

388991

P.- 47.304

227 1S/VNP



**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>608</u>
SUBCLASE <u>G</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / ~~nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTER  
TERMINADO EN HIDROXILO"

(Clase Internacional 008g)

38899 1



La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización catalítica de lactonas a poliésteres terminados en hidroxilo, y a composiciones catalíticas para ser usadas en tales reacciones de polimerización, y a la preparación de tales composiciones catalíticas, y a poliuretanos obtenidos de los poliésteres así preparados.

Las lactonas pueden ser polimerizadas a poliésteres por acción de calor en presencia de un catalizador. Tales poliésteres contienen anualmente un grupo final hidroxilo y uno carboxilo. Sin embargo, los poliésteres con dos grupos finales hidroxilo, denominados en lo sucesivo poliésteres terminados en hidroxilo, son particularmente adecuados para seguir siendo tratados a polímeros de uretano.

Se ha propuesto con anterioridad preparar tales poliésteres terminados en hidroxilo polimerizando una o más lactonas en presencia de un catalizador y de un iniciador polifuncional que contenga al menos dos grupos hidroxilo o grupos amino, o al menos un grupo hidroxilo y un grupo amino, por ejemplo etilén-glicol, etiléndiamina y etanolamina. Para este fin se pueden usar como catalizadores un cierto número de compuestos, por ejemplo ácido sulfúrico, trifluoruro de boro y quelatos de titanio, por ejemplo estearato de isopropoxititanio. Una desventaja de tales métodos de preparación es que se ha de añadir a la mezcla de polimerización tanto un iniciador polifuncional como un catalizador, y que el tiempo de polimerización es normalmente de 1 hora o más, a una temperatura de polimerización de 170°C.



Según la invención, la polimerización de lactonas a poliésteres terminados en hidroxilo puede ser -  
 acelerada y simplificada calentando una o más lactonas  
 en presencia de un catalizador que comprende un alcóxido  
 5 bimetalico derivado de un alcohol bifuncional, donde uno  
 de los metales es un metal alcalino y el otro metal es -  
 del grupo que consta de boro, aluminio, titanio y circo-  
 nio. Aunque los alcóxidos bimetalicos son denominados en  
 lo sucesivo composiciones catalíticas, se ha de entender  
 10 que sus grupos alcóxido toman parte en la reacción de -  
 esterificación según la invención, y por tanto los cons-  
 tituyentes metálicos de dichos óxidos bimetalicos han de  
 ser considerados como los componentes catalíticos de di-  
 chas composiciones catalíticas.

15 Tales alcóxidos bimetalicos o alcoholes dihi-  
 droxílicos actúan como catalizadores con los que se pue-  
 den producir rápidamente, sin adición de iniciador, po-  
 liésteres incoloros o blancos con dos grupos finales hi-  
 droxilo. Los pesos moleculares de los poliésteres forma-  
 20 dos dependen de la relación entre catalizador y lactona  
 o mezcla de lactona, y de sus condiciones de reacción.  
 Los compuestos de este tipo que tienen boro o aluminio -  
 como átomo central tienen la ventaja de que se derivan  
 de metales baratos y que pueden ser preparados de manera  
 25 simple, como se describe más adelante, según la inven-  
 ción.

Es conocido el uso de alcóxidos bimetalicos -  
 derivados de alcoholes monofuncionales, por ejemplo como  
 catalizadores para reacciones de esterificación. Tales -  
 30 compuestos, por ejemplo el  $\text{NaSb}(\overline{\text{OC}_2\text{H}_5})_4$  y  $\text{LiAl}(\overline{\text{iso-OC}_3\text{H}_7})_4$ ,

388991



5 pueden ser preparados haciendo reaccionar un hidruro bi-  
metálico con un alcohol monofuncional, o dejando que -  
los dos metales reaccionen simultáneamente con el alco-  
hol monofuncional, o añadiendo los alcóxidos de los dos  
metales, juntos, en solución alcohólica, o disolviendo -  
un metal en una solución alcohólica del alcóxido del --  
otro material.

10 Los compuestos concretos que contienen alumi-  
nio o boro, según la invención, que se usan en la antes  
mencionada polimerización de lactona están representados  
por la fórmula  $MM' \left[ \overline{OROH} \right]_4$ , donde M representa un metal  
alcalino, M' aluminio o boro, y R un grupo hidrocarburo  
bifuncional, estando unido el grupo hidroxilo de los --  
grupos alcóxido el grupo hidrocarburo bifuncional, en -  
15 cualquiera de las posiciones posibles. Tales compuestos  
pueden ser preparados haciendo reaccionar hidruro bime-  
tálico  $MM'H_4$  correspondiente con un alcohol dihidroxíli-  
co que tenga la fórmula  $HO-R-OH$ , por ejemplo añadiendo  
lentamente una solución o suspensión del hidruro en un -  
20 disolvente orgánico inerte, por ejemplo tetrahidrofura-  
no o éter dietílico, al alcohol dihidroxílico o a una -  
solución del alcohol dihidroxílico en un disolvente orgá-  
nico inerte.

25 Los hidruros bimetálicos preferidos de fórmula  
general  $MM'H_4$  son el  $LiAlH_4$  y  $NaBH_4$ . Sin embargo, se pue-  
den convertir otros hidruros en los alcóxidos bimetáli-  
cos correspondientes. Los alcoholes dihidroxílicos ade-  
cuados son compuestos dihidroxílicos que estén exentos -  
de constituyentes que puedan interferir con la reacción.  
30 Entre los alcoholes dihidroxílicos particularmente ade-



cuados se incluyen compuestos de fórmula general HO-R-OH, donde R representa un grupo alcohílico, isoalcohílico, cicloalcohílico o aralcohílico, o un grupo éter dihidroxílico. Entre los ejemplos se incluyen el etilenglicol, propanodiol-1,3, tetrametilenglicol, hexametilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,3, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3, 3-metilbutadiol-1,4, 3,5-dimetilheptanodiol-2,5, ciclohexanodiol-1,4, 3-hidroximetilciclohexanol, 1,4-bis-hidroximetilbenceno, 4-hidroximetilfenol, distilenglicol, trietilenglicol y dipropilenglicol.

Los hidruros bimetálicos y los alcóxidos bimetálicos resultantes son sensibles al agua y a los ácidos, y por tanto es deseable efectuar la reacción en ausencia de agua, y en atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno. En la mayoría de los casos, el alcóxido bimetálico formado en la reacción se separa por precipitación, y puede ser separado de la mezcla de reacción por filtración. Tras ser lavado y secado, el alcóxido formado puede ser almacenado en atmósfera seca inerte. Si el alcóxido no precipita durante la reacción, puede ser recuperado de otra manera, por ejemplo por evaporación de la mezcla de reacción, aunque en estas circunstancias es generalmente deseable almacenar la solución del alcóxido en su estado original, y añadir el alcóxido bimetálico como solución en una reacción de polimerización subsiguiente.

Los nuevos alcóxidos bimetálicos que tienen la fórmula general  $MM' [F-OROH]_4$ , según se ha descrito antes, son generalmente compuestos cristalinos estables en ausencia de agua y ácidos, incluso a temperaturas --

388991



5 elevadas. Son una excepción los alcóxidos bimetálicos -  
derivados de etilenglicol, que, aunque son estables a  
100°C bajo presión reducida, liberan una molécula de --  
etilenglicol a 150°C bajo presión reducida, y otra molé-  
cula de etilenglicol a 225-250°C, con formación de com-  
puestos que tienen la fórmula general  $MM' \left[ -OC_2H_4O- \right]_1 -$   
 $\left[ -OC_2H_4OH \right]_2$  y  $MM' \left[ -OC_2H_4O- \right]_2$ , respectivamente. El grupo  
-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O constituye un anillo de cinco miembros en combi-  
nación con aluminio o boro.

10 Los alcóxidos bimetálicos que tienen la fórmu-  
la general  $MM' \left[ -ORO- \right]_x \left[ -OROH \right]_{4-2x}$ , donde x = 1 ó 2, --  
pueden ser usados como catalizadores según la invención,  
Los alcóxidos bimetálicos derivados de alcoholes dihi-  
droxílicos en los que los grupos hidroxilo no están si-  
15 tuados en posición vecinal entre sí no presentan esta  
reacción de escisión o formación de anillo, o solo en --  
magnitud limitada.

20 En la polimerización catalítica de lactonas a  
poliésteres terminados en hidroxilo, según la invención,  
los catalizadores pueden ser empleados en cantidades de  
0,01 a 10% en moles, basado en la alimentación de lacto-  
na. El uso de baja proporción entre catalizador y lacto-  
na produce un poliéster de alto peso molecular, mientras  
que las proporciones mayores conducen a la formación de  
25 poliésteres de peso molecular relativamente bajo. De es-  
ta manera se pueden preparar poliésteres de pesos mole-  
culares comprendidos entre 300 y 10.000 o más. Para sa-  
guir el tratamiento hasta poliuretanos elastómeros, los  
poliésteres terminados en hidroxilo con pesos molecula-  
30 res de 300 a 4000 son los más adecuados. Los poliésteres



de pesos moleculares en esta región pueden ser prepara--  
 dos usando de 1 a 10% en moles de catalizador. Preferi--  
 blemente, se usan como catalizadores los alcóxidos de -  
 metal alcalino-aluminio, por ejemplo  $\text{LiAl} \left[ \text{OC}_2\text{H}_4\text{OH} \right]_4$ ,  
 5  $\text{LiAl} \left[ \text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH} \right]_4$ ,  $\text{NaAl} \left[ \text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH} \right]_4$  y  $\text{LiAl} \left[ \text{OCH}_2\text{CH}_2\right.$   
 $\left. \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} \right]_x \left[ \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right]_{4-x}$ , donde x representa  
 un número entero de 0 a 4 inclusive.

En la polimerización catalítica según la in--  
 vención se pueden usar como materiales de partida lacto--  
 10 nas sustituidas o no sustituidas con 3 o 5-12 átomos de  
 carbono en el anillo. Ejemplos concretos incluyen beta--  
 propiolactona, pivalolactona, alfa-metil-beta-propiolac--  
 tona, delta-valerolactona, metil-delta-valerolactona, --  
 dimetil-delta-valerolactona, etil-delta-valerolactona,  
 15 metoxi-delta-valerolactona, etoxi-delta-valerolactona,  
 epsilon-caprolactona, delta-metil-epsilon-caprolactona,  
 dimetil-epsilon-caprolactona, ciclohexil-epsilon-capro--  
 lactona, metoxi-epsilon-caprolactona, cenantolactona, -  
 metilcenantolactona, laurinolactona, etc. Se prefiere la  
 20 caprolactona, ya sea en forma de monómero o de comonóme--  
 ro. Los poliésteres que comprenden lactonas sustituidas  
 en forma de comonómero tienen la ventaja de que pueden  
 ser tratados a poliuretanos elastómeros de baja crista--  
 linidad.

25 Las reacciones de polimerización se pueden --  
 efectuar a una temperatura de 50 a 250°C, preferiblemen--  
 te de 125 a 200°C. A menor temperatura la reacción se -  
 demora, y a mayor temperatura pueden tener lugar reaccio--  
 nes de degradación. El agua y los ácidos interfieren con  
 30 la polimerización, y la presencia de oxígeno puede con--

38899 1



ducir a la formación de productos coloreados. Por tanto, se prefiere usar materiales de partida secos en atmósfera inerte seca, por ejemplo en atmósfera de nitrógeno. - La reacción se efectúa preferiblemente a presión atmosférica, pero si se desea se puede usar una presión subatmosférica o superatmosférica. Una vez terminada la reacción de polimerización, los restos de catalizador, es -  
5 decir, los átomos metálicos, pueden ser separados de la mezcla de reacción, para evitar que interfirieran con el  
10 tratamiento posterior del polímero a poliuretanos. Una - ventaja del procedimiento según la invención es que los restos de catalizador pueden ser eliminados fácilmente, por ejemplo tratando la mezcla de reacción con un ácido mineral diluido, y eliminando por lavado con agua las -  
15 sales metálicas formadas durante dicho tratamiento. Esto permite el tratamiento posterior del poliéster a elastómeros de poliuretano transparentes.

La polimerización se puede efectuar en presencia de un diluyente inerte, si se desea. Si no se usa  
20 diluyente, se puede añadir el catalizador como solución o suspensión a la lactona líquida, o mezcla de lactonas, y aumentar la temperatura. Con diluyente, la reacción - puede ser efectuada en un disolvente o agente de dilu-  
ción inertes, por ejemplo en un hidrocarburo alifático  
25 o aromático, un hidrocarburo sustituido o un éter.

Si se usa como catalizador un alcóxido bime-  
tálico que tenga dicha fórmula general  $Mm' \left[ \overline{OROH} \right]_4$ , se  
obtiene un nuevo tipo de poliéster terminado en hidroxilo, de fórmula general  $HO-R-O \left[ \overline{CO-R'-O} \right]_n - CO-R'-OH$ , don-  
30 de R representa el grupo hidrocarburo bifuncional deri-



vado del alcóxido, R' el grupo alcohileno sustituido o no sustituido derivado de la lactona monómera, y n es un número entero igual a o mayor que 3. Si el poliéster ha sido obtenido por copolimerización de dos o más lacto--  
5 nas, R' representa los diversos grupos alcohileno posibles. Como se ve en la fórmula general, un grupo hidroxilo final viene del alcóxido presente en el cataliza--  
dor, mientras que el otro grupo hidroxilo final se original del resto de lactona terminal. La reacción de po-  
10 limerización es iniciada por la función alcóxido, y el grupo hidroxilo del monoalcóxido del alcohol dihidroxílico no desempeña papel alguno.

Si se usa como catalizador un alcóxido bimeté-  
lico de fórmula general  $mm' \left[ \text{-ORO} \right]_1 \left[ \text{-OROH} \right]_2$ , se obtiene  
15 un poliéster en el que las moléculas son parcialmente - del nuevo tipo antes mencionado, y parcialmente del tipo conocido, estando incluido el grupo -ORO- en la cadena, y siendo originados los dos grupos finales hidroxilo por los restos de lactona terminales. En este caso,  
20 la proporción entre las moléculas del nuevo tipo y las - del tipo conocido es 2:1.

Los poliésteres terminados en hidroxilo se - caracterizan, entre otras cosas, por el índice de hi--  
droxilo, expresado en mg de KOH por g de poliéster, y -  
25 determinado mediante una titulación de grupos finales, y por el índice de ácido, análogamente expresado en mg de KOH por g de poliéster. Los poliésteres preparados -  
según la invención tienen casi invariablemente un índice de hidroxilo mayor de 30, y un índice de ácido menor  
30 de 5. Los poliésteres terminados en hidroxilo así produ-

38899 1



5 cidos pueden ser usados como materiales de moldeo, o como plastificantes de otros polímeros, y son particularmente adecuados para seguir siendo tratados a poliuretanos, con los que el poliéster es convertido primero, con un diisocianato, en un prepolímero de uretano, que luego es convertido en poliuretano mediante un alcohol dihidroxílico o una amina. De esta manera se pueden preparar fibras, películas y materiales de espuma duros y blandos.

10 Se presentan los siguientes ejemplos de los diversos aspectos de la invención.

EJEMPLO 1

Preparación de  $\text{LiAl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$

15 Una mezcla de 10,0 g (0,161 moles) de etilenglicol y 20 ml de éter dietílico absoluto fué introducida en un recipiente de reacción provisto de refrigerante de reflujo y agitador, y se añadieron lentamente a dicha mezcla, con agitación enérgica y bajo corriente de nitrógeno gaseoso seco, 100 ml de una solución 0,36M de  $\text{LiAlH}_4$  en tetrahidrofurano exento de agua. La polimerización transcurrió con violento desprendimiento de hidrógeno gaseoso, manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 40°C. por control del caudal de alimentación de solución de  $\text{LiAlH}_4$ . Tras haber añadido todo el  $\text{LiAlH}_4$ , la mezcla de reacción, en la que se había formado un precipitado blanco, fué agitada durante otra media hora. Luego se filtró el precipitado en atmósfera de nitrógeno, y fué lavado con tetrahidrofurano seco y -

38899 1



seca**do** bajo vac**ío**. Se obtuvieron 7,27 g de  $\text{LiAl} \left[ \text{OCH}_2 \right. \\ \left. \text{CH}_2\text{OH} \right]_4$  blanco brillante, seco y pulverulento. La fórmula del producto fu**é** confirmada por análisis qu**ímico** - e infrarrojo. Así:

5

Análisis.- Calculado: C, 34,42; H, 7,23; Li, 2,48; Al, 9,70%.

Análisis.- Hallado: C, 34,4; H, 7,5; Li, 2,3; Al, 9,1%.

10

### EJEMPLO 2

#### Preparación de $\text{LiAl} \left[ \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH} \right]_4$ -

15

Se hicieron reaccionar 100 ml de una solución 0,75M de  $\text{LiAlH}_4$  en tetrahidrofurano seco con 30,3 g -- (0,33 moles) de butadiol-1,4, de la manera descrita en el ejemplo 1, y se obtuvieron 22,47 g de  $\text{LiAl} \left[ \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH} \right]_4$  blanco brillante, seco.

20

Análisis.- Calculado: C, 49,23; H, 9,30, Li, 1,78; Al, 6,92%.

Análisis.- Hallado: C, 49,1; H, 9,2; Li, 1,4; Al, 7,2%.

25

### EJEMPLO 3

#### Preparación de $\text{NaAl} \left[ \text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH} \right]_4$ -

30

Se hicieron reaccionar  $\text{NaAlH}_4$  y hexadiol-1,6, de la manera descrita en el ejemplo 1. Se obtuvo  $\text{NaAl}$  -

388991



$\text{[-O(CH}_2\text{)}_6\text{OH]}_4$  blanco brillante, seco, pulverulento.

#### EJEMPLO 4

5                    Se hicieron reaccionar  $\text{LiAlH}_4$  y b8tadiol-1,3,  
de la manera descrita en el ejemplo 1. En este caso no  
se obtuvo precipitado, sino una solución 0,196M de LiAl  
10  $\text{[-OCH}_3\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)OH]}_x\text{[-OCH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{OH]}_{4-x}$ , donde  $x =$   
0, 1, 2, 3, 6 4. Esta solución fué almacenada, y usada  
subsiguientemente en la polimerización de lactonas.

#### EJEMPLO 5

##### Preparación de $\text{NaB [-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH]}_4$

15                    Una suspensión de  $\text{NaBH}_4$  en tetrahidrofurano -  
seco fué añadida muy lentamente, y con agitación a fon-  
do a una mezcla de etilenglicol y tetrahidrofurano. La  
reacción transcurrió mucho más suavemente que con los -  
20                    hidruros de álcali-aluminio. Una vez completada la adi-  
ción del  $\text{NaBH}_4$ , la mezcla de reacción fué calentada du-  
rante otras 1,5 horas, y el precipitado así producido -  
fué separado por filtración, lavado y secado. Se obtu-  
vo  $\text{NaB [-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH]}_4$  blanco, seco.

25

#### EJEMPLO 6

30                    Se introdujeron 23,40 g de epsilon-caprolacto-  
na exenta de agua (0,205 moles) en un recipiente de reac-  
ción de vidrio, y se calentaron a  $170^\circ\text{C}$  en atmósfera de



nitrógeno a presión atmosférica. Luego se añadieron --  
0,695 g de  $\text{LiAl} \left[ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right]_4$  (tetraetilenglicolato de  
litio y aluminio), siendo dicha cantidad equivalente a  
1,22% en moles, basado en la epsilon-caprolactona. La  
5 polimerización empezó rápidamente, y se tomaron a cier--  
tos intervalos durante la reacción unas muestras para --  
medir el índice de refracción a 60°C. estando indicada --  
la terminación de la polimerización cuando el índice de  
refracción ya no muestra más variación con el tiempo. La  
10 mezcla de reacción se hizo viscosa tras 1 minuto, y la --  
polimerización se completó tras 3 minutos. El producto  
de reacción blanco brillante fué disuelto en benceno, y  
la solución resultante fué tratada con ácido sulfúrico --  
concentrado hasta que dió reacción ácida (pH 5-6). Tras  
15 haberse separado por filtración las sales metálicas pre--  
cipitadas, el filtrado transparente fué evaporado bajo  
presión reducida, y todos los componentes volátiles fue--  
ron eliminados a 120-130°C bajo presión de 0,5 m Hg. Se  
obtuvieron 23,5 g de polímero céreo blanco, correspon--  
20 dientes a una eficacia de reacción del 97%, basado en  
la lactona. El peso molecular medio del producto de reac--  
ción fué 2778, el índice de hidroxilo 39,27, y el indi--  
ce de ácido 0,56.

25

EJEMPLO 7

30

Se suspendieron 0,835 g (0,003 moles) de te--  
traetilenglicolato de litio y aluminio en 22,80 g (0,20  
moles) de epsilon-caprolactona exenta de agua, en un re--  
30 cipiente de reacción de vidrio. La suspensión fué calen--

31.3.71

388991



5            tada a 150°C. con agitación simultánea, y fué mantenida  
a esta temperatura hasta que se completó la polimeriza-  
ción, tras 8 minutos. El polimerizado blanco brillante  
fué disuelto en 100 ml de acetona, y la solución resul-  
tante fué vertida en 100 ml de agua con agitación simul-  
tánea, obteniéndose un precipitado. El precipitado fué  
separado por filtración, lavado con agua y secado a --  
120-130°C, bajo presión de 0,5 mmHg. Se obtuvieron 21,4  
g de poliéster blanco céreo con índice de hidroxilo de  
10            44,8, y que tenía un índice de ácido de 0,56 y un peso  
molecular de 2439.

EJEMPLOS 8 y 9

15            De la manera descrita en el ejemplo 7, se po-  
limerizó epsilon-caprolactona con 1,5% en moles de te-  
traetilenglicolato de sodio-boro, para proporcionar po-  
liésteres céreos de color amarillo claro. Las condicio-  
nes de reacción y las propiedades de los poliésteres se  
20            recogen en la Tabla I.

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>Temp. de reacción</u>	<u>Tiempo de reacción</u>	<u>Índice de hidroxilo</u>	<u>Índice de ácido</u>	<u>Peso mole- cular</u>
8	150°C	menos de 1 min	28,1	1,12	3698
9	110°C	7 min	22,4	7,65	4770

EJEMPLOS 10 a 28

30            En la Tabla II se muestran las condiciones de



reacción y resultados de 19 experiencias, todas las cuales se refieren a la polimerización o copolimerización de epsilon-caprolactona. Se usaron como comonómeros epsilon-metil-epsilon-caprolactona (ejemplos 11 a 16), -  
5 gamma-metil-epsilon-caprolactona (ejemplo 17) y delta-metil-delta-valerolactona (ejemplo 18).

38899 1

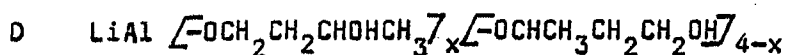
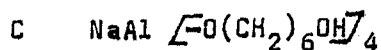
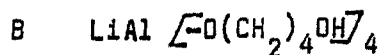
38899 1



Ejemplo	$\epsilon$ -caprolactona % en moles	Comoni % en	$\bar{M}$	Producto
10	100		70.000	Blanco, muy resistente
11	80	20 $\epsilon$ -Cl $\epsilon$ -caprolactona	2.778	Cera Blanca
12	80		2.439	Cera amarilla clara
13	80		2.439	Cera blanca poco pastosa
14	80		2.439	" " " "
15	80		2.439	Cera amarilla clara poco pastosa
16	80		2.008	Cera blanca poco pastosa
17	80	20 $\gamma$ -Cl caprolactona	2.440	Cera blanca
18	75	25 $\delta$ - valerolactona	877	" "
19	100	-	5.556	" " dura
20	100	-	2.439	" "
21	100	-	2.439	" "
22	100	-	2.778	" "
23	100	-	2.128	" "
24	100	-	1.493	" "
25	100	-	926	" "
26	100	-	820	" "
27	100	-	735	" " blanda
28	100	-	571	" " "



Los catalizadores usados fueron los siguientes:



Los productos formados varían entre un poliéster blanco muy duro, de alto peso molecular, y poliésteres cerosos blandos de pesos moleculares bastante bajos.

EJEMPLOS 29 y 30

Estos ejemplos se refieren al tratamiento de poliésteres terminados en hidroxilo, preparados según la invención, a poliuretanos de propiedades elastoméricas.

Primero se trataron a prepolímeros de uretano poliésteres con pesos moleculares de 2278 y 1370, preparados por polimerización de epsilon-caprolactona mediante  $\text{LiAl} \left[ \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \right]_4$  como catalizador. Con este fin, tandas de 0,20 moles de poliéster fueron disueltos en dimetilformamida, y se las hizo reaccionar con 0,64 moles de difenilmetano-4,4'-diisocianato, a 70°C. Luego se llevó la temperatura a 110°C, y la mezcla de reacción fué agitada durante 40 minutos.

Luego se añadieron a dicha solución 0,40, mo-

388991

2 ABR



les de 1,4-butadiol, y se continuó la reacción durante  
60 minutos a 110°C. Se obtuvo una solución transparente  
y homogénea de aproximadamente 30% en peso de poliureta-  
no en dimetilformamida, de la cual se prepararon pelcu-  
5 las transparentes de gran brillo. Se midió la resisten-  
cia a la tracción y el alargamiento de dichas películas,  
mostrándose los resultados en la Tabla III. Después de  
2 meses, las películas presentaban aún resistencia a la  
tracción, alargamiento y brillo iguales.

10

TABLA 3

Ejemplo	Poliéster de partida, m	Espesor de película, mm.	Resistencia a la trac- ción, kg/cm <sup>2</sup>	Alargamien- to, %	
15	29	2778	0,16	333	620
	30	1370	0,16	310	470

20

La presente solicitud que corresponde a la -  
presentada en Holanda con fecha 7 de Marzo de 1.970, -  
bajo el número 7003277, se acoge a los beneficios del  
Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-  
trial.

25

30

31.3.71



5

## - REIVINDICACIONES -

10

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:

15

1.- Procedimiento para preparar un poliéster terminado en hidroxilo, por polimerización catalítica de una lactona o mezcla de lactonas, donde el catalizador usado es un alcóxido bimetálico derivado de un alcohol dihidroxílico, donde un metal es un metal alcalino y el otro un metal del grupo de boro, aluminio, titanio y circonio.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el catalizador se usa en cantidad de 0,01 a 10% en moles, basado en la lactona usada como material de partida.

25

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, donde el catalizador se usa en cantidad de 1 a 10% en moles.

30

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el catalizador es un alcóxido que tiene la fórmula  $M^m [OROH]_4$ , donde M es un metal -

31.3.71

*MCE*

38899 1



27 JUL 1971

5 alcalino, M' es aluminio o boro, y R es un grupo alcohilo  
no, isoalcohileno, cicloalcohileno o aralcohileno, estan-  
do unido el grupo hidroxilo de un grupo alcóxido al grupo  
hidrocarburo bifuncional, en cualquiera de las posiciones  
posibles.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, --  
donde la M de dicha fórmula es un metal alcalino, M' es -  
aluminio y R es un grupo alcohileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

10 6.- Procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1 a 5, para polimerizar epsilon-caprolacto-  
na o una mezcla de epsilon-caprolactona con una o más lac-  
tonas distintas.

7.- Un procedimiento para la preparación de po-  
liéster terminado en hidroxilo.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a  
máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 27 JUL 1971

20 P. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

13.7.71

ASM

MCE