



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 983**

51 Int. Cl.:
C08G 67/00 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07014611 .3**
96 Fecha de presentación : **25.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1942127**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2008**

54 Título: **Procedimiento para preparar policetona.**

30 Prioridad: **28.12.2006 KR 10-2006-0136686**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.05.2010

73 Titular/es: **Hyosung Corporation**
183, Hogue-dong, Dongan-ku, Anyang-si
Kyonggi-do 431-080, KR

72 Inventor/es: **Jang, Jean-Young;**
Choi, Jong-In;
Cho, Hae-Souk;
Shim, Jae-Yoon;
Yoon, Sung-Kyun;
Kim, Heon-Su;
Toniolo, Luigi;
Vavasori, Andrea y
Dall'Acqua, Federico

74 Agente: **Espiell Volart, Eduardo María**

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 preparar policetona.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar policetona con actividad catalítica y viscosidad intrínseca mejoradas y, específicamente, a un procedimiento para preparar policetona mediante la copolimerización de monóxido de carbono y un compuesto etilénicamente insaturado en un medio líquido en presencia de un catalizador, el cual es un complejo organometálico constituido por (a) cloruro de paladio y (b) un ligando que contiene un elemento del grupo 15 que es 1,3-bis[di(metoxifenil) fosfino]propano, y se usa un disolvente mixto del 40 al 60% en moles de ácido acético y del 40 al 60% en moles de agua como el medio líquido.

Un copolímero de monóxido de carbono y un compuesto etilénicamente insaturado, concretamente una policetona en la que se unen entre sí de forma alterna una unidad repetitiva derivada del monóxido de carbono y una unidad repetitiva derivada de un compuesto etilénicamente insaturado, tiene un comportamiento excelente en términos de propiedades térmicas y mecánicas, resistencia a la abrasión, resistencia química y capacidad como barrera a gases. Por tanto, es útil para diversas aplicaciones. Además, un polímero de policetona copolimerizada de forma alterna tiene propiedades mecánicas y térmicas mucho mejores y es útil como un material de plástico disponible barato para ingeniería. En concreto, la elevada resistencia a la abrasión hace que sea útil como parte de un vehículo tal como un engranaje; su elevada resistencia química hace que sea útil como material de revestimiento para una tubería de transferencia química; y su gran capacidad como barrera a gases hace que sea útil para un tanque para gasolina ligera como material de revestimiento. Además, si se usa una policetona de peso molecular ultra-elevado que tenga una viscosidad intrínseca de 2 o más para fibras, se puede obtener una elevada relación de estiramiento y se puede preparar una fibra con elevada resistencia y elevada elasticidad, alineada en la dirección de elongación. Por tanto, la fibra producida se puede utilizar deseablemente como material para construcción o material industrial, tal como un material de refuerzo para una correa, un tubo flexible de goma, un hilo para neumáticos y un material de refuerzo de hormigón.

Técnica anterior

Como procedimiento para obtener una policetona de elevado peso molecular que exhibe buenas propiedades térmicas y mecánicas, la patente europea nº 319083 desvela un procedimiento de polimerización a una temperatura inferior, usando un catalizador que comprende paladio, 1,3-bis[di(2-metoxifenil)fosfino]propano y un anión. Otro procedimiento, que usa un catalizador que comprende paladio, 2-(2,4,6-trimetilbenceno)-1,3-bis[di(2-metoxifenil)fosfino]propano y un anión se expone en la patente JP-A nº H4-227726. La patente JP-A nº H5-140301 desvela otro procedimiento que utiliza un catalizador que comprende paladio, 2-hidroxí-1,3-bis[di(2-metoxifenil)fosfino]propano y un anión. Mediante cualquiera de estos procedimientos, sin embargo, el rendimiento de policetona obtenido por catalizador es bajo y es difícil sintetizar un ligando de fósforo y esos procedimientos son caros, siendo, por tanto, problemáticos desde el punto de vista económico.

Como procedimiento de obtención de una policetona de elevado peso molecular usando un catalizador barato, en la patente JP-A nº H6-510552 se desvela un procedimiento que comprende llevar a cabo la polimerización en un disolvente de tert-butanol usando un catalizador que comprende paladio, 1,3-bis(difenil-fosfino)propano y un anión de fluoruros basados en boro. En este procedimiento se obtiene policetona de elevado peso molecular, pero el rendimiento de policetona obtenido mediante un catalizador es muy bajo y, como consecuencia, el coste de la policetona aumenta, siendo, por tanto, problemático.

Como un procedimiento para obtener una policetona de elevado peso molecular de forma barata, en la patente JP-A nº H8-283403 se desvela un procedimiento que comprende llevar a cabo la polimerización en un disolvente mixto de metanol y del 1 al 50% en volumen de agua. En este procedimiento se utiliza un catalizador que comprende un elemento del Grupo 10, tal como paladio, 1,3-bis(difenilfosfino)propano y un anión de un ácido inorgánico. En concreto, en el caso de usar acetato de paladio, 1,3-bis(difenilfosfino)propano y ácido fosfotúngstico en un disolvente de metanol con el 17% en volumen de agua, se obtiene un polímero con una viscosidad intrínseca de 1,36 a 85°C a 4,8 MPa de un gas mixto equimolar de etileno y monóxido de carbono durante 30 min. En ese momento, la actividad catalítica es de 5,7 kg/g-Pd·h. Si se usa ácido sulfúrico para el disolvente mixto, en vez de ácido fosfotúngstico, la actividad catalítica es de 9,5 kg/g-Pd·h. Según este procedimiento, debido a la elevada actividad catalítica, se obtiene policetona de relativamente elevado peso molecular pero, incluso con un tiempo de polimerización mayor, sería imposible obtener un polímero con viscosidad intrínseca de 2 o más, lo cual es necesario para que sea utilizado como un material de alto rendimiento.

La patente europea nº 0361584 desvela un procedimiento que comprende llevar a cabo la polimerización a una presión inferior usando paladio, 1,3-bis(difenilfosfino)propano y ácido trifluoroacético. Según este procedimiento, se puede obtener un polímero con una actividad catalítica de 1,3 kg/g-Pd·h y una viscosidad intrínseca de 1,8 mediante polimerización con una proporción de alimentación de 1:2 de etileno y dióxido de carbono a 50°C y a 4 MPa durante 5,2 horas. Mediante este procedimiento se puede obtener una policetona a una temperatura y a una presión relativamente bajas, pero será imposible obtener un polímero con una elevada viscosidad intrínseca, lo que es necesario para que sea usado como un material de alto rendimiento.

La patente JP-A n° 2002-317044 desvela un procedimiento que utiliza ácido sulfúrico como ácido inorgánico en un sistema catalizador que es similar a los de la técnica anterior. En este procedimiento se obtiene un polímero con una viscosidad intrínseca de 6,45 mediante polimerización de un elemento del Grupo 10 tal como paladio y 1,3-bis(difenilfosfino)propano en un disolvente de metanol a 80°C a 5,5 MPa de un gas mixto equimolar de etileno y monóxido de carbono durante 30 min. En ese momento, la actividad catalítica es de 6,0 kg/g-Pd·h.

En esas condiciones, en un procedimiento de preparación de policetona usando monóxido de carbono y compuesto etilénicamente insaturado, hay una auténtica necesidad de desarrollar una técnica para preparar una policetona que tenga una elevada actividad catalítica, así como una elevada viscosidad intrínseca, adecuadas para un hilo para neumáticos.

Para resolver los problemas anteriormente mencionados, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar policetona, con actividad catalítica y viscosidad intrínseca mejoradas durante un menor tiempo de polimerización, usando un disolvente mixto del 40 al 60% en moles de ácido acético y del 40 al 60% en moles de agua, como un medio líquido, y el precursor de cloruro de paladio con 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano, como catalizador.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar policetona que comprende la copolimerización de monóxido de carbono y un compuesto etilénicamente insaturado en un medio líquido en presencia de un catalizador, el cual es un complejo organometálico que comprende (a) un complejo de un metal de transición del Grupo 10 y (b) un ligando que contiene un elemento del Grupo 15. El componente (a) es cloruro de paladio y el componente (b) es bis[di(metoxifenil)fosfino]propano, y la presente invención es un procedimiento para preparar policetona utilizando el precursor del catalizador que comprende (a) y (b).

Según una realización preferida de la presente invención, se usa un disolvente mixto del 40 al 60% en moles de ácido acético y del 40 al 60% en moles de agua como el medio líquido.

Según una realización preferida de la presente invención, la proporción molar de alimentación entre (a) y (b) es preferiblemente de 1:1.

La presente invención está caracterizada por el uso de disolvente mixto de ácido acético y agua, como un medio líquido, el cual es diferente de las técnicas anteriores, que usan principalmente metanol, diclorometano o nitrometano. Según la presente invención, el uso de un disolvente mixto de ácido acético y agua, como un medio líquido, disminuye el coste de producción de policetona y aumenta la actividad catalítica.

Es deseable usar un disolvente mixto del 40 al 60% en moles de ácido acético y del 40 al 60% en moles de agua, y es más preferible usar el 60% en moles de ácido acético y el 40% en moles de agua.

En la presente invención el catalizador comprende (a) un complejo de un metal de transición del Grupo 10 (IUPAC, recomendaciones de nomenclatura química inorgánica revisadas en 1989), como se reivindica, y (b) un ligando que contiene un elemento del Grupo 15, como se reivindica.

Ejemplos de un complejo de un metal de transición del Grupo 9 entre los complejos de metales de transición del Grupo 9, el Grupo 10 o el Grupo 11 incluyen un complejo, carboxilato, fosfonato, carbamato y sulfonato de cobalto o rutenio. Ejemplos específicos de los mismos incluyen acetato de cobalto, acetilacetato de cobalto, acetato de rutenio, trifluoroacetato de rutenio, acetilacetato de rutenio y trifluorometano sulfonato de rutenio.

Ejemplos de un complejo de un metal de transición del Grupo 10 incluyen un complejo, carboxilato, fosfonato, carbamato y sulfonato de níquel o paladio. Ejemplos específicos de los mismos incluyen acetato de níquel, acetilacetato de níquel, acetato de paladio, trifluoroacetato de paladio, acetilacetato de paladio, cloruro de paladio, bis(N,N-dietilcarbamato)bis(dietilamino)paladio y sulfato de paladio.

Ejemplos de un complejo de un metal de transición del Grupo 11 incluyen un complejo, carboxilato, fosfonato, carbamato y sulfonato de cobre o plata. Ejemplos específicos de los mismos incluyen acetato de cobre, trifluoroacetato de cobre, acetilacetato de cobre, acetato de plata, trifluoroacetato de plata, acetilacetato de plata y trifluorometano sulfonato de plata.

Entre ellos, los compuestos de níquel y cobre son complejos de un metal de transición baratos y preferibles desde un punto de vista económico, y un compuesto de paladio es un complejo (a) de un metal de transición preferible en términos de rendimiento y de peso molecular de policetona. La presente invención ofrece un procedimiento para mejorar la actividad catalítica y la viscosidad intrínseca usando un complejo de cloruro de paladio.

Ejemplos de un ligando que contiene un elemento del Grupo 15 incluyen un ligando de nitrógeno tal como 2,2'-bipiridilo, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridilo, 2,2'-bi-4-picolina y 2,2'-biquinolina; y un ligando de fósforo tal como 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 1,4-bis(difenilfosfino)butano, 1,3-bis[di(2-metil)fosfino]propano, 1,3-bis[di(2-isopropil)fosfino]propano, 1,3-bis[di(2-metoxifenil)fosfino]propano, 1,3-bis[di(2-metoxi-4-sulfonato

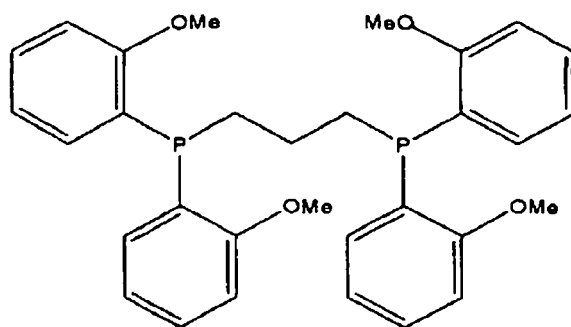
ES 2 339 983 T3

de sodio-fenil)fosfino]propano, 1,2-bis(difenilfosfino)ciclohexano, 1,2-bis(difenilfosfino)benceno, 1,2-bis[(difenilfosfino)metil]benceno, 1,2-bis[[di(2-metoxifenil)fosfino]metil]benceno, 1,2-bis[[di(2-metoxi-4-sulfonato de sodio-fenil)fosfino]metil]benceno, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, 2-hidroxi-1,3-bis[di(2-metoxifenil)fosfino]propano, 2,2-dimetil-1,3-bis[di(2-metoxifenil)fosfino]propano, 1,3-bis(difenilfosfino)ferroceno y 1,3-bis[bis(2-metoxi-5-metilfenil)fosfino]propano.

La presente invención está caracterizada por el uso de 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano como un ligando (b) que contiene un elemento del Grupo 15 mostrado en la fórmula (1).

Usando el catalizador de 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano se puede preparar una policetona que tiene una elevada actividad catalítica.

En la presente invención, se utiliza el precursor de cloruro de paladio y 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano como catalizador y se usa un disolvente mixto del 40 al 60% en moles de ácido acético y del 40 al 60% en moles de agua como un medio líquido y, como consecuencia, la actividad catalítica mejora para un tiempo de polimerización menor.



BDOMPP

1,3-bis[di(o-metoxifenil)fosfino]propano • • • Formula (1)

La cantidad de complejo (a) del metal de transición del Grupo 10 que se usará adecuadamente varía dependiendo del tipo de compuesto etilénicamente insaturado seleccionado u otras condiciones de polimerización. Por consiguiente, el intervalo de cantidad no puede estar limitado a un valor específico, pero habitualmente está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 100 mmol y, más preferiblemente, en el intervalo de 0,01 a 10 nmol, por 1 litro de capacidad de la zona de reacción. La capacidad de la zona de reacción se refiere a una capacidad de la fase líquida en el reactor.

La cantidad del ligando (b) no está especialmente limitada, pero generalmente es preferible usar 1-3 mol por 1 mol del complejo (a) del metal de transición. Y es más preferible usar 1 mol por 1 mol de complejo (a) de metal de transición.

En la presente invención, ejemplos del compuesto etilénicamente insaturado que se polimerizará con monóxido de carbono incluyen una α -olefina tal como etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-decano, 1-dodecano, 1-tetradecano, 1-hexadecano y vinilciclohexano; un compuesto alquénico aromático tal como estireno y α -metilestireno; una olefina cíclica tal como ciclopenteno, norborneno, 5-metilnorborneno, 5-fenilnorborneno, tetraciclododecano, triciclododecano, tricicloudodecano, pentaciclodeceno, pentaciclodecano y 8-etiltetraciclodecano; un haluro de vinilo tal como cloruro de vinilo; un éster del ácido acrílico tal como etilacrilato y metilacrilato. Estos compuestos etilénicamente insaturados se pueden usar solos o en una mezcla. Entre éstos, es preferible la α -olefina como el compuesto etilénicamente insaturado y es más preferible una olefina que tenga de 2 a 4 átomos de carbono, y el etileno es la más preferible.

En la presente invención, la proporción molar de alimentación entre el monóxido de carbono y el compuesto etilénicamente insaturado es, preferiblemente, de 1:1. En la presente invención la copolimerización del monóxido de carbono y el compuesto etilénicamente insaturado se produce en presencia de un complejo organometálico que comprende un complejo (a) de un metal de transición del Grupo 10, como se reivindica, y un ligando (b), como se reivindica, que contiene un elemento del Grupo 15.

El catalizador se produce poniendo en contacto los dos componentes anteriormente descritos. El procedimiento para poner en contacto los componentes se describen en técnicas anteriores conocidas. Por ejemplo, se pueden mezclar previamente dos componentes en un disolvente adecuado para lograr una disolución y usarlos entonces o suministrar independientemente dos componentes a un sistema de polimerización, en el que entran entonces en contacto. En la presente invención, (a) y (b) se mezclan para producir un precursor del catalizador, del cual resulta la mejora simultánea de la actividad catalítica y la viscosidad intrínseca.

Cuando la presente invención se lleva a cabo, como procedimiento de polimerización se puede usar un procedimiento de polimerización en disolución usando un medio líquido, un procedimiento de polimerización en suspensión y un procedimiento de polimerización en fase gaseosa que comprende impregnar una pequeña cantidad de polímero con una disolución de catalizador que tenga una elevada concentración. La polimerización se lleva a cabo, preferiblemente, bien por lotes o bien de forma continua. Como reactor usado para la polimerización, se puede usar un reactor descrito en las técnicas anteriores conocidas o se puede utilizar el mismo tras haber sido modificado. No hay restricciones particulares en cuanto a la temperatura de polimerización, pero generalmente está en el intervalo de 40 a 180°C y, preferiblemente, en el intervalo de 50 a 120°C. No hay restricciones en cuanto a la presión de polimerización, pero generalmente es del orden de la presión normal de 20 MPa y, preferiblemente, en el intervalo de 4 a 15 MPa.

A continuación se describirán la constitución y los efectos de la presente invención detalladamente con referencia a los ejemplos y a los ejemplos comparativos. Estos ejemplos se proporcionan sólo con fines ilustrativos y no se debe interpretar que el alcance de la invención está limitado a los mismos. En los ejemplos y los ejemplos comparativos, se evalúan la viscosidad intrínseca y la actividad catalítica con los siguientes procedimientos.

(1) Viscosidad intrínseca

La resina polimerizada se disuelve en un termostato a 60°C en una concentración de 0,01 g/100 ml a 1 g/100 ml (m-cresol) durante de 1 a 5 horas y, a continuación, se mide la viscosidad usando un viscosímetro Ubbelohde a 30°C. Se representan las viscosidades frente a las concentraciones y se extrapolan para determinar la viscosidad intrínseca.

(2) Actividad catalítica

La actividad catalítica se determina como el peso de la resina polimerizada/el peso de paladio - tiempo (g/g-Pd·h).

Ejemplos

Ejemplo 1

Se disolvieron 0,60 mg del precursor de cloruro de paladio - 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 36 ml de ácido acético y 44 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable que se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 90°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 110 atm. El contenido se agitó durante 1 hora mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 90°C y 110 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, en el cual se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con metanol varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 20,6 g de un polímero.

Los resultados de RMN ¹³C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 22300 g/g-Pd·h y la viscosidad intrínseca fue de 3,8 dl/g.

Los resultados se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 2

Se disolvieron 0,60 mg del precursor de cloruro de paladio - 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 36 ml de ácido acético y 44 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable que se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 80°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 110 atm. El contenido se agitó durante 1 hora mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 80°C y 110 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, que se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 12,60 g de un polímero.

Los resultados de RMN ¹³C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 14000 g/g-Pd·h y la viscosidad intrínseca fue de 6,1 dl/g.

Los resultados se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se disolvieron 0,60 mg del precursor de cloruro de paladio - 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 36 ml de ácido acético y 44 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable que se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el

ES 2 339 983 T3

autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 70°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 45 atm. El contenido se agitó durante 1 hora mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 70°C y 45 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, el cual se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 9,89 g de un polímero.

Los resultados de RMN ¹³C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 11000 g/g-Pd-h y la viscosidad intrínseca fue de 3,3 dl/g.

Los resultados se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 4

Se disolvieron 0,60 mg del precursor de cloruro de paladio - 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 36 ml de ácido acético y 44 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable el cual se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 60°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 110 atm. El contenido se agitó durante 4 horas mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 60°C y 110 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, que se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 14,4 g de un polímero.

Los resultados de RMN ¹³C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 4000 g/g-Pd-h y la viscosidad intrínseca fue de 11,1 dl/g.

Los resultados se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 5

Se disolvieron 0,60 mg del precursor de cloruro de paladio - 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 48 ml de ácido acético y 32 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable el cual se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 90°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 110 atm. El contenido se agitó durante 2 horas mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 90°C y 110 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, que se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 36,51 g de un polímero.

Los resultados de RMN ¹³C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 20300 g/g-Pd-h y la viscosidad intrínseca fue de 4,5 dl/g.

Los resultados se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 6

Se disolvieron 0,60 mg del precursor de cloruro de paladio - 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 48 ml de ácido acético y 32 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable el cual se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 70°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 110 atm. El contenido se agitó durante 4 horas mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 70°C y 110 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, que se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 21,95 g de un polímero.

Los resultados de RMN ¹³C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 6100 g/g-Pd-h y la viscosidad intrínseca fue de 10,3 dl/g.

Los resultados se resumen en la tabla 1.

[Tabla 1]

	V.A. (dl/g)	Actividad catalítica (kg/g- Pd·h)	Cantidad producida (g)	Sistema catalizador [Cantidad de alimentación de catalizador (mg)]	Disolvente (ml)		Proporción de alimentación	TempRx (°C)	Presión Rx (atm)	Tiempo de polimerización (h)	Presión parcial de gas (CO: C ₂ H ₄)
					ácido acético	agua					
Ej. 1	3,8	22,3	20,6	0,60	36	44	1:1	90	110	1	1:1
Ej. 2	6,1	14,0	12,6	0,60	36	44	1:1	80	110	1	1:1
Ej. 3	3,3	11	9,89	0,60	36	44	1:1	70	45	1	1:1
Ej. 4	11,1	4	14,4	0,60	36	44	1:1	60	110	4	1:1
Ej. 5	4,5	20,3	36,51	0,60	48	32	1:1	90	110	2	1:1
Ej. 6	10,3	6,1	21,95	0,60	48	32	1:1	70	110	4	1:1
PdCl ₂ : cloruro de paladio											
BDOMPP: 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano											

ES 2 339 983 T3

Ejemplo comparativo 1

Se disolvieron 0,150 mg de cloruro de paladio y 0,450 mg de 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 36 ml de ácido acético y 44 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable el cual se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 90°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 110 atm. El contenido se agitó durante 1 hora mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 90°C y 110 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, que se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 13,67 g de un polímero.

Los resultados de RMN ¹³C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 15200 g/g-Pd·h y la viscosidad intrínseca fue de 2,1 dl/g.

Los resultados se resumen en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

Se disolvieron 0,150 mg de cloruro de paladio y 0,450 mg de 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 36 ml de ácido acético y 44 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable el cual se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 80°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 110 atm. El contenido se agitó durante 1 hora mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 80°C y 110 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, que se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 9,0 g de un polímero.

Los resultados de RMN ¹³C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 10000 g/g-Pd·h y la viscosidad intrínseca fue de 4,5 dl/g.

Los resultados se resumen en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

Se disolvieron 0,150 mg de cloruro de paladio y 0,450 mg de 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 36 ml de ácido acético y 44 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable el cual se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 70°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 45 atm. El contenido se agitó durante 1 hora mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 70°C y 45 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, que se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 5,57 g de un polímero.

Los resultados de RMN ¹³C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 6200 g/g-Pd·h y la viscosidad intrínseca fue de 2,2 dl/g.

Los resultados se resumen en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 4

Se disolvieron 0,150 mg de cloruro de paladio y 0,450 mg de 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 36 ml de ácido acético y 44 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable el cual se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 60°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 110 atm. El contenido se agitó durante 1 hora mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 60°C y 110 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, que se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 9,0 g de un polímero.

ES 2 339 983 T3

Los resultados de RMN ^{13}C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 2500 g/g-Pd-h y la viscosidad intrínseca fue de 6,5 dl/g.

5 Los resultados se resumen en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

10 Se disolvieron 0,150 mg de cloruro de paladio y 0,450 mg de 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 48 ml de ácido acético y 32 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable el cual se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 90°C, se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 110 atm. El contenido se agitó durante 2 horas mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 90°C y 110 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, que se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 25,17 g de un polímero.

20 Los resultados de RMN ^{13}C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 14000 g/g-Pd-h y la viscosidad intrínseca fue de 2,6 dl/g.

25 Los resultados se resumen en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 6

30 Se disolvieron 0,150 mg de cloruro de paladio y 0,450 mg de 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano en la mezcla de 48 ml de ácido acético y 32 ml de agua. Después de eliminar el aire de la disolución obtenida a vacío, la disolución se cargó en un autoclave de acero inoxidable el cual se había purgado con nitrógeno. Tras cerrar herméticamente el autoclave, el contenido se calentó con agitación a una velocidad de 700 rpm. Cuando la temperatura interna alcanzó 70°C se añadió un gas mixto de monóxido de carbono y etileno (proporción molar de 1:1) hasta que la presión interna del autoclave fue de 110 atm. El contenido se agitó durante 4 horas mientras la temperatura interna y la presión interna se mantenían a 70°C y 110 atm, respectivamente. Tras enfriamiento, el contenido se sacó del autoclave, que se había desgasificado. La disolución se filtró y se lavó con acetona varias veces. La disolución se secó a presión reducida a temperatura ambiente hasta 80°C para obtener 14,39 g de un polímero.

40 Los resultados de RMN ^{13}C e IR confirmaron que el polímero era policetona constituida básicamente por unidades repetitivas cada una derivada de monóxido de carbono y etileno. La actividad catalítica fue igual a 4000 g/g-Pd-h y la viscosidad intrínseca fue de 7,0 dl/g. Los resultados se resumen en la tabla 2.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

[Tabla 2]

	V.A. (dl/g)	Actividad catalítica (kg/g-Pd·h)	Cantidad producida (g)	Sistema catalizador [Cantidad de alimentación de catalizador (mg)]		Disolvente (ml)		Proporción de alimentación	TempRx (°C)	Presión Rx (atm)	Tiempo de polimerización (h)	Presión parcial de gas (CO: C ₂ H ₄)
				PdCl ₂	BDOMPP	ácido acético	agua					
Comp Ej. 1	2,1	15,2	13,67	0,150	0,450	36	44	1:1	90	110	1	1:1
Comp Ej. 2	4,5	10,0	9,0	0,150	0,450	36	44	1:1	80	110	1	1:1
Comp Ej. 3	2,2	6,2	5,57	0,150	0,450	36	44	1:1	70	45	1	1:1
Comp Ej. 4	6,5	2,5	9,0	0,150	0,450	36	44	1:1	60	110	4	1:1
Comp Ej. 5	2,6	14,0	25,17	0,150	0,450	48	32	1:1	90	110	2	1:1
Comp Ej. 6	7,0	4,0	14,39	0,150	0,450	48	32	1:1	70	110	4	1:1

Efectos de la invención

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar policetona, en el que se usa un disolvente mixto del 40 al 60% en moles de ácido acético y del 40 al 60% en moles de agua, como un medio líquido, y el precursor de cloruro de paladio - 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano, como un componente catalizador, para mejorar la actividad catalítica y la viscosidad intrínseca adecuadas para uso como un hilo para neumáticos.

Documentos indicados en la descripción

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPA no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

Documentos de patente indicados en la descripción

- EP 319083 A [0003]
- JP H8283403 A [0003]
- JP H4227726 A [0003]
- EP 0361584 A [0006]
- JP H5140301 A [0003]
- JP 2002317044 A [0007]
- JP H6510552 A [0004]

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de preparación de policetona, que comprende la copolimerización de monóxido de carbono y un compuesto etilénicamente insaturado en un medio líquido en presencia de un catalizador de un complejo organo-metálico constituido por (a) cloruro de paladio y (b) 1,3-bis[di(metoxifenil)fosfino]propano, habiendo sido mezclados previamente los componentes (a) y (b) para formar un precursor del catalizador el cual se añade al medio líquido, y en el que el medio líquido es una mezcla del 40 al 60% en moles de ácido acético y del 40 al 60% en moles de agua.
- 10 2. El procedimiento para preparar policetona según la reivindicación 1, en el que el componente (a) y el componente (b) se introducen en una proporción molar de 1:1.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65