

P - 32.567

File 9650-B

(GT-353-F)



326155

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1708 Englewood Avenue, Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"METODO PARA PREPARAR UN POLIETER QUE TIENE AL MENOS UN GRUPO HIDROXILO TERMINAL, Y UN PESO MOLECULAR MEDIO DE AL MENOS APROXIMADAMENTE 3000"

La presente invención se refiere a un método para preparar poliéteres terminados en hidróxilo, o telómeros de poliéter, y más en particular a un método para preparar poliéteres que tienen más de un grupo hidroxilo activo, y a los productos de tales métodos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar poliéteres terminados en hidroxilo.

Otro objeto de la invención es proporcionar un método para preparar poliéteres líquidos de peso molecular



relativamente bajo, que tienen una funcionalidad de hidróxilo mayor que 1, tal como glicoles, trioles, etc., de poliéter alcohilénico.

5 Otro objeto es proporcionar poliéteres terminados en hidroxilo que pueden ser líquidos.

Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención serán más evidentes para las personas versadas en la materia, por la siguiente descripción detallada y ejemplos.

10 Según la presente invención, se ha descubierto que se puede obtener poliéteres terminados en hidróxilo haciendo reaccionar: (1) monómeros de epóxido y oxetano con (2) un telógeno al menos parcialmente soluble en los monómeros, reactivo con dichos monómeros, y elegido del grupo que
15 consta de compuestos orgánicos que contienen hidróxilo, compuestos que contienen sulfhidrilo, aldehídos y cetonas, usando (3) mezclado con ellos, como catalizadores, ciertos complejos dobles de cianuro metálico, que se han tratado con materiales orgánicos tales como alcoholes, éteres, ésteres,
20 etc. Según la cantidad de telógeno usada, los polímeros resultantes, denominados antes telómeros, pueden variar entre aceites ligeros y grasas y sólidos, que tienen una funcionalidad de hidróxilo al menos igual a 1. Si se usan telógenos de funcionalidad igual a 2, o más, los telómeros
25 resultantes tendrán una funcionalidad de hidróxilo que se aproxima a la funcionalidad del telógeno.

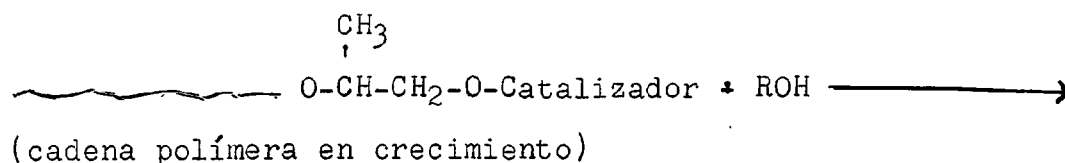
Una característica del procedimiento de la presente invención es la preparación de dioles, trioles, etc., de alto peso molecular, sin insaturación apreciable de los
30 grupos finales. Por ejemplo, el catalizador actualmente usa-



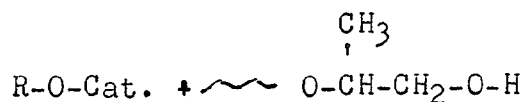
do para hacer polioles de poliéter es el KOH. Sin embargo, el peso molecular de los productos hechos con KOH parece estar limitado a aproximadamente 4000. Aunque los dioles producidos con KOH y por el método de la invención son de aproximadamente la misma funcionalidad, es decir, grupos hidróxilo por molécula, para un peso molecular igual a 1000, para pesos moleculares de 2000 y más los dioles producidos con KOH tienen una funcionalidad significativamente menor que la de los producidos por la presente invención. Se pueden ver diferencias similares de funcionalidad en el caso de trioles en los niveles de peso molecular de 3000 y 4000.

Telógeno y telómero

No se sabe exactamente qué sucede en el presente procedimiento, aunque se cree que el telógeno actúa como agente de transferencia de cadena. No se cree que el telógeno afecte a la propagación, sino más bien a la institución de transferencia de cadena, para producir polímeros que tienen un peso molecular medio más bien bajo, y una distribución estrecha de pesos moleculares, en ciertos casos. Los alcoholes, glicoles, etc., reaccionan por su(s) grupo(s) hidróxilo, y los mercaptanos por su(s) grupo(s) sulfhidrilo. Se cree que la reacción básica, responsable de este efecto, es la transferencia de un protón de un grupo hidróxilo de un alcohol, por ejemplo, a una cadena polímera en crecimiento, con transferencia simultánea del catalizador, desde aquella cadena en crecimiento hasta el oxígeno del hidróxilo:



5



Lo más probable es que primero se enolicen las cetonas y aldehidos, siguiendo luego la secuencia anterior. La eficacia de esta reacción resalta por el hecho de que se pueden formar tantas como 500 cadenas telómeras por unidad de catalizador. Los telógenos deben ser preferiblemente líquidos por sí mismos, o bajo las condiciones de temperatura y presión de la telomerización. Sin embargo, son útiles los telógenos sólidos. También ellos deben ser solubles, o al menos parcialmente solubles, en el epóxido u oxetano monómero. El grado de solubilidad debe ser al menos 0,1% en peso del epóxido, etc. El material restante pasa a la solución a medida que se hace reaccionar. Estos telógenos deben estar también exentos de grupos amino alifáticos, primarios y/o secundarios.

Los telógenos que se pueden usar en la práctica del método de la presente invención son compuestos orgánicos que contienen hidróxilo, tales como alcoholes primarios, secundarios y/o terciarios; dioles y polioles; y otros compuestos que contienen hidróxilo, tal como los fenoles. Se pueden usar los compuestos orgánicos correspondientes que contienen sulfhidrilo, tal como mercaptanos o tioles, politioles y similares. También se pueden usar aldehidos y cetonas, incluyendo dialdehidos y dicetonas; sin embargo, se prefiere que la dicetona sea una que no forme un doble



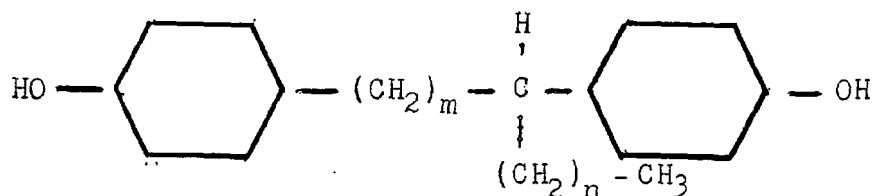
enlace conjugado en la forma de enol. Los telógenos pueden contener también grupos 1,2-epóxido ó 3-oxetano, átomos de halógeno y/o insaturación olefínica (doble enlace carbono-carbono). Pueden ser compuestos monómeros o polímeros, alifáticos, aromáticos o alicíclicos. El peso molecular medio del telógeno puede variar entre aproximadamente 31 y 300.000, o incluso más. Sin embargo, se prefiere que el peso molecular medio esté comprendido entre aproximadamente 31 y 4000.

Son ejemplos de telógenos que se pueden emplear el alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol octílico, alcohol cetílico, alcohol cerílico, alcohol isopropílico, 2-metil-2-propanol, alcohol bencílico, ciclohexanol, glicol, dietilenglicol, trietilen glicol, pinacol, éter de polipropilenglicol (peso molecular medio, 3000), éter de polietilén-propilenglicol (peso molecular medio, 1500), éter de politetrametilenglicol, (peso molecular medio, 2500), glicoles de poliéster (ácido adípico y etilenglicol; peso molecular medio, 3000), propanodiol-1,3, butanodiol, pentanodiol-1,5, trimetilolpropano, aducto de óxido de tripropileno con glicerina, éter monoalílico del trimetilolpropano, pentaeritrita, manita, y los azúcares tales como los mono- y polisacáridos, es decir, glucosa, fructosa, sacarosa, rafinosa, etc., así como los poliéteres de polioles polifuncionales preparados haciendo reaccionar una pequeña cantidad molar de hexanotriol o glicerina con óxido de propileno u óxido de etileno, u otro óxido de alcoholeno, y los poliésteres de polioles polifuncionales preparados haciendo reaccionar una pequeña cantidad molar de un ácido alifático dicarboxílico con



un exceso de glicol, y una pequeña cantidad de glicerina, hexanotriol, etc., y similares. Los fenoles que se pueden emplear son el fenol, p-monoclorofenol, p-cresol, timol, xilenol, hidroquinona, resorcina, colas de resorcina, flo-
5 roglucina, o-, m- o p-hidroxiestireno, saligenina, bisfe-
nol A, bisfenol F, 4,4'-dihidroxi-difenilo, 4,4'-dihidro-
xidifenilsulfona, 4,6,4'-trihidroxi-difenildimetilmetano,
bisfenoles de cadena larga, que tienen la fórmula gene-
ral:

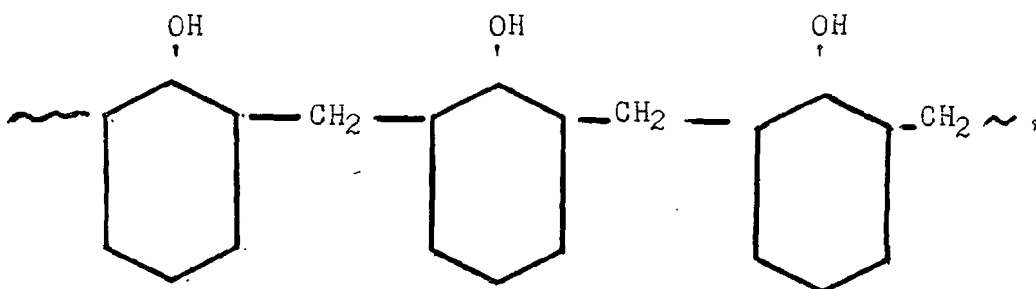
10



15

donde n y m son números de 1 a 4, resinas de novalac que tienen una pluralidad de grupos OH, y que tienen la fórmula:

20



25

etc. Estos dioles, trioles, polioles, y otros materia-
les activos que contienen OH, preferiblemente lineales o
solo ligeramente ramificados, se pueden hacer reaccionar
con pequeñas cantidades molares de poliisocianatos, tal
como toliéndiisocianato, naftaléndiisocianato, trifenil-
metano-4,4',4''-triisocianato, etc., para preparar polio-
30 les de poliuretano que contienen OH, ó terminados por OH.



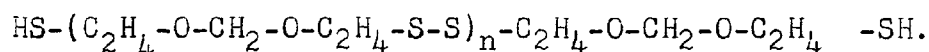
En vez de los poliisocianatos se pueden usar poliisotio-
cianatos.

Entre los aldehidos que se pueden usar se in-
cluyen el propionaldehido, butiraldehido, valeraldehido,
5 acroleína, metilacroleína, succinaldehido, benzaldehido,
tolualdehido, aldol, etc. Las cetonas que se pueden usar
son la acetona, 3-pentanona, 3-hexanona, 3-heptanona,
metiletilcetona, hexanodiona-2,5, ciclopentanona, ci-
clobutanona, acetofenona, etc. Otros telógenos útiles
10 son el glicidol, 1,2-epoxibutanol-4, 1,2-epoxipentanol-5,
etc. Se considera que los epoxialcoholes son telógenos
monómeros, ya que se pueden incorporar en alguna de las
secuencias de cadena inicial, dando un punto de transfe-
rencia de cadena y un grupo telomerizado. También se pue-
den usar polímeros de dieno conjugado dihidroxilado. Para
15 preparar estos polímeros se hace reaccionar un dihaluro
orgánico con un metal alcalino, formando un iniciador tal
como M-R-M, donde M es el metal alcalino y R es butano,
pentano, buteno, isobuteno, etc., de 4 a 20 átomos de
20 carbono. Luego se hace reaccionar el iniciador con un
diene conjugado de 4 a 6 átomos de carbono, por ejemplo
butadieno, para formar un polímero, M-(BDN)_x-R-(BDN)_y-M,
siendo x e y números tales que el polímero resultante
tiene un peso molecular medio tal como el antes indicado.
25 Después se trata el polímero con oxígeno, en un disolven-
te, para formar MO-(BDN)_x-R-(BDN)_y-OM, que se trata con
H₂SO₄ ó HCl, convirtiendo los grupos MO- en grupos HO-.
Si se desea, estos polímeros insaturados se pueden hidro-
genar, para separar todos o esencialmente todos los do-
bles enlaces alifáticos.
30



Se pueden usar aún otros telógenos, tales como polialcohol vinílico, o poliacetato de vinilo parcial o esencialmente totalmente hidrolizado, copolímeros de acetato de vinilo-butadieno, copolímeros de acetato de vinilo-estireno, copolímeros de acetato de vinilo-acrilonitrilo o metacrilonitrilo, copolímeros de acetato de vinilo-cloruro de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo-cloruro de vinilideno, así como copolímeros de acetato de vinilo y monómeros tales como dicloroestireno, éter de vinilo etilo, etileno, propileno, isobutileno, isopreno y similares.

Son ejemplos de mercaptanos, tioles, etc., que se pueden usar el 1-pentanotiol, 2-metil-1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, tiofenol, o-, m- y p-tiocresol, 1,2-etanoditiol, etanotiol, furfurilmercaptano, 1-hexanotiol, tio-1-naftol, 2-propanotiol, ditiordesorcina, tioglicerina, propanotritiol, 1,4-bencenoditiol, monotiohidroquinona, tiodiglicol y tiomonoglicol, y similares. También se pueden usar los polímeros "tiocol", y son generalmente polímeros de polisulfuro, que preferiblemente son predominantemente lineales y líquidos, teniendo grupos -SH terminales y una pluralidad de enlaces polisulfuro intralineales que conectan a las unidades de alcoholeno u oxialcoholeno que se repiten; algunas de ellas pueden estar ramificadas y reticuladas en cierto grado. Algunos de estos materiales tienen la fórmula general:



Los polímeros de "tiocol", así como otros politioles, tioglicoles, etc., se pueden hacer reaccionar con pequeñas cantidades molares de poliisocianatos orgánicos tales como tosiléndiisocianato, hexametiléndiisocianato, trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato, y similares, formando politiouretanos terminados en -SH, que también se pueden usar. En vez de los poliisocianatos se pueden usar para tal fin los correspondientes poliisotiocianatos orgánicos, tal como xililén-alfa,alfa'-diisotiocianato, etc. Se pueden usar mezclas de los diversos telógenos.

Los compuestos preferidos para preparar poliéteres de alta funcionalidad son los polioles alifáticos que tienen de 2 a 6 grupos -OH, y pesos moleculares medios de hasta 4000, tal como etilénglicol, 1,5-pentano-diol, dietilénglicol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexano-triol, pentaeritrita, el aducto de óxido de propileno con glicerina (que tiene un peso molecular de aproximadamente 260), hexosa, éteres de polialcohilénglicoles, -trioles, -tetroles, -pentoles y -hexoles, etc., y mezclas de ellos.

La cantidad de monómero a usar, en relación con el telógeno, dependerá del propósito final a conseguir. Sin embargo, en general, la relación entre los moles de epóxido o monómero y la funcionalidad (hidróxilo, sulfhídrido, cetona u oxígeno de aldehído) del telógeno variará entre aproximadamente 3500:1 y 1:100. Se puede decir que debe haber al menos 1 mol de monómero por mol de telógeno, y se debe usar al menos el monómero suficiente para proporcionar una pluralidad de nuevos enla-



ces éter. Se apreciará que cuando se desee un alcohol de poliéter alcoholénico de peso molecular relativamente alto (150.000), la relación molar entre monómero de epóxido u oxetano tal como óxido de etileno, y telógeno, de bajo peso molecular, tal como metanol, que tiene solo una función hidróxilo, será bastante alta, por ejemplo de aproximadamente 3400:1. Para preparar un polímero de peso molecular igual a 5000, a partir de óxido de propileno y 1,2,3-tri-(2-hidroxipropoxi)-propano, la relación molar entre epóxido y telógeno es de 70:1, y la relación de moles de epóxido a funcionalidad de hidróxilos del telógeno es de aproximadamente 23:1. Por otra parte, partiendo de un copolímero 50:50 de acetato de vinilo-estireno, parcial o totalmente hidrolizado, cuando se desea alterar su cristalinidad, sus características de formación de película, reducir su índice de deformación térmica, y similares, puede ser necesario tan solo hacerle reaccionar con una porción de los grupos hidróxilo, obteniendo los resultados deseados. En el último caso, desde un punto de vista estadístico, aún cuando se usara el epóxido suficiente para que teóricamente reaccionase con todos los grupos OH, es probable que algunos no reaccionaran, mientras que otros tendrán más de un enlace éter. Se puede decir que en el tipo de sistema de polimerización que se está considerando, el epóxido u oxetano continuará polimerizándose sobre el telógeno mientras se introduzca monómero en el sistema, y mientras cualquier impureza del sistema no detenga la polimerización o telomerización, y/o siempre que el catalizador no quede desactivado. Cuando se desee modificar solo el 5% de los



5 grupos OH de un polialcohol vinílico (acetato de vinilo completamente hidrolizado) que tenga un peso molecular de aproximadamente 30.000, para comunicar propiedades modificadas de deformación térmica por adición de óxido de etileno, la relación entre la funcionalidad de hidróxilo del telógeno y los moles de epóxido, tal como óxido de etileno, es igual a 20:1.

10 Este método se puede usar también para modificar polímeros de alto peso molecular, tales como los antes indicados. Así, cuando se juntan entre sí una solución de un alto polímero que contiene hidróxilo, el monomero de óxido cíclico polimerizable, y el catalizador, el óxido cíclico se adicionará a los grupos hidróxilo. Este procedimiento se denomina generalmente injerto, cuando
15 se aplica a los polímeros de alto peso molecular, pero se puede ver que implica la misma secuencia de reacciones aquí descrita como telomerización, cuando se aplica a moléculas pequeñas.

20 Los monómeros se pueden telomerizar, con el catalizador y telógeno, en masa, o en un disolvente (que puede facilitar la manipulación y transmisión de calor). También se pueden telomerizar bajo condiciones inertes y/o no oxidantes, por ejemplo bajo atmósfera de nitrógeno, argón, neon, helio, cripton u otra atmósfera inerte.
25 Como alternativa, se puede prescindir del gas inerte, y se puede telomerizar el monómero solo bajo presión de cualquier disolvente vaporizado, si se usa, monómero vaporizado, o telógeno. En algunos casos, la telomerización se puede efectuar en reactores que contienen aire,
30 o que están abiertos al aire, con tal de que el aire esté



exento de materiales que inhibirían la telomerización (es decir, la conversión o el peso molecular), y, especialmente, exento de H_2O , aunque este método puede ser peligroso, ya que algunos de los monómeros son inflamables, y algunas reacciones de telomerización van tan rápidas que son explosivas. Tanto el monómero como el telógeno deben ser solubles en el disolvente, que debe ser un disolvente inerte, o no reactivo. Son ejemplos de disolventes útiles el heptano, octano, ciclohexano, tolueno, benceno, trimetilpentano, cloruro de n-hexilo, cloruro de n-octilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetileno, tetrahidrofurano, etc., y mezclas de ellos.

Dado que muchos de los reaccionantes son volátiles, la telomerización se debe efectuar en un recipiente cerrado, y puede estar a presión. La presión debe ser al menos la suficiente para mantener el estado líquido, para la dispersión de catalizador y transmisión de calor, aunque se puede hacer burbujear monómero en la solución. La telomerización se puede efectuar a temperaturas de aproximadamente 0 a $150^{\circ}C$., aunque se pueden usar intervalos de temperatura algo mayores. Preferiblemente, para la telomerización se usan temperaturas de aproximadamente 15 a $80^{\circ}C$. Con algunos de los catalizadores se puede observar un periodo de inducción de aproximadamente $1/4$ a 2 horas, o más. Es muy conveniente telomerizar mientras se agita el o los monómeros, catalizador, telógeno y disolvente.

El catalizador queda generalmente muy bien dispersado, si no completamente disuelto (dispersado mo-



lecularmente) en la solución de polimerización. Así,
la centrifugación, aún después de dilución en un disol-
vente no viscoso, no separa generalmente ninguna propor-
ción importante del catalizador. Sin embargo, los métodos
5 químicos han resultado ser útiles para separar cantidades
grandes del catalizador. Se ha hallado que el intercambio
de iones, del polímero en una solución de metanol-agua,
reduce varias veces la conductividad del telómero, re-
duciendo su contenido de catalizador, o de residuo de
10 catalizador. El paso a través de un lecho de alúmina
activa, con o sin tratamiento anterior con amoniaco acuo-
so, reduce también el residuo catalítico en tales polí-
meros. La necesidad de separar el catalizador dependerá
del uso final del polímero.

15 La etapa de propagación de esta reacción es
exotérmica. Algunos monómeros se pueden telomerizar muy
rápidamente, en presencia de este catalizador. Esto se
puede controlar por la concentración del catalizador,
cuando un diluyente, y por elección adecuada de la tem-
20 peratura. Dado que la transmisión de calor durante la
propagación y transferencia puede ser crítica, en los
reactores discontinuos de tamaño medio y grande, se pue-
den usar reactores tipo bucle, para reducir el período
de inducción, haciendo ciclos de temperatura en el bu-
25 cle, ya que el producto es un líquido o semilíquido.
También se pueden usar sistemas continuos de telomeri-
zación, en los que el telógeno o monómero se introduce
en el sistema, y se saca polímero, etc.

30 Generalmente no se observa formación de gel
durante la telomerización con monómeros insaturados,



usando los catalizadores dobles de cianuro metálico, y, por tanto, no se necesitan normalmente inhibidores de gel. Convenientemente, se añaden antioxidantes o anti-degradantes, tales como fenil-beta-naftilamina, FBNA, u otros antidegradantes, antes o después de la polimerización, para evitar la degradación que podría ocurrir. La FBNA se puede usar en cantidad en peso aproximadamente igual a la cantidad del catalizador durante la telomerización. Algunos antidegradantes pueden retrasar la polimerización y se deben añadir después de la telomerización.

En la telomerización según la presente invención se prefiere añadir los ingredientes al reactor en el siguiente orden: catalizador, monómero y telógeno. Sin embargo, para muchos fines se pueden añadir al tiempo los tres materiales.

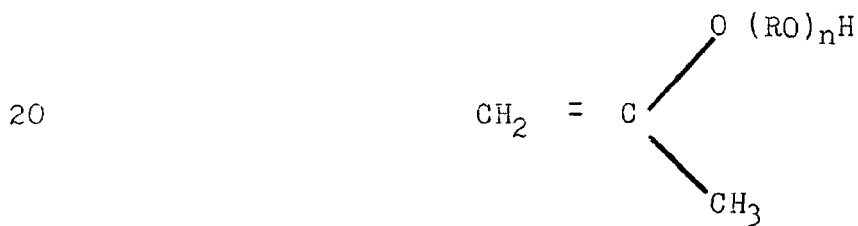
Para variar la distribución de pesos moleculares del telómero producido, se puede usar la adición de monómero y telómero por incrementos. Cuando se añade el monómero por incrementos, la distribución de pesos moleculares se hace más estrecha, aparentemente como resultado de la ley de acción de masas, es decir, cuando la concentración del monómero es menor, se favorece relativamente la reacción de transferencia. Por otra parte, la adición del telógeno por incrementos conduce a una distribución más amplia del peso molecular, esencialmente por la misma razón que antes, es decir, la concentración del agente de transferencia es inicialmente menor, y así se favorece la etapa de propagación.

El disolvente se puede añadir por separado o



mezclar con uno o más de los ingredientes. Preferiblemente se añade primero al reactor, o hay algo de disolvente en el reactor, antes de la adición de los otros ingredientes.

5 Los polímeros y copolímeros (o telómeros y cotelómeros) preparados según el método de la presente invención, tienen pesos moleculares medios de al menos 300, preferiblemente de aproximadamente 300 a 150.000, o más. Varían físicamente entre aceites ligeros y sólidos o
10 semisólidos pegajosos, o incluso sólidos. Algunos son sustancias polímeras de una fase, otros pueden contener dos fases, una de ellas un aceite y otra un polímero cristalino o polímero insoluble de alto peso molecular. Según el telógeno usado, tendrán por término medio de 1
15 a 4 grupos hidróxilo, o más, y una pluralidad de enlaces éter. Por ejemplo, cuando se usa acetona como telógeno, el polímero resultante tiene la fórmula general:



El tratamiento del telómero por hidrólisis
ácida suave, o con resinas intercambiadoras de iones,
25 separa el grupo isopropenilo, y dá H-O-(RO)_n-H. Si el telómero es un cotelómero de óxido de propileno y éter de alilo glicidilo, la hidrólisis ácida o tratamiento de intercambio de iones no afectará a los dobles enlaces del alilo. Los monoalcoholes darán también po-
30 límeros monofuncionales. Los dioles, polioles y telógenos



de mayor funcionalidad proporcionarán telómeros de la misma funcionalidad que el telógeno. El polímero crece generalmente por un extremo con el telógeno monofuncional, y por los dos extremos de los telógenos difuncionales, o de mayor funcionalidad. Se pueden producir cotelómero de bloque, añadiendo alternativamente diversos monómeros, para aumentar la rigidez, etc. El uso de algunos monómeros insaturados permite que el cotelómero resultante sea vulcanizado después de ser extendido con diisocianato u otro agente extensor, dentro del intervalo de pesos moleculares útil para la preparación de cauchos.

Los telómeros producidos por el método de la presente invención son útiles de muchas formas. Son útiles como agentes tensoactivos no iónicos, como lubricantes de superficies metal-metal, como aprestos textiles, o agentes de acabado, como refrigerantes para motores de combustión interna, y como fluidos de freno hidráulico. Se pueden usar para hacer revestimientos y películas protectoras, para embalaje. Los telómeros que tienen funcionalidades de hidroxilo medias de 2, 3 o más grupos hidroxilo por molécula, se pueden usar para preparar espumas de poliuretano, rígidas y flexibles (para almohadas, colchones, aislamiento de neveras), por reacción con poliisocianatos, en presencia de aminas terciarias, estaño u otros catalizadores, siliconas, etc. Tales telómeros se pueden emplear también para preparar poliuretanos que se pueden tratar en rodillos (gomas) o que se pueden moldear por colada, para casquillos, revestimientos (prendas de vestir), estratificadas (paneles de pared), etc. Los telómeros líquidos de la invención que tienen un peso molecular medio de hasta aproximadamente



5000, de óxido de propileno u óxido de buteno, etc., y un diol o triol de bajo peso molecular, son particularmente útiles para preparar poliéter uretanos. Cuanto tales gomas que se pueden tratar en rodillos contienen insaturación (dobles enlaces carbono-carbono), se pueden curar por los métodos usuales de curado de caucho, según la cantidad de insaturación, tal como usando sistema de curado de caucho natural o de caucho butilo. Los telómeros de la invención se pueden usar también para hacer poliuretanos, por reacción con fosgeno y diamina. Además, estos telómeros se pueden hacer reaccionar con ácidos mono- y policarboxílicos, preparando poliésteres de alto peso molecular. Los telómeros preparados con altos polímeros modificados con epóxido y oxetano, tal como los de polímeros de acetato de vinilo hidrolizado, tienen cambios de plasticidad, valor de la deformación térmica a la temperatura, etc.

Los polímeros (telómeros y cotelómeros) preparados por el método de la presente invención, así como sus productos de extensión con isocianatos, etc., se pueden elaborar o mezclar, si se desea, con los materiales usuales de elaboración de caucho y plástico, tales como agentes de curado, antioxidantes, cargas, extensores, absorbentes de luz ultravioleta, materiales resistentes al fuego, colorantes, pigmentos, plastificantes, lubricantes, otros cauchos, resinas, plásticos y similares.

Monómero

Entre los óxidos cíclicos orgánicos a telomerizar o polimerizar se incluye cualquier óxido cíclico (tal como 1,2-epóxido, oxetano, oxetano 3-sustituído u oxetano



3,3-disustituído), que tenga un anillo de oxígeno-carbono en el que un átomo de oxígeno esté unido a 2 ó 3 átomos de carbono del anillo, el cual se abrirá y telomerizará con el mismo u otro monómero de óxido cíclico, en presencia del catalizador, y teniendo hasta un total de 18 átomos de carbono. Estos monómeros pueden contener también 1, 2 o más, preferiblemente solo un doble enlace carbono-carbono alifático. También se pueden emplear los derivados alquencil-, éter- y halógeno-sustituídos (excepto los derivados halógeno-sustituídos fácilmente ionizables) de estos óxidos cíclicos. Estos óxidos cíclicos deben ser puros, o esencialmente puros, para obtener los mejores resultados.

Son ejemplos de óxidos cíclicos útiles el óxido de etileno (1,2-epoxietano), óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-buteno (o 1,2-epoxibuteno), monóxido de 1,2-dodecano, monóxido de isobutileno, óxido de estireno, óxido de 1,2-penteno, óxido de isopenteno, óxido de 1,2-diisobutileno, óxido de 1,2-hexeno, óxido de 1,2-hepteno, éter de alilo glicidilo, óxido de isohepteno, óxido de 1,2-octeno, óxido de 1,2-noneno, óxido de 1,2-deceno, óxido de 1,2-undeceno, éter de metilo glicidilo, éter de etilo glicidilo, éter de fenilo glicidilo, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, oxetano (C_3H_6O), éter de toluilo glicidilo, 3,3-dimetiloxetano, 3-n-noniloxetano, -3-alil-3-metiloxetano, 3-vinil-3-metiloxetano, óxido de 1,2-pentadeceno, 3,3-dietiloxetano, 3-etil-3-butiloxetano, 3-clorometilénoxetano, 3-clorometil-3-metiloxetano, 3-metil-3-etiloxetano, y otros óxidos cíclicos. De entre estos materiales, se prefiere usar



los óxidos cíclicos de menor peso molecular, tales como
óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butile-
no, etc., que contienen de 2 a 12 átomos de carbono. Para
la telomerización se pueden usar mezclas de 2, 3, 4, 5, ó
5 más de los monómeros de óxido cíclico.

Para su uso en la preparación de piezas cola-
das y similares, se puede hacer reaccionar uno o más de
los anteriores óxidos cíclicos con uno o más óxidos cí-
clicos que tengan 2, 3 o más anillos de 2 a 3 átomos de
10 carbono y 1 átomo de oxígeno, en cantidades de hasta 20%
en moles sobre los monómeros totales, para proporcionar
puntos de reticulación en el polímero. Son ejemplos de
estos óxidos cíclicos (es decir, di-, tri-, etc., epó-
xidos y/o oxetanos): dióxido de butadieno, dióxido de li-
15 moneno, bis-(3-oxetano)-butano, bis-(3-oxetano)- hexano,
el producto de reacción de epíclorhidrina y floroglucina,
el producto de reacción de 3-cloro-oxetano y pentaeritri-
ta, y similares, y mezclas de ellos.

Catalizador

20 El catalizador se prepara de la forma más útil
haciendo reaccionar un complejo de cianuro de metal de
transición con una sal metálica, en medios acuosos. Es
muy conveniente la separación de una cantidad sustancial,
o de todo el agua presente en el catalizador, para refor-
25 zar la actividad del catalizador, aunque parecería que
la separación de todo el agua no es practicable, y puede
no ser deseable. Una forma de separar la mayor parte del
agua, y de reforzar aún más la actividad del catalizador
consiste en tratarlo con un material adicional, formador
30 de complejos o coordinador, tal como un alcohol, éter,



éster, sulfuro, cetona, aldehído, amida y/o nitrilo.

En general, los catalizadores empleados en la presente invención tienen las siguientes fórmulas racionales: $M_a \angle \overline{M}' (CN)_b \angle_c$ y/o $M_a \angle \overline{M}' \angle (CN)_r (X)_t \angle_b \angle_c$.

5 M es un ión metálico que forma un enlace metal-oxígeno que es relativamente más estable que el enlace de coordinación entre el metal y el átomo de nitrógeno del grupo ciano, CN. Por otra parte, M' es un ión de metal de transición que tiene más de una forma de valencia estable, y
10 forma un enlace covalente relativamente fuerte con el átomo de carbono del grupo CN. Un catalizador individual puede contener más de un tipo de ión metálico M o M' en su estructura. El agrupamiento de estos metales, con el ión cianuro que comparte electrones con los dos iones metálicos, existe generalmente en la forma polímera de la
15 forma siguiente: $\text{)-M'-CN...M...NC-M'(-)}_n$, donde n es un número, y se pueden formar superpómeros tridimensionales, según los números de coordinación de M y M'. Además, de los iones metálicos que producen catalizadores de cianuro activos, todos se pueden coordinar con 6 grupos.
20 La mayoría de los hexacianoferratos (III), incluyendo el hexacianoferrato (III) de cinc, tienen una retícula cúbica centrada en las caras, como estructura básica.

El grupo CN^- del catalizador es el grupo de puenteo, y puede constituir todos los grupos de puenteo del catalizador. Sin embargo, puede haber otros
25 grupos de puenteo presentes en el catalizador, siempre que el catalizador contenga al menos una mayoría de grupos de puenteo CN^- . Así, r y t son números, y r es mayor que t. El número t es cero cuando el grupo CN
30



es el único de puenteo. Otros grupos de puenteo, X, a la derecha de la fórmula anterior, que pueden estar presentes con el grupo CN^- , pueden ser el F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO , O^{2-} , CO , H_2O , NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$, u otro radical ácido, SO_4^{2-} , CNO^- (cianato), CNS^- (tiocianato), NCO^- (isocianato) y NCS^- (isotiocianato), etc.

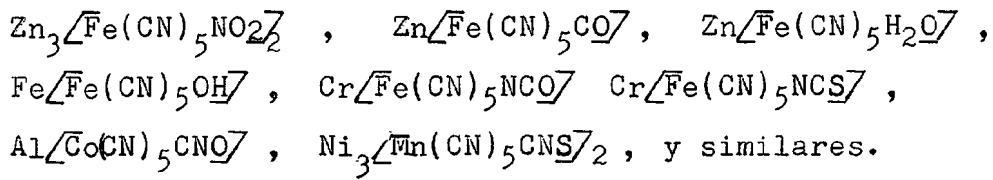
En las fórmulas anteriores, M es preferiblemente un metal elegido del grupo que consta de Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Mn(II) y Cr(III). Por otra parte, M' es preferiblemente un metal elegido del grupo que consta de Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), V(IV) y V(V). Además, a, b y c son números cuyos valores son función de las valencias y números de coordinación de M y M', y la carga positiva neta total sobre M, multiplicada por a, debe ser esencialmente igual a la carga negativa neta total sobre $[M'(CN)_b]$ ó sobre $[M' (CN)_r (X)_t]_b$ multiplicada por c. En la mayoría de los casos, b corresponde al número de coordinación de M', y generalmente es 6.

Son ejemplos de catalizadores que caen dentro de la anterior descripción, y que se pueden usar, el hexacianoferrato (III) de cinc, hexacianoferrato (II) de cinc, hexacianoferrato (II) de níquel (II), hexacianoferrato (III) de níquel (II), hidrato de hexacianoferrato (III) de cinc, hexacianoferrato (II) de cobalto (II), hidrato de hexacianoferrato (III) de níquel (II), hexacianoferrato (III) ferroso, hexacianocobaltato (III) de cobalto (II), hexacianocobaltato (II) de cinc, hexacianomanganato (II) de cinc, hexacianocromato (III) de cinc,



yodopentacianoferrato (III) de cinc, cloropentacianoferrato (II) de cobalto (II), bromopentacianoferrato (II) de cobalto (II), fluoropentacianoferrato (III) de hierro (II), clorobromotetracianoferrato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de hierro (III), diclorotetracianoferrato (III) de aluminio, bromopentacianoferrato (III) de molibdeno (IV), cloropentacianoferrato (II) de molibdeno (VI), hexacianocromato (II) de vanadio (IV), hexacianoferrato (III) de vanadio (V), hexacianomanganato (III) de estroncio (II), hexacianovanadato (IV) de wolframio (IV), cloropentacianovanadato (V) de aluminio, hexacianoferrato (III) de wolframio (VI), hexacianoferrato (II) de manganeso (II), hexacianoferrato (III) de cromo (III), etc. Se pueden usar aún otros cianuros complejos, tales como

15 $Zn\sqrt{Fe(CN)_5NO}$,



20 En general, los catalizadores complejos de la invención se preparan haciendo reaccionar soluciones acuosas de sales, que dan un precipitado de una sal metálica de un anión complejo de metal de transición. Por ejemplo, $M_aZ + M''\sqrt{M'(Y)_b}$ /_c \longrightarrow $M_a\sqrt{M'(Y)_b}$ /_c + $M''Z$,

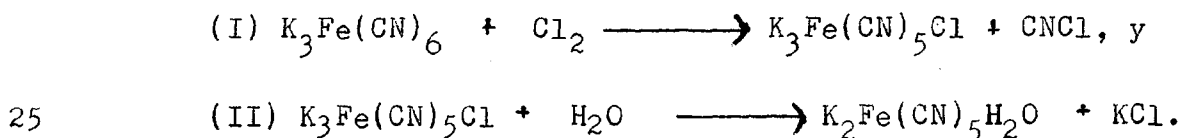
25 donde M es un ión metálico que precipita sales de anión complejo, por ejemplo de Zn⁺⁺. En esta ecuación, a, b y c son números, pero no son necesariamente iguales en ambos lados de la ecuación, ya que sus valores, de nuevo, son función de las valencias y números de coordinación de M, M' y M'', y posiblemente de Y y Z. Z es un haluro u

30



otro anión, por ejemplo Cl^- ; M'' es un ión hidrógeno o un ión metálico cuyas sales con anión complejo son solubles en agua u otro disolvente, por ejemplo K^+ o Ca^{++} ; M' es un ión de metal de transición formador de complejos, por ejemplo Fe^{+++} ; e Y es un anión formador de complejos, por ejemplo CN^- . Se puede usar un exceso de M_aZ .

Usando la sal M_aZ se introducen generalmente en el complejo pocos o ninguno de los otros grupos de puenteo, o ligandos, que se pueden usar para reemplazar parte de los grupos ciano (CN^-). Más bien se introducen en el complejo empleando la sal $\text{M}''\text{M}'(\text{Y})_b\text{Z}_c$ que contiene el ligando, o, más correctamente, una sal que tiene la fórmula $\text{M}''\text{M}'(\text{CN})_r(\text{X})_t\text{Z}_b\text{Z}_c$, donde t es un número que depende de la valencia de M'' , y los otros símbolos usados son los mismos antes identificados. Por ejemplo, en vez del ferricianuro potásico, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, se usa $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2$, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}$, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Cl}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_4\text{BrF}$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5\text{OH}$, $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_5\text{CNO}$, $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_4(\text{CNS})_2$, $\text{Ca}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NCO}$, $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NCS}$ etc., Son ejemplos de la preparación de tales materiales de partida:



También ellos se pueden preparar hirviendo un material tal como $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en KCl acuoso, ácido oxálico u otra sal, etc. Se pueden usar aún otros métodos. Por ejemplo, véase "Cyanogen Compounds" (Compuestos de cianógeno),



Williams, 2^a ed., 1948, Edward Arnold and Co., Londres, pag. 252 y otras.

Las sales se deben hacer reaccionar en concentración sustancial en medios acuosos, a temperatura ambiente, y también preferiblemente en aire, o a presión atmosférica. Sin embargo, se puede usar calor, y el catalizador se puede preparar bajo condiciones sustancial o totalmente exentas de oxígeno. Las sales que se usan son el cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, oxinitrato, nitrato, sulfato, o sal de ácido carboxílico tal como acetato, formato, propionato, glicolato, y similares, de un elemento M del grupo antes definido, u otras sales de M, y mezclas de ellas. Se prefieren las sales haluro de M, o materiales que formen la sal haluro, ya que proporcionan catalizadores que tienen la mejor actividad. Generalmente se hace reaccionar un exceso de la sal M con un compuesto de cianuro M', etc., de Na, K, Li, Ca, etc. Se pueden usar mezclas de estas sales.

Si el precipitado resultante se filtra, justamente entonces, o se separa de otra forma del agua, tal como usando una centrífuga, y se seca sin más lavado, se ha hallado que el complejo precipitado no es catalítico, es decir, no puede polimerizar a los óxidos orgánicos en cantidad práctica.

Evidentemente, los iones extraños de la solución usada para formar el precipitado, son fácilmente ocluidos en el complejo. Los aniones (Cl^- , etc.) se coordinan a los iones metálicos del retículo, cargados positivamente, y los cationes (K^+) se coordinan a los átomos de nitrógeno, cargados negativamente, de los grupos



de puenteo de cianuro. Estos iones, especialmente aque-
llos aniones que se coordinan a, o están asociados con
el átomo M, inhiben la actividad catalítica, o impiden
que el complejo produzca una polimerización apreciable.
5 Además, estos iones, por ejemplo el Cl, fácilmente ioni-
zable, pueden terminar la cadena polímera.

Por otra parte, si el complejo se trata
o se lava una o más veces con agua, algunos o un número
sustancial, de estos iones ocluidos son separados del pre-
10 cipitado, o de la superficie del retículo cristalino, y
el complejo se convierte en catalizador activo para la po-
limerización de óxidos cíclicos orgánicos. Se desea sepa-
rar todos, o una cantidad sustancial de estos iones ocluí-
dos, para reforzar lo más posible la actividad catalí-
15 tica del complejo. Sin embargo, desde un punto de vista
práctico, puede no ser posible separar todos ellos, debido
a las operaciones y tiempo requeridos. Además, algunos
de estos iones están probablemente atrapados en el retí-
culo cristalino, y no se pueden separar con facilidad. Sin
20 embargo, su presencia se ha de reducir lo más que se pueda.
Después de lavar con agua, el complejo tendrá una cantidad
de agua apreciable, dependiendo del número de lavados y del
grado de secado después de cada lavado con agua. Estos ca-
talizadores resultantes tendrán entonces la siguientes fór-
25 mulas racionales: $M_a \overline{M}' (CN)_b \overline{Z}_c \cdot (H_2O)_d$ y/o
 $M_a \overline{M}' \overline{Z} (CN)_r (X)_t \overline{Z}_b \overline{Z}_c \cdot (H_2O)_d$, donde \underline{d} es un número, y
M, M', CN, X, \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} , \underline{r} y \underline{t} tienen el significado an-
tes definido. Si el catalizador se seca o calienta suave-
mente durante extensos periodos de tiempo, \underline{d} puede ser
30 igual o aproximarse a cero.



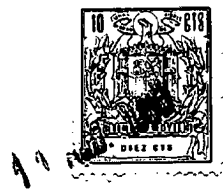
Además, para obtener la mejor actividad en el catalizador para la polimerización, se añade un material orgánico o agente formador de complejo orgánico al precipitado de catalizador, preferiblemente antes de centrifugarlo o filtrarlo, se mezcla con el agua durante el lavado del precipitado; se usa solo como medio de lavado, con tal de que reemplace o disuelva a los iones ocultos; o se usa para tratar o lavar el precipitado, después de haberlo lavado con agua, para reemplazar al menos una parte del agua. Se usa la cantidad suficiente de tal material orgánico para efectuar estos resultados, con el fin de activar y/o reforzar la actividad del catalizador. Además, tal material orgánico debe coordinarse, para mayor conveniencia, con el elemento o ión M , y debe ser convenientemente uno o más materiales orgánicos de peso molecular relativamente bajo. El material orgánico debe ser preferiblemente miscible con o soluble en agua, o serlo sustancialmente; tener una cadena sustancialmente recta, o estar exento de grupos voluminosos; y tener hasta 18 átomos de carbono, incluso más preferiblemente solo hasta 10 átomos de carbono, y ser líquido a temperatura ambiente.

Son ejemplos de materiales orgánicos para su uso en el tratamiento de los catalizadores dobles de cianuro metálico los alcoholes, aldehidos y cetonas tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, hexanol, octanol y alcohol terc-butílico, formaldehido, acetaldehido, acetaldelido, propionaldehido, butiraldehido, isobutiraldehido, glioxal, benzaldehido y tolualdehido, y acetona, metiletilcetona, 3-pentanona, 2-pentanona y 2-hexanona. También son útiles los éteres tales como los



poliéteres cíclicos orgánicos. Son ejemplos de tales éteres cíclicos el m-dioxano, p-dioxano, trioximetileno, paraldehido, etc. También son útiles como agentes de tratamiento los monoéteres saturados alifáticos y poliéteres alifáticos acíclicos. Son ejemplos de tales éteres el éter etílico, 1-etoxipentano, éter bis-(b-cloroetílico), éter bis-(b-etoxietílico) o digliet, éter butílico, éter de etilo propilo, éter bis-(b-metoxietílico) o diglima, éter dimetílico del etilénglicol, éter dimetílico del trietilénglicol, dimetoximetano, acetal, éter de metilo propilo, dietoximetano, éter dimetílico del octaetilénglicol, etc., de los cuales se prefieren los poliéteres acíclicos. Todavía se pueden usar otros agentes formadores de complejos orgánicos, tales como las amidas, ésteres, nitrilos y sulfuros, de los cuales son ejemplos los siguientes: formamida, acetamida, propionamida, butiramida, y valeramida; formato de amilo, formato de etilo, formato de n-hexilo, formato de n-propilo, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo y diacetato de tretilénglicol; acetonitrilo, propionitrilo, y butironitrilo; y sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de dibutilo, sulfuro de dipropilo y sulfuro de diamilo, etc. Se prefieren los éteres que tienen más de 1 átomos de oxígeno, y que forman un enlace de quelato respecto a M. Se pueden usar mezclas de estos agentes orgánicos de tratamiento. El exceso de estos agentes orgánicos de tratamiento, que no forman complejo con el catalizador, especialmente los compuestos de alto punto de ebullición, se puede separar por extracción con pentano, hexano, etc.

Después del tratamiento con el material



orgánico anterior, los catalizadores tienen las siguientes fórmulas racionales:

5 $M_a \overline{M'} (CN)_b \overline{Z}_c \cdot (H_2O)_d \cdot (R)_e$ y/o $M_a \overline{M'} \overline{[(CN)_r (X)_t]_b \overline{Z}_c} \cdot (H_2O)_d \cdot (R)_e$. En estas fórmulas, d puede ser un número, fraccionario, o cero, y e es un número que, puesto que el catalizador es un complejo no estequiométrico en el que diversas cantidades de H₂O y R se pueden unir a las diversas M', puede ser un número fraccionario más que un entero. El

10 número e es cero cuando el complejo no se trata con R. R es uno o más de los productos orgánicos formadores de complejos, amidas, alcoholes, aldehidos, ésteres, éteres, etc., antes indicados. M, M', CN, X, a, b, c, r y t tienen los significados antes discutidos. En general, d y e tendrán

15 valores correspondientes, al menos en parte, al número de coordinación de M. Sin embargo, tanto el H₂O como el R pueden ser ocluidos en la retícula cristalina. En general, la suma del oxígeno, nitrógeno y/o azufre, u otros átomos de coordinación de H₂O y R (según el agente orgánico formador de complejos) es igual a de aproximadamente 0,1 hasta

20 aproximadamente 5,0 átomos-gramo como máximo, por átomo-gramo de M. El posterior secado o calentamiento del catalizador, para separar todo el agua y/o R, produce una pérdida o disminución sustancial de la actividad catalítica del catalizador.

25

Como lo muestran las anteriores fórmulas, si no se usa material orgánico formador de complejos, R no estará presente, y por tanto e puede ser cero. Así, la fórmula general de estos catalizadores es $M_a (K)_c \cdot (H_2O)_d \cdot (R)_e$, donde M, H₂O, R, a, c, d y e tienen el signifi-

30



5 cado antes indicado, donde \underline{d} y \underline{e} pueden también ser o aproximarse a cero, donde K se elige del grupo que consta de $M' (CN)_b$ y $M' \left[(CN)_r (X)_t \right]_b$, y donde M' , CN , X , \underline{b} , \underline{r} y \underline{t} tienen los significados antes indicados. Respecto a los subíndices de las fórmulas anteriores, en los números se incluyen enteros así como números fraccionarios.

10 Se ha de observar que si el catalizador es simplemente filtrado o centrifugado de la solución en la que se preparó y lavó con uno de los monómeros de óxido cíclico polimerizable, presenta poca o ninguna actividad catalítica para la posterior polimerización de dichos monómeros. Por otra parte, si el catalizador se lava con agua y el éter, o el éter u otro compuesto orgánico formador de complejos, como se ha descrito antes, y luego
15 con uno de los monómeros de óxido cíclico polimerizable, se obtiene un iniciador de polimerización que se puede almacenar.

Después de las operaciones de lavado, el precipitado o catalizador se puede usar como tal. Sin embargo, se prefiere secarlo, para separar el exceso de
20 agente de tratamiento y cualquier H_2O fácilmente separable que quede, y para proporcionarlo en una forma que se manipule con facilidad. Tal secado se efectúa fácilmente sometiendo el catalizador a vacío, o calentándolo al aire, o en una atmósfera inerte, a temperatura de hasta
25 aproximadamente $100^\circ C$. Se prefiere más secar a vacío (por ejemplo de 0,5 a 1 mm. Hg.), a baja temperatura, por ejemplo aproximadamente a temperatura ambiente ($25^\circ C$.), o en una corriente de aire, nitrógeno o gas inerte a $25^\circ C$.,
30 o al menos a una temperatura mayor de aproximadamente $5^\circ C$.

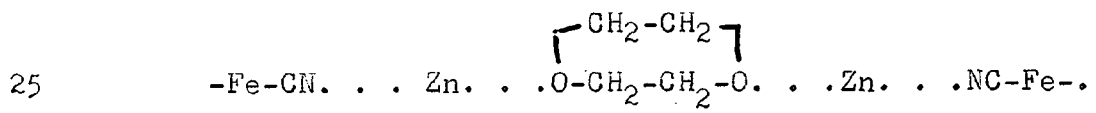


El catalizador tratado térmicamente se ha de usar general-
mente con concentraciones mayores que el catalizador tra-
tado a vacío. A medida que aumenta la temperatura durante
el secado, disminuye la actividad del catalizador para la
5 polimerización. Por tanto, se han de evitar las temperaturas
altas. Se puede considerar que 200°C. es la temperatura má-
xima. Durante el tratamiento térmico, se cree que algo de
los compuestos oxigenados, y otros compuestos orgánicos de
tratamiento, se puede perder, dejando vacíos en el retículo
10 cristalino, y los átomos del retículo cristalino se pueden
redistribuir, satisfaciendo los requisitos de coordinación
de los metales. El calentamiento puede también eliminar
CN⁻ en forma de (CN)₂, y reducir el M'. Además, puede
aumentar el peso molecular del catalizador, y se puede re-
15 ducir el número de iones metálicos "expuestos" sobre la
superficie del catalizador, o de puntos activos, redu-
ciendo así la actividad del catalizador para la polimeri-
zación de epóxido y oxietano. Por tanto, se prefiere que
la operación de secado deje el mayor número posible de iones
20 M expuestos en el retículo del complejo, y que el catali-
zador esté en forma finamente dividida, o de partículas,
para obtener los mejores resultados para la polimerización.
Además, los catalizadores recientemente preparados (preci-
pitados, lavados y secados) se prefieren a los catalizado-
25 res que han sido envejecidos o almacenados durante exten-
sos períodos de tiempo, ya que los catalizadores se descom-
ponen lentamente cuando se almacenan. El catalizador se
puede almacenar durante períodos más largos a menores tem-
peraturas.

30 No se sabe exactamente qué es lo que hace



Que los complejos dobles de cianuro metálico, especialmente aquellos que son tratados con los anteriores materiales orgánicos formadores de complejos (éter, etc.), sean tan útiles en la polimerización de óxidos cíclicos orgánicos. Aunque la siguiente discusión se refiere al tratamiento del catalizador doble de cianuro metálico con éteres, se apreciará que será también válida, en general, para el tratamiento de tal catalizador con los otros agentes orgánicos de tratamiento antes indicados. Se ha mostrado que, por ejemplo, respecto al hexacianoferrato de cinc como ilustración, cuando el precipitado se lava con dioxano se produce un catalizador más eficaz. Durante este tratamiento con dioxano, se cree que tiene lugar un cierto número de reacciones: (1) se oxidan algunos de los iones cloruro del retículo, lo que produce la reducción del Fe (III) a Fe (II); (2) el cloro de la reacción (1) reacciona con el agua y éter presentes durante el tratamiento de lavado, dando Cl⁻ y éter clorado; (3) los sucesivos lavados eliminan algo de los productos de la reacción (2); y (4) los átomos de oxígeno del éter se coordinan aparentemente con los iones cinc del retículo, redistribuyendo la estructura del retículo por inserción de grupos dioxano entre los iones cinc, como sigue:



Así, en el caso de algunos de los complejos de dioxano-hexacianoferrato de cinc, los análisis elementales revelaron que eran aparentemente complejos no estequiométricos que tenía la fórmula $Zn_3 \sqrt[2]{Fe(CN)_6} (C_4H_8O_2)_x (H_2O)_y$, donde $y = 1$ a 2 , y $x = 2,5$ a $3,1$. Según los análisis infra-



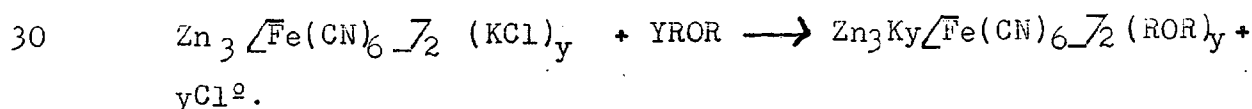
5 rojo y elemental, se puede clorar algo del dioxano del complejo, y algo del H₂O puede estar en forma de grupos -OH u -O-. Tal como se preparan corrientemente, estos complejos contenían generalmente de aproximadamente 4 a 5% de Cl⁻, y una cantidad menor de K⁺.

 Si el catalizador se prepara con Zn(NO₃)₂ en vez de ZnCl₂, se incorpora en el catalizador aproximadamente el 50% de la cantidad normal de dioxano. Este catalizador no es tan eficaz como el preparado con el cloruro.

10 Aunque se cree que gran parte del hierro del complejo de éter (u otro resto orgánico formador de complejos) y hexacianoferrato de cinc, es Fe(II), como resultado de la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar durante la preparación, el complejo de dioxano preparado
15 con ZnCl₂ y K₄Fe(CN)₆ no es tan activo, aún a temperaturas de polimerización de 80°C. Los análisis mostraron que se incorporó en tales complejos una cantidad reducida de dioxano, y que el contenido de cloro era alto.

 El menor efecto catalítico cuando se usa
20 Zn(NO₃)₂ ó K₄Fe(CN)₆ en la preparación del complejo catalítico, está aparentemente relacionado con el mecanismo de la reacción éter-hexacianoferrato. Este mecanismo se puede considerar como sigue. A medida que los iones cloruro de los iones de cinc de la superficie del retículo cristalino transfieren electrones a la agrupación Zn...NC-Fe,
25 las moléculas de éter pueden desplazar a los átomos de cloro resultantes, y formar enlaces coordinados éter-cinc.

Por ejemplo:

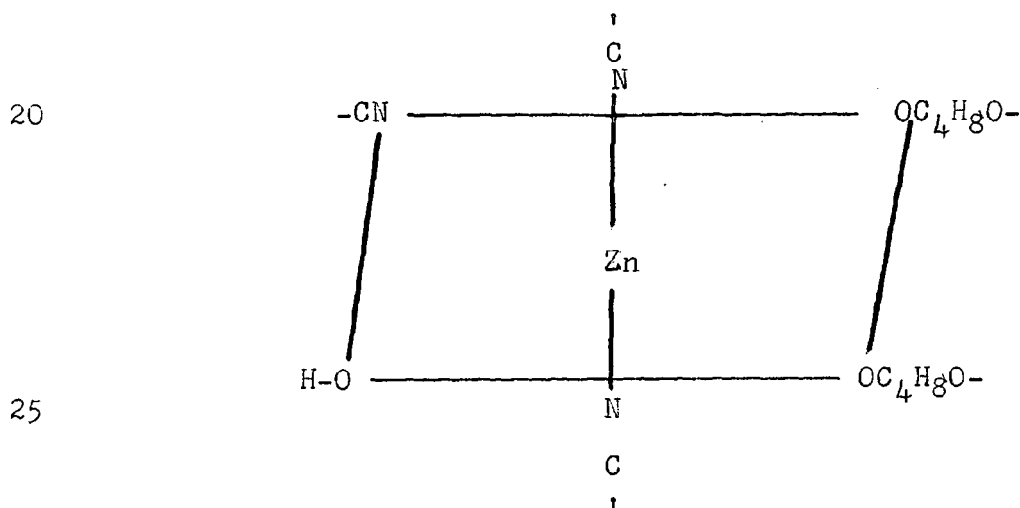




(Nota: en la anterior ecuación, y puede no ser igual que en las fórmulas anteriores).

5 La fuerza impulsora de esta reacción es la separación de Cl_2 por disolución del gas en el agua y éter, y reacción del Cl_2 con el éter.

10 Esta reacción de oxidación-reducción y desplazamiento del cloro por éter está acompañada por cambio del retículo cristalino. Según los análisis elementales e infrarrojo, la mayoría de los iones cinc del retículo parecen formar enlaces de coordinación con de 1 a 4 átomos de oxígeno. En esta coordinación están implicados los átomos de oxígeno de tanto el agua como el éter. El análisis a rayos X y las medidas de densidad confirmaron este cambio de retículo. Así, los átomos de oxígeno del éter com-
15 piten con los grupos CN del anión $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$, para producir una estructura polímera con más iones cinc expuestos, como se indica a continuación.



30 Este procedimiento de "abrir" el retículo está ayudado por la presencia de agua durante el tratamiento con éter. Aparentemente, el agua disuelve las secciones



de anión $\text{Fe}(\text{CN})_6$ del retículo que están coordinadas a iones K^+ , y queda una parte mayor de retículo expuesta al éter durante la reacción de hexacianoferrato-éter.

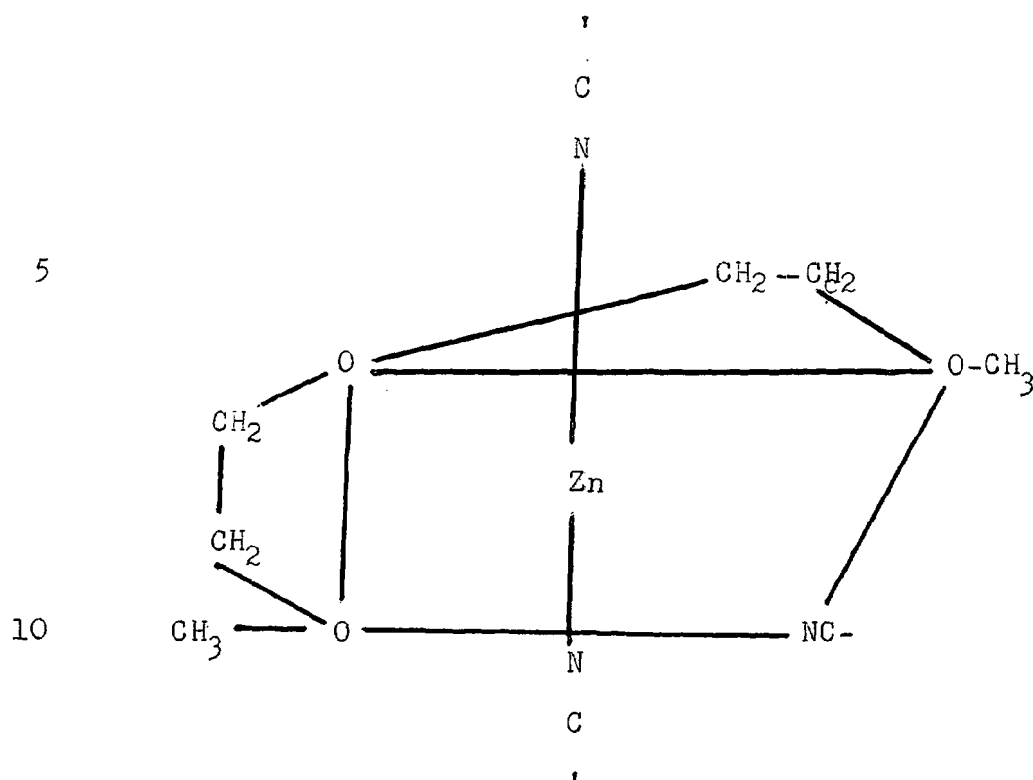
5 Una técnica para separar agua de la estructura de retículo consiste en desplazar el agua con éter, y separar la primera por destilación aceotrópica. La destilación se efectúa mejor a vacío, a temperatura ambiente o aproximadamente ambiente, es decir, de 5 a 40°C ., para evitar la descomposición del complejo, que puede tener
10 lugar a temperaturas elevadas, como se ha discutido antes. En cualquier caso, las temperaturas no deben pasar de 100 ó 200°C ., como se ha discutido antes, ni bajar de aproximadamente 5°C . En esta destilación se puede usar hexano, u otros disolventes inertes y esencialmente insolubles en
15 agua, de punto de ebullición relativamente bajo, tales como heptano, tolueno, benceno, pentano, 2-clorobutano, ciclohexano, ciclopentano, cloruro de etileno, y butano, para separar el agua del éter, a medida que se recoge el destilado en un colector. De esta forma se separa toda el
20 agua desplazable; sin embargo, queda invariablemente algo de agua atrapada en el retículo. Se pueden usar otros métodos para separar el agua.

Los iones cloruro pueden inhibir la reacción de polimerización. Se pueden usar varios métodos para reducir el contenido de cloro ionizable, u otros aniones
25 ionizables, en los catalizadores. Por ejemplo, en un método se lava el catalizador con una solución que contiene éter y agua, y se separa la sal cloruro, soluble. En otro método se prepara el hexacianoferrato de cinc haciendo
30 reaccionar compuestos tales como $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{AlFe}(\text{CN})_6$



o $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ con ZnCl_2 . Luego es separado por el éter, durante la operación de lavado, el haluro correspondiente, que se forma y queda ocluído en los cristales de $\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot\frac{7}{2}$. Cuando las preparaciones se hacen con $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, se produce KCl , insoluble en éter. Sin embargo, cuando se prepara hexacianoferrato de cinc por el según método de los anteriores, se produce CaCl_2 , AlCl_3 ó LiCl , solubles en éter (agente orgánico de tratamiento). Además, cuando hay iones tales como Cl^- unidos al complejo por enlaces covalente, aparentemente no afectan de modo adverso a la polimerización de los epóxidos y oxetanos. De hecho, los materiales orgánicos formadores de complejos, tal como los éteres clorados, pueden perfeccionar la eficacia del catalizador, debido a que los éteres halogenados pueden ser desplazados por los epóxidos y oxetanos, para iniciar la polimerización, más fácilmente que los éteres no halogenados.

Quando el catalizador se trata con éteres de polietilén glicol se obtiene un catalizador muy activo. Aparentemente forman un enlace de quelato con el ión cinc. La formación de un quelato complejo aumenta la fuerza impulsora de la reacción hexacianoferrato-éter, y proporciona un retículo muy abierto, ya que se evita la coordinación polimérica a través del átomo de oxígeno. La coordinación de $\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot\frac{7}{2}$ con diglima (éter dimetílico de dietilén glicol) se muestra a continuación²



Se halló que el uso de diglima y digliet (éteres dimetílico
15 y dietílico, respectivamente, de dietilén-glicol), en la
preparación usual del catalizador, aumentaba la eficacia
del catalizador.

Además, la adición de una cantidad sustan-
20 cial, tal como 30-70% sobre el volumen del fluido total,
del éter (u otro agente orgánico de tratamiento) a hexa-
cianoferrato recientemente precipitado, en agua, reforzó
mucho la actividad del catalizador. Según el análisis ele-
25 mental, este complejo puede tener algo de iones $(ZnCl)^+$
en su estructura.

Así, parecería que los mejores catalizado-
25 res para la polimerización de óxido son aquellos que con-
tienen la mayor cantidad de enlaces Zn-O de éter, en vez
de enlaces Zn-O de H_2O , y la menor cantidad de cloro ioni-
30 zable. También se preparan los catalizadores más activos



usando un exceso de cloruro de cinc, y añadiendo al cloruro la solución de $K_3Fe(CN)_6$.

5 El catalizador se usa en pequeña cantidad en peso, suficiente solo para catalizar la reacción. Las cantidades grandes son generalmente un derroche, y a la larga pueden provocar la inversión o posterior descomposición del polímero o telómero. En algunos casos, el uso de grandes cantidades de telógeno para reducir el peso molecular puede requerir cantidades adicionales de catalizadores. También, por ejemplo, un telógeno puede requerir el uso de más catalizador que otro telógeno. En general, se usa un total de aproximadamente 0,001 a 15% en peso del catalizador, basado en el peso total del monómero o monómeros cíclicos polimerizables o telomerizables, empleados durante la telomerización. Sin embargo, se prefiere usar 10 15 aproximadamente de 0,01 a 1,00% en peso de catalizador, basado en el peso total del o de los monómeros.

Se pueden usar mezclas de estos catalizadores.

20 Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la presente invención, más en particular a las personas versadas en la materia.

Ejemplo 1

25 El catalizador, $Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot H_2O$ dioxano en un caso, y $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot H_2O$ acetona en otro caso, se añadió a una botella de citrato, barrida con N_2 , seguido por óxido de propileno, y luego acetona como telógeno se barrió con N_2 y se tapó. Luego se hizo girar la botella tapada en un baño de agua a temperatura constante, du- 30



rante un período de tiempo predeterminado. En la siguiente Tabla A se indican las cantidades de materiales usados, tiempo de telomerización, temperatura del baño o de telomerización, y resultados obtenidos.

5

Tabla A

Condiciones de telomerización

Expe- riencia nº	<u>Catalizador</u>		Concen tración % en pe so **	Áceto na, % en pe so **	Tempe- ratu- ra °C.	Tiempo há- ras
	Formu- la*					
15	1-A	$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	0,10	2	80	18
	B		0,10	10	80	18
	C		0,20	2	80	18
	D		0,20	10	80	18
20	2-A	$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	0,20	2	60	18
	B		0,20	10	60	18
30	3-A	$Zn_3[Co(CN)_6]_2$	0,03	2	80	24
	B		0,03	10	80	24
30	4-B	$Zn_3[Co(CN)_6]_2$	0,01	0	70	24

* El catalizador contenía también H₂O + dioxano o acetona, como se ha indicado antes.

** Basado en el peso del óxido de propileno.



Tabla A (cont.)

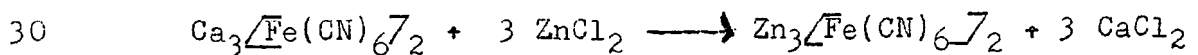
Resultados

	Expe- rien- cia n°	Conver- sión, %	Aspec- to *** a aprox. 25°C.	Conte- nido de hi- droxi- lo mmO- les/g.	Insa- tu- ración mmOles/g	Visco- si- dad, cp.
5						
10	1-A	84	AP	0,31	0,11	
	B	80	AL	0,76	0,25	
	C	100	AM	0,35	0,11	
15	D	100	AL	0,84	0,26	
	2-A	100	AP	0,58	0,013 (4)	--
	B	100	AM	1,14	0,022 (4)	1121
20	3-A	71	AM	0,39	0,14	2803
	B	76	AL	0,83	0,29	287
	4-A	17	Sólido			

25 *** L = Ligero; M = medio; P = pesado; A = aceite.

**** Después de tratamiento con resina intercambiadora de iones.

Preparación de catalizador para las anteriores experiencias 1 A-D y 2 A-B:





Se añadió gota a gota $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Z}_2$, disuelto en agua, a ZnCl_2 disuelto en agua. Después de un mezclado suficiente, se centrifugó el ferricianuro, y se tiró el líquido transparente. Luego se lavó con dioxano el ferricianuro de cinc. Después de una agitación suficiente, se centrifugo la solución, y se tiró el líquido transparente. Las operaciones de lavado con dioxano, centrifugación y tirar el líquido se repitieron cuatro veces. Después de los cuatro lavados, el catalizador se secó a temperatura ambiente, en un desecador a vacío. Una vez seco el catalizador en el desecador a vacío, se molió con un mortero y su mano, y luego se puso en una botella barrida con nitrógeno. El catalizador fue $\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Z}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{dioxano}$. El tratamiento a vacío de una porción del catalizador, a aproximadamente 100°C . mostraría que contenía aproximadamente 13% en peso de líquido, con composición igual a 20-30% de agua y 80-70% de dioxano.

Preparación de catalizador para las anteriores experiencias 3 A-B y 4 A. Se disolvieron 55,04 g. de cobalticianuro cálcico en 400 ml. de agua. Esta solución se añadió gota a gota a 44,98 g. de cloruro de cinc (10% de exceso) disueltos en 200 ml. de agua. Luego se centrifugó el catalizador, y se tiró el líquido decantado. Luego se lavó el catalizador con acetona, se centrifugó y se tiró el líquido decantado. Se repitieron otras tres veces más los métodos de lavado, centrifugación y decantación. Luego se puso el catalizador en una estufa a vacío, a temperatura ambiente, para secarlo. El material seco se pulverizó mediante un mortero y su mano. El cobalticianuro de cinc, $\text{Zn}_3\text{Co}(\text{CN})_6\text{Z}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{acetona}$, obtenido era un polvo blanco. Una parte de un catalizador preparado de la misma forma se puso en un tubo de pirex a 100°C . Se introdujo nitrógeno gaseoso seco (grado de lámparas) a través



del tubo, hasta el interior de un tubo en U en un baño de hielo seco. Se recogió aproximadamente 12,8% en peso de líquido, del que aproximadamente el 75% \pm 5% era acetona, y aproximadamente 25% \pm 5% era agua, según se determina por cromatografía de gases.

Ejemplo 2

Se polimerizó óxido de propileno con el catalizador $Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot H_2O$ dioxano, usando diversos telógenos, según el método del anterior Ejemplo 1. En la siguiente Tabla B se indican las condiciones de polimerización y resultados obtenidos:

Tabla B
Condiciones de telomerización

Expe- rien- cia nº	Concen- tración de $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ en peso *	Telogeno, ti- po	% en pe- so *	Tempe- ratu- ra °C.	Tiempo, ho- ras.	
20	20-A	0,20	Hexanodio- na-2,5	4	80	20
	B	0,20	Hexanodio- na-2,5	20	80	20
25	21-A	0,16	Propionaldehí- do	2	80	16
	B	0,16	Propionalde- hido	10	80	16

Tabla B (cont.)



	22-A	0,16	Metiletilce tona	2	60	16
5	B	0,16	Metiletilce tona	10	60	16
	23-A	0,16	Ciclopenta- nona	2	60	16
10	B	0,16	Ciclopenta- nona	10	60	16
	24-A	0,16	Metanol	0,2	60	16
	B	0,16	Metanol	2,0	60	16
	C	0,16	Metanol	10,0	60	24
15	25-A	0,16	Terc-butanol	0,2	60	16
	B	0,16	Terc-butanol	2,0	60	16
	C	0,16	Terc-butanol	10,0	60	24



Tabla B (cont.)

		<u>Resultados</u>	
	<u>Experiencia n°</u>	<u>Conversión,</u> <u>% **</u>	<u>Aspecto del políme-</u> <u>ro*** a aprox. 25°C.</u>
5	20-A	40	AP
	B	10	AM
	21-A	64	AM
10	B	16	AL
	22-A	100	AP
	B	98	AP
15	23-A	83	GL
	B	51	AM
	24-A	100	GP
	B	100	AP
20	C	60	AL
	25-A	100	Sólido pegajoso
	B	100	GP
	C	77	AP
25		* Basado en el peso del monómero.	
		** Monómero a polímero.	
		*** P = pesado; M = medio; L = ligero; A = acei- te; G = grasa.	
30		El catalizador para las anteriores experiencias	



20 A-B a 25 A-C se preparó por el método siguiente. Se disolvieron 49,5 g. de $K_3Fe(CN)_6$ en 300 ml. de agua. Se añadieron a la solución de $K_3Fe(CN)_6$ 76 g. de $AgNO_3$ disueltos en 100 ml. de agua. Después de una agitación suficiente, el $Ag_3Fe(CN)_6$ se filtró de la solución. El $Ag_3Fe(CN)_6$, que se calculó que pesaba 80 g., se lavó con 800 ml. de agua, y se volvió a filtrar. Después de dos lavados con 800 ml. de agua, el $Ag_3Fe(CN)_6$, se añadió a 500 ml. de agua. Se añadieron a la suspensión de $Ag_3Fe(CN)_6$ 27 g. de $CaCl_2$ disueltos en 100 ml. de agua. Después de una agitación suficiente, se separó de la solución el $AgCl$, por filtración, y se tiró. La solución, que se calculó que tenía 40,5 g. de $Ca_3[Fe(CN)_6]_2$ se puso en un vaso de 1000 ml. Se añadieron a la solución de $Ca_3[Fe(CN)_6]_2$ 33,4 g. de $ZnCl_2$ disueltos en 60 ml. de H_2O . Después de una agitación suficiente, la solución y precipitado se centrifugaron. Se tiró la solución, y el precipitado se lavó con dioxano. Después de lavar con dioxano, se centrifugó el precipitado y se tiró el dioxano. El lavado, centrifugación y decantación (descarga de dioxano) se repitieron tres veces. Luego se secó el catalizador a vacío, a temperatura ambiente. El peso específico del catalizador fué igual a 0,2507 g/cc.

Ejemplo 3

El método de este ejemplo fué similar a los métodos de los ejemplos anteriores, salvo en que el catalizador usado era el mismo tipo de catalizador usado en el Ejemplo 1, anterior, experiencias 3 A-B y 4 A; se usaron otros telógenos y, en algunos casos, otros monómeros. Las cantidades de monómeros usados, condiciones de



telomerización, y resultados obtenidos, se indican en la siguiente Tabla C.

Tabla C

Experiencia nº	Monomeros			
	Monómero	Comonómero		
		% en moles (1)	% en moles (1)	
5	30-A	OP (9)	100	--
	B	OP	100	--
	31-A	OP	100	--
	32-A	OP	97	EAG (2) 3
	33-A	OP	100	--
10	B	OP	100	--
	C	OP	100	--
	D	OP	100	--
	34-A	OP	100	--
	B	OP	100	--
15	35-A	OP	100	--
	B	OP	100	--
	36-A	1,2-EB	100	--
	B	1,2-EB	100	--
	C	1,2-EB	100	--
20				



Tabla C (cont.)

Experiencia n ^o	Catalizador, % en peso (4)	Telógeno		Temp., Tiempo		
		Tipo	% en moles (5)	°C.	horas	
5	30-A	0,04	Acetona	9,1	60	24
	B	0,04	Acetona	2,0	60	24
	31-A	0,05	Acetona	0,23	60	24
10	32-A	0,048	Acetona	7,0	60	24
	33-A	0,16	EATMP(6)	5,0	80	24
	B	0,08	EATMP	2,5	80	24
	C	0,04	EATMP	1,2	80	24
	D	0,04	EATMP	0,6	80	24
15	34-A	0,04	Glicidol	1,0	80	24
	B	0,04	Glicidol	0,3	80	24
	35-A	0,12	Glicidol	3	80	24
	B	0,12	Glicidol	1	80	24
	36-A	0,04	Acetona	9	80	24
	B	0,04	Acetona	3	80	24
	C	0,04	Acetona	1	80	24



Tabla C (cont.)

Resultados

	Expe- rien- cia nº	Rendi- mien- to, % (7)	Visco- sidad, cine- mática	Indi- ce OH	Insa- tura- ción, mmo- les/g.	Indi- ce de ácido	observaciones
5	30-A	75		66,6	0,031	0,14*	Espumas* preparadas tir de mezclas que contenían 50 y 75% del material, junto con LG-56. Secas y estables, aunque más débiles que el con- trol (10) . Peso mo- lecular (ósmótico); 37 - 57 x 10 ³
	B	100	1261	32,7	0,051	0,04	
10							
15	31-A		0,68(8)	10-12	0,01	0,1	
	32-A	97,5	329	54	0,63	0,06	
	33-A	--	234	106			
20	B	--	557	61,6			
	C	--	9263	40,3			
	D	--	64,646	18,8			
	34-A	28					
25							(pasta pegajosa)
	B	36					(sólido pegajoso)
	35-A						Aceite pesado
	B						Pasta espesa
30	36-A						Aceite medio
	B						Aceite pesado
	C						Aceite muy pesado



- (1) Basado en el total, 100% en moles, del o de los monómeros.
- (2) Eter de alilo glicidilo
- (3) 1,2-epoxibutano
- (4) Basado en el peso total de los monómeros cargados.
- 5 (5) Basado en el total de 100% en moles del o de los monómeros.
- (6) Eter monoalílico de trimetilolpropano.
- (7) Monómero a polímero. También, aspecto del polímero a aprox. 25°C.
- (8) Viscosidad inherente en benceno
- 10 (9) Oxido de propileno
- (10) LG-56, "Niax Triol LG-56", es un aducto de óxido de propileno con glicerina, el cual contiene sustancialmente 90-95% de radicales OH secundarios, un índice de OH aproximadamente igual a 56, y un peso molecular medio de aproximadamente 2800-3100. La experiencia ha mostrado que las cantidades apreciables de material monofuncional en las formulaciones de espuma de poliuretano conducen a rotura de cadenas y aplastamiento, mientras que las cantidades significativas de material no funcional dan a la espuma de poliuretano una sensación pegajosa al tacto. Las espumas (*) se prepararon por el procedimiento de una sola operación.
- 15
- 20

Ejemplo 4

25 El método de este ejemplo fué similar a los métodos de los ejemplos anteriores. El catalizador usado se preparó de forma similar al catalizador del anterior Ejemplo 1, experiencias 3 A-B y 4 A; se usaron trioles como telógenos; las telomerizaciones se efectuaron durante 24 horas; y el

30 monómero fué óxido de propileno. Las condiciones de polimerización y resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla D.



Tabla D

Expe- rien- cia n ^o	Conc. de cataliza- dor, % en peso (1)	Telógeno		Temp., °C.	Ren- mien- to %(1)	Peso mo- lecular		Visc.
		Tipo	Conc., % en pe- so (1)			Calc.	Halla- do	
5	0,033	(2)	0,67	60	37	15000	9500(4)	1,37(6)
10	0,067	(2)	2,7	60	55	5300	4670(4)	0,82(6)
	0,39	(2)	10,7	60	72	2160	2400(4)	0,17(6)
								(8)
	0,53	TMP(3)	10,7	50	90	1260	1310(5)	579(7)
	0,13	(2)	5,4	50	100	5100	3900(5)	2796(7)
15	0,26	(2)	10,7	50	100	2700	2330(5)	887(7)

(1) Basado en el peso del monómero cargado

(2) CP-260, aducto de tri-(óxido de propileno) con glicerina, Dow Chemical Co.; peso molecular, aproximadamente 260; generalmente 1,2,3-tri-(2-hidroxipropoxi)-propano.

(3) Trimetilolpropano

(4) Análisis de grupos finales, suponiendo formación de triol.

(5) Osmómetro Mecrolab.

(6) Intrínseca en benceno

25 (7) Cinemática, cs a 25°C.

(8) Reticulado cuando se hizo reaccionar con diisocianato; 86,5% insoluble en benceno. Esto muestra que el polirol obtenido tenía una funcionalidad mayor de 2.

Ejemplo 5

30 El método de este ejemplo fué similar al de los ejem-



5

plos precedentes. Uno de los catalizadores usados fué un compuesto de $Zn_3[Co(CN)_6]_2$, preparado usando acetona, según el método del anterior Ejemplo 1. Se preparó otro catalizador de $Zn_3[Co(CN)_6]_2$, según el método del anterior Ejemplo 1. El monómero fué óxido de propileno, se usaron diversos telógenos multifuncionales, y las condiciones de polimerización y resultados obtenidos se indican en la siguiente Tabla E.

Tabla E

Expe- rien- cia nº	Catalizador de Zn ₃ /Co(CN) ₆ -2 preparado con	% en peso de cat. basado en peso de monómero	Telógeno Conc., g. Tipo de monó- mero	Temp. de poli- meriza- ción °C.	Producto, peso en moles		Viscosidad del producto, cs a 25°C.
					Por análisis de grupos fi- nales	Por osmome- tro de pre- sión de va- por	
50-A	Glima	0,0625	(Etilén) 1,0	50	4840	4170	--
B	Glima	0,0875	(gli- col)	50	3190	2940	--
C	Glima	0,125	(col)	50	1685	1580	--
51-A	Acetona	0,033	(Penta-)	60	5350	5920	--
B	Acetona	0,066	(no-)	60	3730	3920	3890
C	Acetona	0,13	(diol-1,5)	60	2070	2100	669
52-A	Glima	0,13	Resorcina	50	1570	--	--
53-A	Glima	0,07	Bisfenol-A 12,1	50	2010	--	--
54-A	Acetona	0,5	Politetrahi- drofurano (1)	25	1950	--	--
55-A	Glima	0,07	RJ-100 (2)	50	3120	--	líquido viscoso

(1) Peso molecular aproximadamente igual a 1000.

(2) Copolímero de estireno-acetato de vinilo parcialmente hidrolizado; funcionalidad de hidróxilo igual a 5,4; sólido frágil a 25°C.; peso molecular aproximadamente igual a 1500





Ejemplo 6

Por el método de la invención, tal como se muestra en general respecto a los ejemplos precedentes, se prepararon telómeros de éter de polipropilénglicol, de diferentes peso moleculares, a partir de pentanodiol-5
1,5 como telógeno y óxido de propileno como monómero. Análogamente, se prepararon según el presente método telómeros de triol, usando CP-260 (aducto de trióxido de propileno con glicerina, véase más arriba) como te-10
lógeno, y óxido de propileno como monómero. Estos dioles y trioles de la presente invención, tal como se usan en este ejemplo, se sometieron a separación para eliminar el monómero residual, pero no se trataron para eliminar el catalizador ni los grupos finales. Después se compara-15
ron aquellos polímeros con los éteres de glicoles y trioles polipropilénicos, grado de poliuretano, de que se dispone en el comercio (preparados con KOH), en lo que respecta a su % de insaturación. También se comparó la monofuncionalidad de los dioles. Los resultados20
obtenidos se indican en las siguientes tablas F y G.



Tabla F

Eter de polipropilénglicos

	<u>Peso molecular, por el índice de hidróxilo</u>	<u>Insaturación de grupos finales, %</u>	<u>Monofuncionalidad, % en moles</u>
5	1025 (1)	0,46	0,92
	2000 (1)	3,84	7,68
	3025 (1) (2)	12,00	24,00
	4025 (1) (2)	16,00	32,00
10	1602 (3)	0,73	1,46
	2940 (3)	1,35	2,70
	3545 (3)	2,40	4,80

Tabla G

Eter de trioles polipropilénicos

	<u>Peso molecular, por el índice de hidróxilo</u>	<u>Insaturación de grupos finales, %</u>
15	3030 (4)	3
	3000 (4)	4
	4040 (4)	9
20	4000 (4)	8
	5000 (4)	12
	3900 (5)	1,5
	3900 (5)	1,2

- 25 (1) Eteres de polipropilénglicos de los que se dispone en el comercio.
- (2) Calculado a partir del boletín de productos del suministrador.
- (3) Eteres de polipropilénglicol preparados como se describe antes, según la presente invención.
- 30



véase el anterior Ejemplo 6. Luego se hicieron reaccionar, o se sometieron a extensión de cadena, los telómeros de diol con 2,4-toliléndiisocianato a 120°C., durante 40 horas, usando 0,035 partes en peso de octoato estannoso, para acelerar la reacción para formar poliuretanos lineales. Se hicieron extensiones similares con los trioles telómeros. Se determinó la dureza máxima en el caso de los dioles, y la mínima cantidad de hinchamiento en el caso de los trioles. Se hicieron experimentos similares con éteres de glicoles y trioles polipropilénicos, grado poliuretano, de los que se dispone en el comercio, preparados usando KOH, y los resultados obtenidos se indican en las siguientes Tablas H e I.

5

10

15

Tabla H

<u>Peso molecular del éter de polipropilénglicol</u>	<u>Dureza máxima del poliuretano resultante (3)</u>
1920 (1)	182 (4)
1950 (2)	132 (4)
2900 (1)	104 (4)
2960 (2)	32 (4)
3500 (1)	75 (4)
3330 (2)	25 (4)

20

25

(1) Telómero de éter de polipropilénglicol, preparado como se ha descrito antes.

(2) Eter de polipropilénglicol del que se dispone en el comercio, como se ha descrito antes.

30

(3) Plasticidad Williams.



(4) Se hizo una serie de extensiones con toliiléndiisocianato con cada muestra de éter de poliglicol. Con exceso de éter de poliglicol, o exceso de toliiléndiisocianato, se observaron durezas menores. Por tanto, los poliuretanos representan aproximadamente una relación molar 1:1 de éter de poliglicol a toliiléndiisocianato.

Tabla I

Peso molecular del éter de polipropilénglicol.-	Indice de hinchamiento mínimo del poliuretano resultante, 70 horas a 24°C. en tolueno
2900 (5)	237
2850 (6)	262
4060 (5)	268
3780 (6)	300

- (5) Telómero de éter de polipropiléntriol, preparado como se ha descrito antes.
- (6) Eter de polipropiléntriol del que se dispone en el comercio, como se ha descrito antes.

Los resultados anteriores muestran que, respecto a los dioles telómeros producidos por la presente invención, se pueden obtener poliuretanos lineales de peso molecular mucho mayor. En el caso de los trioles telómeros de la invención, se obtuvieron poliuretanos más resistentes. En este caso, se midió el grado de hinchamiento de los poliuretanos resultantes. Esta medida da una indicación de la resistencia de la retícula obtenida, es decir, cuanto menor sea el valor mayor es la resis-



tencia, que está relacionada con la funcionalidad del triol, para un peso molecular dado. Con mayor formación de retículo, o mayor resistencia, el tolueno tiene mucha mayor dificultad para penetrar e hinchar el polímero.

5

Ejemplo 8.

La reacción de fosgeno con un compuesto orgánico que tenga grupos hidróxilo produce la formación de un cloroformato. El grupo cloroformato puede reaccionar con un grupo amino, formando un enlace uretano. Por tanto, un dicloroformato puede reaccionar con una diamina formando un poliuretano. Se prepararon dioles telómeros líquidos, según los ejemplos precedentes, a partir de óxido de propileno y pentanodiol-1,5 como telógeno, y se hicieron reaccionar con fosgeno, para formar dicloroformatos de los dioles telómeros, que luego se sometieron a extensión de cadena con diaminas, formando poliuretanos. En un caso, el poliéter dicloroformato se hizo reaccionar con piperazina, y en otro caso se mezcló con el dicloroformato de 1,4-butanol y con hexametiléndiamina, formando poliuretanos. Se efectuaron ensayos similares con éteres de polipropilenglicol, grado uretano, de los que se dispone en el comercio, usando las mismas condiciones. Los resultados se indican en la siguiente Tabla J.

10

15

20

25



Tabla J

	Peso molecular del éter de polipropilénglicol	Diamina para extensión de cadena del cloroformato de éter de polipropilén glicol	Polímero de bajo peso molecular añadido	Poliuretano obtenido	
				Viscosidad intrínseca	Valor
				Disolvente	
5	3305 (1)	Piperazina	--	CH ₂ Cl ₂	0,85
	3470 (2)	Piperazina	--	CH ₂ Cl ₂	0,35
10	2000 (1)	HMDA	(3)	m-cresol	2,35
	2000 (2)	HMDA	(3)	m-cresol	0,99

(1) Telómero de éter de polipropilénglicol de la presente invención, como se ha descrito antes.

15 (2) Material del que se dispone en el comercio, como se ha descrito antes

(3) Dicloroformato de 1,4-butanodiol.

20 Los resultados anteriores muestran que los poliuretanos preparados con los telómeros de la presente invención dan viscosidades mucho mayores, y en consecuencia pesos moleculares mayores que los poliuretanos preparados con éteres de polipropilénglicol de los que se dispone en el comercio.

25 Ejemplo 9

30 Se prepararon espumas de poliuretano usando telómeros de triol líquidos, de la invención, así como trioles de los que se dispone en el comercio, por el procedimiento de una sola operación, en el que se introdujo polioliol a una cabeza de mezclado, desde un recipiente de suministro, se in-



trodujo en la cabeza, desde otro recipiente, la mezcla activadora, y en la cabeza mezcladora se mezclaron rápidamente todos los ingredientes entre sí, y se descargaron rápidamente aun molde, y se dejó que la mezcla formara una espuma. La mezcla
5 activadora comprende generalmente el agente de expansión, agente dispersante y catalizador, aunque uno o más de estos materiales pueden estar en la corriente de polioliol o poliisocianato, siempre que no reaccionen antes con el polioliol o poliisocianato. Los materiales usados para preparar las espumas de poliuretano, y los resultados obtenidos, se indican
10 en las siguientes tablas K y L.

Tabla K

Formulaciones para espumas de poliuretano

Experiencia nº	<u>60</u>	<u>61</u>	<u>62</u>	<u>63</u>	<u>64</u>
15	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>			
	Triol	100,(1)	100,(3)	100,(2)	100,(4)
	CCl ₃ F	3,0	3,0	3,0	3,0
	Silicona(5)	1,5	1,5	1,5	1,5
	Octoato estanoso	0,27	0,27	0,27	0,20
20	Naftenato de plomo	0,10	0,10	0,10	0,10
	Mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6-toliléndiisocianatos	49,0	49,0	49,0	49,0
25	Agua	4,0	4,0	4,0	4,0
	N-metilmorfolina	0,60	0,60	0,60	0,60
	Tetrametilbutanodiamina	0,05	0,05	0,05	0,05
30	(1) Eter de polipropiléntriol que tiene un peso molecular de				



aproximadamente 3000. Aducto de óxido de propileno con glicerina. Material del comercio.

- 5
- (2) Igual que (1), pero conteniendo aproximadamente 0,024% en peso del catalizador de $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ tratado con glima, como se indica en los ejemplos precedentes.
- 10
- (3) Triol telómero de la invención, preparado igual que en los ejemplos precedentes, a partir de óxido de propileno y CP-260 (véase antes) y que tiene un peso molecular de aproximadamente 3000, y que contiene 6% de un telómero de diol de la invención, preparado como en los ejemplos anteriores a partir de óxido de propileno y pentanodiol-1,5, que tiene un peso molecular de aproximadamente 2000, para
- 15
- aumentar la resistencia.
- (4) Telómero de triol de la invención, preparado como en los ejemplos precedentes, a partir de óxido de propileno y CP-260 (véase antes), y que tiene un peso molecular de aproximadamente 3000.
- 20
- (5) Silicona 201 de Dow. Copolímero tipo bloque de polisiloxano-polioxialcoholeno.



Los datos anteriores muestran que los telómeros de poliol producidos por el método de la presente invención son útiles para preparar espumas de poliuretano de propiedades comparables con las espumas preparadas con los polioles de que se dispone en el comercio. La experiencia 62 muestra que los catalizadores de cianuro no afectan visiblemente a las propiedades de los polioles del comercio. Los telómeros de poliol de las experiencias 61, 63 y 64 se sometieron a separación después de prepararlos, para separar el monómero residual, pero no se trataron de otra forma.

Ejemplo 10

El método de telomerización o polimerización de este ejemplo fué similar a los métodos de telomerización que se indican en los ejemplos anteriores. El catalizador usado fué $Zn_3[Co(CN)_6]_2$, preparado con glima, como se ha indicado antes, y el monómero fué óxido de propileno. En un caso se usó nonametilén dimercaptano como telógeno, mientras que en otro caso el telógeno fué tiofenol. Las condiciones de telomerización y resultados obtenidos se indican en la siguiente Tabla M.

Tabla M

Experiencia n°	Conc. de catalizador, % en peso sobre el peso de monómero	Conc. de telógeno, % sobre el peso de monómero	Tiempo de reacción en horas	Temp. de reacción °C.	Rendimiento de polímero (% de conversión)	Indice de hidroxi
70	0,13	5,0 (1)	96 luego 3,5	50 80	84	33,4



Tabla M (cont)

	71	0,27	10,0 (1)	96	50	98	55,0
			luego 3,5		80		
	72	0,067	2,9 (2)	23	50	60	23,6
5	73	0,13	5,9 (2)	23	50	85	32,9

(1) Nonametilén dimercaptano

(2) Tiofenol.

Los polímeros resultantes fueron líquidos.

10

Estos resultados indican que también se pueden obtener poliéteres líquidos usando mercaptanos como telógenos.

15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el día 12 de agosto de 1965, bajo el nº 479.333, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25

1.- Método para preparar un poliéter que tiene al menos un grupo hidróxilo terminal, y un peso molecular medio de al menos aproximadamente 3000, el cual comprende:

30

(1) polimerizar al menos un monómero de óxido cíclico orgánico polimerizable, que tenga un anillo de 2 a 3 átomos de carbono y un átomo de oxígeno, y hasta un total de 18 átomos de carbono, y elegido del grupo que consta de un 1,2-epóxido, oxetano, un oxetano, 3 — sustituido, y un oxetano 3,3-disustituido, con (2) al menos un telógeno



que tenga un peso molecular de al menos 31, siendo dicho telógeno reactivo con dicho monómero, siendo al menos parcialmente soluble en dicho monómero, y siendo elegido del grupo que consta de un compuesto orgánico que contiene hidróxilo, un compuesto orgánico de sulfhidrilo, un aldehído y una cetona, en mezcla con (3) un catalizador, en cantidad de aproximadamente 0,001 a 15% en peso sobre dicho monómero, y que comprende un compuesto de complejo doble de cianuro metálico, que tiene la fórmula general $M_a(K)_c \cdot (H_2O)_d \cdot (R)_e$, donde K se elige del grupo que consta de $M' (CN)_b$ y $M' \left[(CN)_r (X)_t \right]_b$, donde M es al menos un metal elegido del grupo que consta de Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr. (II), W(IV), W(VI), Mn(II) y Cr(III), M' es al menos un metal elegido del grupo que consta de Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), V(IV) y V(V), X es al menos un material elegido del grupo que consta de F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO, O^{2-} , CO, H_2O , NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , CNO^- , CNS^- , NCO^- y NCS^- , R es un material orgánico de bajo peso molecular que tiene hasta 18 átomos de carbono, y que se elige del grupo que consta de alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, amidas, nitrilos y sulfuros, a, b y c son números cuyos valores son función de las valencias e índices de coordinación de M y M', siendo la carga positiva neta total de M, multiplicada por a, esencialmente igual a la carga negativa neta total de (K), multiplicada por c, r es mayor que t, r es un número, t es un número, d es cero



o un número, y e es un número, estando comprendida aproximadamente entre 3500:1 y 1:100 la relación entre los moles de monómero y la funcionalidad del telógeno.

5 2.- Método según el punto 1, en el que la polimerización se efectúa a una temperatura de aproximadamente 0 a 180°C.

3.- Método según el punto 1, en el que la polimerización se efectúa a una temperatura de aproximadamente 15 a 80°C.

10 4.- Método según el punto 2, en el que la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente de dicho monómero.

15 5.- Método según el punto 2, en el que dicho catalizador se usa en cantidad de aproximadamente 0,01 a 1,00% en peso, basado en el peso total de dicho monómero, y en el que dicho telógeno tiene un peso molecular medio de aproximadamente 31 a 4000.

6.- Método según el punto 5, en el que $M_a(K)_c$ es $Zn_3\left[Co(CN)_6\right]_2$, y R es una cetona.

20 7.- Método según el punto 5, en el que $M_a(K)_c$ es $Zn_3\left[Co(CN)_6\right]_2$, y R es un diéter cíclico.

8.- Método según el punto 5, en el que $M_a(K)_c$ es $Zn_3\left[Co(CN)_6\right]_2$, y R es un poliéter acíclico.

25 9.- Método según el punto 5 en el que $M_a(K)_c$ es $Zn_3\left[Fe(CN)_6\right]_2$, y R es un poliéter acíclico.

10.- Método según el punto 2, en el que el telógeno contiene de 1 a 2 grupos -SH.

11.- Método según el punto 2, en el que el telógeno es un compuesto aromático polihidroxilado.

30 12.- Método según el punto 2, en el que el



telógeno es un polímero orgánico polihidroxilado, consistente en carbono, hidrógeno y oxígeno.

5

13.- Método según el punto 2, en el que el telógeno es un poliol alifático que tiene de 2 a 6 grupos hidróxilo, y un peso molecular medio de hasta 4000.

14.- Método según el punto 13, en el que el telógeno es un dihidroxialcano.

15.- Método según el punto 13, en el que el telógeno es un trihidroxialcano.

10

16.- Método según el punto 13, en el que el telógeno es un compuesto de poliéter polihidroxilado.

17.- Método para preparar un poliéter que tiene al menos un grupo hidróxilo terminal, y un peso molecular medio de al menos aproximadamente 3000.

15

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, 14 ABO 1966

P.A. Alberto de Elizaburu
Por Poder.

fb.