de bloques de polioximetileno-polioxialquileno consiste exclusivamente en los bloques A y B. En una forma de realización ventajosa, el bloque oligomérico externo es un bloque de polioxialquileno, de manera especial preferente un bloque de carbonato de polioxialquileno.

Los copolímeros de bloques de polioximetileno según la invención presentan preferentemente grupos hidroxi terminales y tienen preferentemente una funcionalidad $F \geq 2$ (número de grupos hidroxi por molécula).

En una forma de realización adicional de los copolímeros de bloques de polioximetileno, estos tienen una distribución de peso molecular monomodal y un índice de polidispersidad (PDI) de $\leq 2,5$, preferentemente $\leq 2,2$.

Los copolímeros de bloques de polioximetileno que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención contienen preferentemente menos del 2% en peso, en particular menos del 1% en peso con respecto a la masa total del copolímero de bloques de polioximetileno obtenido, formiato y/o impurezas metoxi.

Es igualmente objeto de la invención un copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquileno que comprende un bloque de polioximetileno interno ("iniciador") así como al menos un bloque de carbonato de polioxialquileno externo de fórmula (II)



representando R un resto orgánico tal como alquilo, alquilarilo, arilalquilo o arilo, que puede contener en cada caso también heteroátomos tales como por ejemplo O, S, Si, etc.,

y representando a, b, y c un número entero y pudiendo diferenciarse R en diferentes unidades de repetición, y representando la unidad estructural "iniciador" un bloque de polioximetileno que se deriva del compuesto iniciador de formaldehído polimérico, y debiendo entenderse el producto mostrado en este caso en el esquema (II) para el copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquileno únicamente de tal manera que pueden encontrarse en principio bloques con la estructura mostrada en el copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquileno obtenido, pero pudiendo variar la sucesión, el número y la longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del "iniciador" y no están limitado al copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquileno mostrado en el esquema (II).

Los copolímeros de bloques de polioximetileno que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención presentan en general una cantidad reducida de subproductos y productos de descomposición, tales como formiato, trazas de metoxi, formaldehído monomérico y oligomérico, monómeros residuales y pueden procesarse sin problemas, en particular mediante la reacción con di-, tri y/o polisiocianatos para dar poliuretanos, prepoliúretanos de poliuretano funcionalizados con isocianato o polisiocianuratos, en particular termoplásticos de poliuretano, recubrimientos, fibras, elastómeros, adhesivos de poliuretano, así como en particular también espumas de poliuretano inclusive espumas blandas (tales como por ejemplo espumas de bloque blandas de poliuretano y espumas de molde blandas de poliuretano) y duras. Para aplicaciones de poliuretano se utilizan preferentemente copolímeros de bloques de polioximetileno, que presentan una funcionalidad de al menos 2. Por lo demás, los copolímeros de bloques de polioximetileno que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención pueden usarse en aplicaciones tales como formulaciones de agentes de lavado y de limpieza, adhesivos, pinturas, barnices, fluidos funcionales, líquidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de proceso para la producción de papel o de productos textiles o formulaciones cosméticas/médicas. El experto en la técnica conoce que, en función del respectivo campo de aplicación, los polímeros usados tienen que cumplir ciertas propiedades de sustancia, tales como por ejemplo peso molecular, viscosidad, polidispersidad, funcionalidad y/o índice hidroxilo (número de grupos hidroxi terminales por molécula).

Por tanto, la invención se refiere igualmente al uso de copolímeros de bloques de polioximetileno según la invención para la producción de polímeros de poliuretano. En una forma de realización de este uso, los polímeros de poliuretano son espumas blandas de poliuretano o espumas duras de poliuretano. En una forma de realización adicional de este uso, los polímeros de poliuretano son polímeros de poliuretano termoplásticos.

Por tanto, es igualmente objeto de la invención un polímero de poliuretano que puede obtenerse mediante la reacción de un di-, tri- y/o poliisocianato con al menos un copolímero de bloques de polioximetileno según la invención.

5 Es igualmente objeto de la invención una espuma blanda de poliuretano o una espuma dura de poliuretano que puede obtenerse mediante la reacción de un di-, tri- y/o poliisocianato con al menos un copolímero de bloques de polioximetileno según la invención.

Según la invención también se incluye el uso de copolímeros de bloques de polioximetileno según la presente invención para la producción de poliuretanos, formulaciones de agentes de lavado y de limpieza, líquidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de proceso para la producción de papel o de productos textiles o formulaciones cosméticas.

Ejemplos

Compuestos utilizados:

15 Se utilizó paraformaldehído de la empresa Ineos. El óxido de propileno se adquirió de Sigma-Aldrich y se utilizó sin purificación. Como catalizador DMC se utilizó en todos los ejemplos catalizador DMC producido según el ejemplo 6 en el documento WO 01/80994 A1, que contiene hexacianocobaltato de cinc, terc-butanol y polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de 1000 g/mol.

Ejemplo 1: Producción de un copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquileno ($T_{act} = 40^\circ\text{C}$)

20 En un reactor presurizado de 300 ml con dispositivo de dosificación de gas y líquido se suspendieron 65 mg de catalizador DMC no activado en 30 g de tolueno. La suspensión se calentó con agitación hasta 130 °C, se aumentó la presión hasta 40 bar de N₂ y a continuación se redujo la presión de N₂ hasta 15 bar. El aumento de presión y la evacuación de N₂ se realizó dos veces más de la misma manera. La suspensión así obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente y se evacuó la presión de N₂. El reactor presurizado se abrió ahora y se añadieron 15 g de paraformaldehído (pFA) a la presente suspensión. Tras cerrar el reactor y calentarlo con agitación (1200 rpm) hasta 40 °C (T_{act}), tuvo lugar la adición de 15 g de óxido de propileno (PO) con una velocidad de dosificación de 10 g/min. El inicio de la reacción se hizo perceptible debido a una caída de presión hasta la presión de partida así como un ligero aumento de temperatura. Tras tener lugar la activación se añadieron a una temperatura de 100 °C y 50 bar de dióxido de carbono (CO₂) 75 g de PO de manera continua con una tasa de dosificación de 1 g/min y con agitación (1200 rpm). El avance de la reacción se observó por medio del consumo de CO₂, manteniéndose mediante una dosificación posterior continua la presión a 50 bar en el reactor. Tras finalizar la adición de PO se siguió agitando 2 h a 100 °C y presión de reacción (1200 rpm). A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se estudió por medio de análisis de RMN y CPG y los resultados se exponen en la tabla 1.

35 La composición del polímero se determinó por medio de ¹H-RMN (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulsos zg30, tiempo de espera D1: 10 s, 64 barridos). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en el ¹H-RMN (con respecto a TMS = 0 ppm) y la asociación de las integrales de superficie (A) se obtienen tal como sigue:

- carbonato de propileno cíclico (cPC), subproducto, con resonancia a 4,5 ppm, la integral de superficie corresponde a un átomo de H;
 - carbonato de propileno lineal en el polímero (IPC) con resonancias a de 1,2 a 1,4 ppm, la integral de superficie menos 3 átomos de H del óxido de propileno (PO) monomérico corresponde por consiguiente a 3 átomos de H;
 - óxido de propileno (PO) monomérico, que no se encuentra en forma reaccionada, con resonancia a 2,4 o 2,75 ppm, la integral de superficie corresponde en cada caso a un átomo de H;
 - óxido de polipropileno (PPO), homopolímero de PO, con resonancias a de 1,0 a 1,2 ppm, la integral de superficie corresponde a 3 átomos de H;
 - poli- o paraformaldehído (pFA) con resonancias a de 4,6 a 5,2 ppm, la integral de superficie menos en cada caso un átomo de H del carbonato de propileno cíclico (cPC) así como del carbonato de propileno lineal (IPC) corresponde por consiguiente a 2 átomos de H;
 - formiato (HCOO), subproducto, con resonancia a 8,1 ppm, la integral de superficie corresponde a un átomo de H;
 - metoxi (MeO), subproducto en trazas, con resonancia a 3,4 ppm.
- 50 La determinación de las proporciones en moles (x) de la mezcla de reacción tiene lugar tal como sigue:
- $x(cPC) = A(4,5 \text{ ppm})$

- $x(\text{IPC}) = A(1,2-1,4 \text{ ppm}) - (3 \cdot x(\text{PO}))$
- $x(\text{PO}) = A(2,75 \text{ ppm}) \text{ o } A(2,4 \text{ ppm})$
- $x(\text{PPO}) = A(1,0-1,2 \text{ ppm})/3$
- $x(\text{pFA}) = (A(4,6-5,2 \text{ ppm}) - x(\text{cPc}) - x(\text{IPC}))/2$
- 5 • $x(\text{HCOO}) = A(8,1 \text{ ppm})$

La composición así determinada de la mezcla de reacción se convierte a continuación en partes en peso y se normaliza a 100. Para la conversión de las partes en peso se usan las siguientes masas molares (g/mol): CPC e IPC = 102, PO y PPO = 58, pFA = 30 y HCOO = 45. La composición polimérica se calcula mediante las proporciones de IPC, PPO y pFA y se normaliza, de modo que también en este caso la indicación tiene lugar en partes en peso de 100 (% en peso). El contenido en CO₂ de la estructura polimérica se identifica adicionalmente en % en peso: proporción de IPC · (44/(44 + 58)), obteniéndose los factores en cada caso de las masas molares usadas de CO₂ (masa molar 44 g/mol) y la de óxido de propileno (masa molar 58 g/mol).

15 El promedio en peso y en número del peso molecular de los polímeros generados se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Se procedió basándose en la norma DIN 55672-1: "Cromatografía de permeación en gel, parte 1 - tetrahidrofurano como eluyente". A este respecto, se usaron muestras de poliestireno de masa molar conocida para la calibración.

La masa molar del bloque de pFA en el polímero de producto se calculó según la siguiente fórmula:

$$\text{MW(pFA)} = M_n(\text{CPG}) \cdot (\text{proporción de pFA en el polímero, RMN})/100,$$

20 representando $M_n(\text{CPG})$ el promedio en número M_n determinado por medio de CPG. Se indica la polidispersidad PDI para la distribución de masa molar M_w/M_n .

Ejemplo 2: Producción de un copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquieno ($T_{\text{act}} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

De manera correspondiente al ejemplo 1 se produjo un polioximetileno-carbonato de polioxialquieno-poliol, ajustándose la temperatura de la activación de catalizador a 60 °C (T_{act}). Los resultados se exponen en la tabla 1.

25 **Ejemplo 3: Producción de un copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquieno ($T_{\text{act}} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$)**

De manera correspondiente al ejemplo 1 se produjo un polioximetileno-carbonato de polioxialquieno-poliol, ajustándose la temperatura de la activación de catalizador a 80 °C (T_{act}). Los resultados se exponen en la tabla 1.

30 **Ejemplo 4: Producción de un copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquieno ($T_{\text{act}} = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$)**

De manera correspondiente al ejemplo 1 se produjo un polioximetileno-carbonato de polioxialquieno-poliol, ajustándose la temperatura de la activación de catalizador a 100 °C (T_{act}). Los resultados se exponen en la tabla 1.

Ejemplo 5: Producción de un copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquieno ($T_{\text{act}} = 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (ejemplo comparativo)

35 De manera correspondiente al ejemplo 1 se produjo un polioximetileno-carbonato de polioxialquieno-poliol, ajustándose la temperatura de la activación de catalizador a 130 °C (T_{act}). Los resultados se exponen en la tabla 1.

Ejemplo 6: Producción de un copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquieno ($T_{\text{act}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (ejemplo comparativo)

40 De manera correspondiente al ejemplo 1 se produjo un polioximetileno-carbonato de polioxialquieno-poliol, ajustándose la temperatura de la activación de catalizador a 150 °C (T_{act}). Los resultados se exponen en la tabla 1.

Ejemplo 7: Producción de un copolímero de bloques de polioximetileno-polioxialquieno ($T_{\text{act}} = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

45 En un reactor presurizado de 300 ml con dispositivo de dosificación de gas y líquido se suspendieron 65 mg de catalizador DMC no activado en 30 g de tolueno. La suspensión se calentó con agitación hasta 130 °C, se aumentó la presión hasta 40 bar de N₂ y a continuación se redujo la presión de N₂ hasta 15 bar. El aumento de presión y la evacuación de N₂ se realizó dos veces más de la misma manera. La suspensión así obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente y se evacuó la presión de N₂. El reactor presurizado se abrió ahora y se añadieron 15 g de pFA a la presente suspensión. Tras cerrar el reactor y calentar con agitación (1200 rpm) hasta 70 °C (T_{act}), tuvo lugar la adición de 15 g de PO con una velocidad de dosificación de 10 g/min. El inicio de la reacción se hizo perceptible

debido a una caída de presión hasta la presión de partida así como un ligero aumento de temperatura. Tras tener lugar la activación se añadieron a una temperatura de 100 °C 75 g de PO de manera continua con una tasa de dosificación de 1 g/min y con agitación (1200 rpm). Tras finalizar la adición de PO se siguió agitando 2 h a 100 °C (1200 rpm). A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se estudió por medio de análisis de RMN y CPG. Los resultados se exponen en la tabla 1.

Ejemplo 8: Producción de un copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquíleno ($T_{act} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

En un reactor presurizado de 300 ml con dispositivo de dosificación de gas y líquido se suspendieron 65 mg de catalizador DMC no activado en 30 g de cPC (4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, carbonato de propileno cíclico). La suspensión se calentó entonces hasta 130 °C y se introdujo a lo largo de 30 min con 2,5 l/h de nitrógeno y se aplicó al mismo tiempo una presión reducida de 75-100 mbar. La suspensión así obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente. El reactor presurizado se abrió ahora y se añadieron 15 g de pFA a la presente suspensión. Tras cerrar el reactor y calentar con agitación (1200 rpm) hasta 60 °C (T_{act}), tuvo lugar la adición de 15 g de PO con una velocidad de dosificación de 10 g/min. El inicio de la reacción se hizo perceptible debido a una caída de presión hasta la presión de partida así como un ligero aumento de temperatura. A continuación se añadieron a una temperatura de 100 °C y 50 bar de CO₂ 75 g de PO de manera continua con una tasa de dosificación de 1 g/min y con agitación (1200 rpm). El avance de la reacción se observó por medio del consumo de CO₂, manteniéndose constante mediante una dosificación posterior continua la presión a 50 bar en el reactor. Tras finalizar la adición de PO se siguió agitando 2 h a 100 °C y presión de reacción (1200 rpm). A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

- 5 La mezcla de reacción se estudió por medio de análisis de RMN y CPG. Los resultados se exponen en la tabla 1.
- 10
- 15
- 20

Tabla 1: Resultados de la producción de copolímeros de bloques de polioximetileno

N. ^o	T _{act} [°C]	Contenido residual de PO ^a [% en peso]	IPC ^b [% en peso]	PPO ^b [% en peso]	pFA ^b [% en peso]	CO ₂ en el polímero [% en peso]	Mn (CPG) [g/mol]	MW del bloque de pFA [g/mol]	Formato ^a [% en peso]	Trazas de metoxi	PDI
1	40	1,5	50,4	30,8	18,8	21,8	3518	661	-	no	1,98
2	60	1,1	58,0	28,3	13,7	25,0	4733	648	-	no	2,09
3	80	2,5	55,3	28,9	15,9	23,8	4189	660	-	no	2,42
4	100	2,9	57,8	28,4	13,7	24,9	4257	585	-	no	2,45
5*	130	34,5	36,3	39,0	24,8	15,6	1200	297	2,4	sí	s.d.
6*	150	57,9	21,6	46,5	31,9	9,3	1020	325	2,2	sí	3,98
7	70	0,5	-	86,8	13,2	-	4495	593	-	no	1,19
8	60	0,8	49,1	33,7	17,3	21,2	3010	521	-	no	1,52

* = ejemplo comparativo, a) en la mezcla de reacción, b) en el polímero.

En la tabla 1 se resumen los resultados para la producción de los copolímeros de bloques de polioximetileno. A través del procedimiento según la invención pueden obtenerse productos con un bloque de polioximetileno definido (bloque de pFA) y una polidispersidad reducida, sin que se observe una descomposición o desfragmentación del paraformaldehído utilizado como compuesto iniciador en oligómeros o monómeros más pequeños. Además, a través
5 del procedimiento según la invención pueden obtenerse mediante copolimerización copolímeros de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquíleno, consigiéndose rendimientos casi completos del óxido de alquíleno con al mismo tiempo tasas de incorporación de CO₂ altas. Los ejemplos comparativos 5 y 6 muestran que a temperaturas mayores, que se encuentra en el intervalo de las temperaturas de activación ajustadas habitualmente
10 para catalizadores DMC, tiene lugar una desfragmentación del iniciador de formaldehído polimérico y se produce la formación de subproductos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de copolímeros de bloques de polioximetileno mediante la adición catalítica de óxidos de alquíleno así como dado el caso comonómeros adicionales a al menos un compuesto iniciador de formaldehído polimérico, que presenta al menos un grupo hidroxilo terminal, en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC),
- (i) activándose en una primera etapa el catalizador DMC en presencia del compuesto iniciador de formaldehído polimérico, añadiéndose para la activación del catalizador DMC una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquíleno usada durante la activación y la polimerización) de uno o varios óxidos de alquíleno,
- (ii) añadiéndose en una segunda etapa uno o varios óxidos de alquíleno así como dado el caso comonómeros adicionales a la mezcla resultante de la etapa (i), pudiendo ser los óxidos de alquíleno usados en la etapa (ii) iguales o diferentes de los óxidos de alquíleno usados en la etapa (i),
- caracterizado porque** la activación del catalizador DMC en la primera etapa (i) tiene lugar a una temperatura de activación (T_{act}) de desde 20 hasta 120 °C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, usándose al menos un compuesto iniciador de formaldehído polimérico de cadena abierta con n unidades de repetición de oximetileno y una funcionalidad F de desde 1 hasta 10, en particular un compuesto iniciador de formaldehído lineal de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ con dos grupos hidroxilo terminales, siendo n un número entero de desde n = 2 hasta 400, en particular desde 8 hasta 100, y pudiendo estar presente el compuesto iniciador en particular también como mezcla de compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos con diferentes valores para n en cada caso.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, usándose paraformaldehído como compuesto iniciador de formaldehído polimérico.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, ascendiendo la cantidad usada en la etapa (i) de uno o varios óxidos de alquíleno a de 2 a 100 equivalentes de cantidad de sustancia con respecto a la cantidad de sustancia usada de compuesto iniciador de formaldehído polimérico.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, añadiéndose en la etapa (ii) dióxido de carbono como comonómero.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que
- en la primera etapa (i)
- (α) se dispone previamente un agente de suspensión o el compuesto iniciador de formaldehído polimérico y se eliminan dado el caso agua y/u otros compuestos muy volátiles mediante temperatura aumentada y/o presión reducida, añadiéndose el catalizador DMC al compuesto iniciador de formaldehído polimérico o al agente de suspensión antes o después del secado,
- (β) para la activación del catalizador DMC en presencia del compuesto iniciador de formaldehído polimérico se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquíleno usada durante la activación y la polimerización) de uno o varios óxidos de alquíleno a la mezcla resultante de la etapa (α), pudiendo tener lugar esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquíleno dado el caso en presencia de comonómeros adicionales, tal como en particular CO_2 , y esperándose entonces el pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la reacción química exotérmica siguiente y/o una caída de presión en el reactor en cada caso, y pudiendo tener lugar la etapa (β) para la activación también varias veces,
- y en la segunda etapa (ii)
- (γ) se añaden uno o varios óxidos de alquíleno y dado el caso comonómeros adicionales, en particular dióxido de carbono, a la mezcla resultante de la etapa (β), pudiendo ser los óxidos de alquíleno usados en la etapa (γ) iguales o diferentes de los óxidos de alquíleno usados en la etapa (β),
- añadiéndose al menos en una de las etapas (α) y (β) al menos un compuesto iniciador de formaldehído polimérico.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, realizándose la polimerización en la etapa (γ) a una temperatura de desde 70 hasta 140 °C.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, usándose en la etapa (α) como agente de suspensión al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolano-2-oná, acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, dietil éter, metil-terc-butil éter, tetrahidrofurano, éster etílico del ácido acético, éster butílico del ácido acético, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetracloruro de carbono.

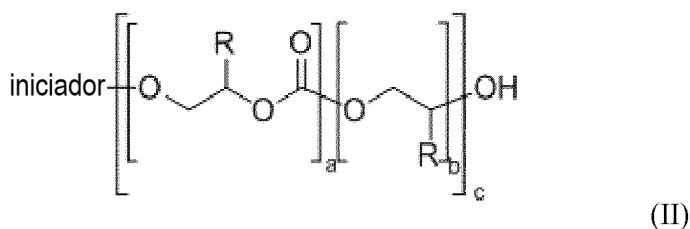
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, en el que en la etapa (α)

(α1) se disponen previamente un agente de suspensión y el catalizador DMC y se eliminan agua y/u otros compuestos muy volátiles dado que a una temperatura de desde 90 hasta 150 °C se solicita al menos una vez, preferentemente tres veces con de 1 bar a 100 bares (absolutos) de un gas inerte y en cada caso a continuación se reduce la presión excesiva hasta aproximadamente de 1 bar a 20 bares (absolutos)
 5 y en una etapa siguiente
 (α2) se añade a la mezcla de la etapa (α1) el compuesto iniciador de formaldehído.

10. Copolímero de bloques de polioximetileno, que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.

10 11. Copolímero de bloques de polioximetileno de acuerdo con la reivindicación 10 con un índice de polidispersidad $\leq 2,5$.

12. Copolímero de bloques de polioximetileno-carbonato de polioxialquileno que comprende un bloque de polioximetileno interno ("iniciador") así como al menos un bloque de carbonato de polioxialquileno externo de fórmula (II)



15 representando R un resto orgánico tal como alquilo, alquilarilo, arilalquilo o arilo, que puede contener en cada caso también heteroátomos tales como por ejemplo O, S, Si, etc.,
 y representando a, b, y c un número entero y pudiendo diferenciarse R en diferentes unidades de repetición,
 20 y representando la unidad estructural "iniciador" un bloque de polioximetileno que se deriva del compuesto iniciador de formaldehído polimérico.

13. Polímero de poliuretano que puede obtenerse mediante la reacción de un di-, tri- y/o poliisocianato con al menos un copolímero de bloques de polioximetileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12.

25 14. Espuma blanda de poliuretano o espuma dura de poliuretano que puede obtenerse mediante la reacción de un di-, tri- y/o poliisocianato con al menos un copolímero de bloques de polioximetileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12.

15. Uso de copolímeros de bloques de polioximetileno de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 12 para la producción de poliuretanos, formulaciones de productos de lavado y de limpieza, líquidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de proceso para la producción de papel o de productos textiles o formulaciones cosméticas.