



12 JUN 1960
PATENTE DE INVENCION
=====

J.H. Fielding Jukes.

File No. 40242 HF-71/6.

Memoria Descriptiva

sobre:

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE
POLI(POSPAZENO) DE ELEVADO PESO MOLECULAR.

40 1 1 9 4

Solicitante

HORIZONS RESEARCH INCORPORATED, entidad norteamericana, residente en 23800 Mercantile Road, Cleveland, Ohio, EE.UU. de A.

Int. Cl.²: C08B

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar copolímeros de una estabilidad térmica incrementada que contienen unidades recurrentes $\begin{matrix} | \\ -P-N- \\ | \end{matrix}$ en la cadena polimérica.

5

La preparación de copolímeros y terpolímeros

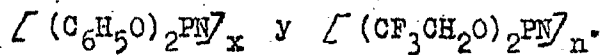


- 2 - 401194

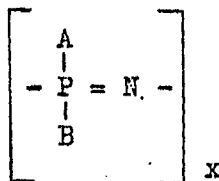
ros relacionados se describe en la patente USA Nº 3.515.688 concedida el 2 de junio de 1960, y en nuestra solicitud española 396.355, presentada el 25 de octubre de 1971.

5. Los poli(fosfazenos) allí descritos son copolímeros o terpolímeros de elevado peso molecular, elastomérico, químicamente resistentes, con unas temperaturas de transición vítrea relativamente bajas. La descripción de estas memorias se incorporan aquí a modo de referencia. Los copolímeros y terpolímeros descritos en estas memorias son térmicamente estables a temperaturas de hasta 300°C aproximadamente, sobre un termoequilibrio.
- 10.

15. Los homopolímeros de poli(fosfazenos) han sido descritos, por ejemplo, en Inorg. Chem., 5, 1709 (1966) y en la patente USA Nº 3.370.020 concedida el 20 de febrero de 1968. Estos homopolímeros se disuelven en los disolventes orgánicos comunes, son atacados por reactivos químicos suaves tales como ácidos diluidos y se despolimerizan a una temperatura de 150°C ó inferior. Estos homopolímeros conocidos incluyen
- 20.



25. Se ha descubierto que cuando se preparan copolímeros que contienen las unidades recurrentes al azar:



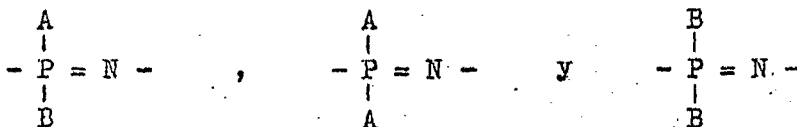
401194



- 3 -

en el polímero, dichos copolímeros poseen una estabilidad a las temperaturas elevadas inesperadamente superior con la condición de que A y B se elijan de una forma adecuada. Como en la patente USA 3.515.688, el sustituyente A se elige entre $F(CH_2)_p CH_2O-$ y $H(CF_2)_p CH_2O-$. El sustituyente B se elige entre RC_6H_4O- y RZC_6H_4O- en lugar de ser un radical fluoralcóxi diferente al radical A de la patente USA Nº 3.515.688; el valor de p no es superior a 9, Z es oxígeno, CH_2 , NH ó NR' y R y R' se eligen entre $H(CH_2)_q-$ y $F(CF_2)_q-$, en donde q es 0 - 5.

Estos polímeros contienen las unidades distribuidas al azar, de fórmula



Estos copolímeros son elastómeros o plásticos y son estables a temperaturas superiores a 400°C, cuando se mide en base de un termo-equilibrio. Esta estabilidad térmica mejorada hace que estos materiales sean enormemente útiles como juntas, empaquetaduras, adhesivos, revestimientos y similares, a temperaturas en las cuales no son estables otros polímeros de fosfazeno.

Se obtienen ciertos efectos beneficiosos con una cantidad tan pequeña como de 10 % de cadenas laterales de tipo A disminuyendo los efectos con las cantidades superiores al 50 %.



5 A pesar de que no se desea depender de ninguna
teoría en particular, parece ser que la estabilidad
mejorada procede de los siguientes factores. Los susti-
tuyentes de tipo B son más atrayentes de electrones que
los susyituyentes de tipo A. Este efecto de atracción
de electrones tiende a estabilizar la espina dorsal PN
y a retardar la despolimerización. Sin embargo, los
sustituyentes de tipo B son también muy voluminosos lo
cual se traduce en una fuerza esférica considerable que
10 provoca la despolimerización de los polímeros a temperatu-
ras más bajas. La presencia de pequeñas cantidades de
sustituyentes de tipo A tiende a disminuir este esfuerzo
esférico a la vez que retiene el efecto de estabilización
de los sustituyentes de tipo B. Esta disminución del es-
15 fuerzo esférico en combinación con el efecto de atracción
de electrones se traduce en unos copolímeros que son con-
siderablemente más estables termicamente que cualquier
otro homopolímero y más estables termicamente que los
copolímeros fluoralcóxi del tipo descrito en la patente
20 USA Nº 3.515.688.

Los copolímeros de la presente invención
se preparan mediante reacción de una mezcla de como mí-
nimo dos sales de metal alcalino, diferentes, esto es, una
sal de metal alcalino de fluoralcóxido y una sal de metal
25 alcalino de un arilóxido con un polímero lineal solu-
ble $\left[\text{PNCl}_2 \right]_x$. Por ejemplo, se añade una solución ben-
cénica del polímero lineal soluble $\left[\text{PNCl}_2 \right]_x$ a una
mezcla en exceso equimolar de las sales sódicas de los
alcoholes de A y B en tetrahidrofurano y se hacen reac-
30 cionar bajo condiciones adecuadas. Se obtiene un copo-



límero correspondiente a $\left[\text{NPA}_2\text{-NFB}_2 \right]_x$. Estos copolímeros constituyen unos materiales que son incoloros, lineales, de elevado peso molecular y que están completamente sustituidos. Dichos copolímeros poseen normalmente unos puntos de transición vítrea bajos y son normalmente estables térmicamente a temperaturas superiores a 400°C, medido sobre un termoequilibrio.

Las solubilidades de estos copolímeros varía ampliamente con la naturaleza de los grupos A y B. Algunos materiales son solubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos comunes, mientras que otros copolímeros son solubles solamente en ciertos disolventes fluorcarbonados.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos, los cuales no intentan limitar la invención.

EJEMPLO 1

(a) Preparación de poli(diclorofosfazeno)

Se prepara, mediante técnicas convencionales, el trímero o tetramero u otro polímero inferior de diclorofosfazeno, a partir de PCl_5 y NH_4Cl . El $\left[\text{PNCl}_2 \right]_3$ se recristaliza en hexano con carbón vegetal activo para eliminar las trazas de impurezas. P.f. 112 - 115°C.

El hexaclorofosfazeno se polimeriza mediante técnicas convencionales, bajo un vacío a $250 \pm 0,5^\circ\text{C}$ hasta alcanzar una viscosidad en fundido apropiada. Una vez enfriada la muestra, se rompe el tubo de polimerización bajo una atmósfera de nitrógeno y se añade la masa de polímero a un matraz que contiene 500 ml de ben-

401194

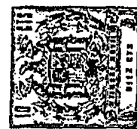


- 6 -

ceno seco protegido por una atmósfera de nitrógeno. Normalmente transcurren unas 24 horas para disolver la totalidad del poli(diclorofosfazeno) lineal. El polímero se almacena en ausencia de humedad y se utiliza rápidamente puesto que después de varios días de reposo se reticula el material para formar un gel insoluble.

(b) Preparación de $\sqrt{\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2-\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2}_n$ con una relación de sustituyentes de 1 : 5 aproximadamente

Se prepara fenóxido sódico (0,52 moles) y trifluoretóxido sódico (0,52 moles) en 300 ml de diglima seca, mediante la adición de los alcoholes a sodio (0,95 moles). Una vez completada la reacción, la solución se calienta a 125°C y se añade, gota a gota, 50 g de la mezcla polimera $\sqrt{\text{PNCl}_2}_x$ disuelta en 275 ml aproximadamente de benceno. La temperatura de reacción disminuye lentamente a 101°C. El reflujo se continúa durante varias horas después de completarse la reacción. A continuación la mezcla se enfría y se hidroliza con ácido diluido. La capa orgánica se trata con 3 litros de isopropanol y se aísla y se seca el precipitado polimérico blanco. El polímero se disuelve en benceno, se lava con agua y se precipita mediante la adición de éter de petróleo. El polímero se redisuelve en benceno, se lava de nuevo con agua y se precipita mediante la adición de éter de petróleo. Análisis: calculado para el copolímero $\sqrt{\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2-\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2}_n$ con una relación de sustituyentes de 1:5: C, 54,9; H, 3,8; N, 6,0; F, 8,2. Encontrado: C, 55,2; H, 4,1; N, 6,2; F, 9,6; Cl, 0,5. Este plástico fibroso



tiene una viscosidad intrínseca de 3,51 dl/g en benceno y muestra un punto de descomposición inicial por análisis termogravimétrico (TGA) de 460°C.

EJEMPLO 2

5 Se prepara fenóxido sódico en 50 ml de tetrahidrofurano seco a partir de fenol (0,062 moles) y sodio (0,059 moles). Se prepara trifluoretóxido sódico a partir de trifluoretanol (0,059 moles) y sodio (0,057 moles). Esta solución de trifluoretóxido sódico se añade, gota a gota, a una solución bencénica en-
10 friada (0 - 5°C) de poli(diclorofosfazeno) purificado (0,056 moles). A continuación, se añade, gota a gota, la solución de fenóxido sódico. La solución se reflu-
ye durante la noche, se enfría y se hidroliza con ácido clorhídrico diluido. Después de concentrar la mez-
15 cla de reacción por evaporación, se obtiene el polímero mediante precipitación con isopropanol.

Análisis: calculado para $[NP(OCH_2CF_3)_2-NP(OC_6H_5)_2]_n$ con una relación de sustituyentes de 1 : 1: C, 40,5; H, 3,0; N, 5,9; F, 24,1. Encontrado: C, 39,8; H, 2,9; N, 6,1; F, 22,9; Cl, 0,3.

El copolímero es un elastómero blanco soluble en benceno y acetona con una viscosidad intrínseca de 3,26 dl/g en acetona. El polímero tiene un punto de descomposición inicial, en termoequilibrio, de
25 425°C aproximadamente, en nitrógeno.

EJEMPLO 3

Se colocan sodio (2,12 moles), trifluoretanol (1,16 moles) y fenol (1,16 moles) en 150 ml de tetrahidrofurano seco y se refluje hasta dejar de ser
30

401194



- 8 -

visible el sodio. Se añade, gota a gota, una solución bencénica de $[\text{PNCl}_2]_x$ purificado (0,65 moles) a la mezcla de alcóxido, a reflujo. La mezcla de reacción se refluje, se hidroliza y se purifica como en el ejemplo 1. Se obtiene un elastómero incoloro con una solubilidad similar a la del copolímero preparado en el ejemplo 1. Análisis: calculado para $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2-\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$ con una relación de sustituyentes de 3 : 1: C, 30,0; H, 2,3; N, 5,8; F, 35,7. Encontrado: C, 29,3; H, 2,4; N, 5,9; F, 37,5; Cl, 0,1.

Este copolímero tiene una viscosidad intrínseca de 1,25 dl/g en acetona y exhibe un punto de descomposición inicial de 375°C, medido en un termoequilibrio.

15

EJEMPLO 4

Se preparan conjuntamente fenóxido sódico y heptafluorbutóxido sódico en 400 ml de tetrahidrofurano seco a partir de los alcoholes (0,415 moles cada uno) y sodio (0,761 moles). A los alcóxidos, se añade una solución bencénica de la mezcla polimera $[\text{PNCl}_2]_x$ (0,346 moles), manteniéndose a reflujo. El reflujo se continúa durante la noche y se enfría la mezcla. Después de la hidrólisis con ácido diluido, la mezcla se concentra por evaporación y se lava con agua. El copolímero se obtiene mediante precipitación con benceno. El copolímero se disuelve dos veces en el azeotropo de acetona y $\text{CCl}_2\text{FCCLF}_2$ y se precipita con benceno. El copolímero tiene una viscosidad intrínseca de 2,2 dl/g en el azeotropo citado anteriormente. Análisis: calculado para $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2-\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$ con una rela-

30

401194



- 9 -

ción de sustituyentes de 7 : 3: C, 29,2; H, 1,5; N, 3,7; F, 49,2. Encontrado: C, 28,0; H, 1,8; N, 3,8; F, 48,7; Cl, 0,04. El elastómero correoso tiene un punto de descomposición inicial de 400°C medido en un termoequi
 5 libro.

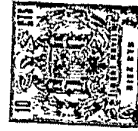
EJEMPLO 5

Se preparan fenóxido sódico y $\text{NaOCH}_2\text{C}_5\text{F}_{10}\text{CF}_2\text{H}$ y se hacen reaccionar de forma similar y en las cantidades indicadas en el ejemplo 4. Después de la
 10 hidrólisis y concentración de la mezcla de reacción, el copolímero se aísla mediante precipitación con benceno. El material seco se disuelve en acetona dos veces y se precipita una vez en benceno y otra vez en agua. El elastómero blanco tiene una viscosidad intrínseca de 2,16 dl/g en acetona. Análisis: calculado para
 15 $[\text{NP}(\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H})_2-\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$ con una relación de sustituyentes de 7 : 3: C, 28,6; H, 1,3; N, 2,5; F, 56,8. Encontrado: C, 28,2; H, 1,3; N, 2,4; F, 55,5; Cl, 0,05. El punto de descomposición inicial medido
 20 en un termoequilibrio, es de 390°C.

EJEMPLOS 6 - 11

<u>Ejemplo</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A:B</u>	
6	$\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$	3:7	Plástico TGA 450°C
25	$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$	3:7	Elastómero TGA 425°C
8	$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}-$	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$	2:1	Elastómero TGA 375°C
30	$\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O}-$	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}-$	1:1	Elastómero TGA 400°C

701194



- 10 -

<u>Ejemplo</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A:B</u>	
10	$F(CF_2)_3CH_2O-$	$CF_3C_6H_4O-$	1:4	Plástico TGA 465°C
11	$H(CF_2)_6CH_2O-$	$C_2H_5C_6H_4O-$	1:1	Elastómero TGA 400°C

5

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, Ser. No. 128.496 de 26 de marzo de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una patente de invención, por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS DE POLI(FOSFAZENO) DE ELEVADO PESO MOLECULAR, caracterizándose por lo siguiente:

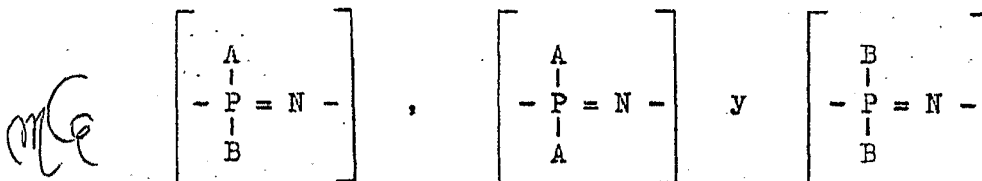
10

15

20

1.º.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de poli(fosfazeno) de elevado peso molecular, que poseen unidades distribuidas al azar, de fórmula

25



401194



- 11 -

5 en las que A representa un radical monovalente elegido del grupo consistente en $F(CH_2)_pCH_2O-$ y $H(CF_2)_pCH_2O-$ y p es un entero de 1 a 9, B representa un radical monovalente elegido del grupo consistente en RC_6H_4O- y RZC_6H_4O- en donde R se elige del grupo consistente en $H(CH_2)_q$ y $F(CF_2)_q$, en donde q es 0-5 y Z representa un miembro divalente del grupo consistente en $-CH_2-$, $-O-$, $-NH-$, y $-NR'-$, en donde R' es un radical monovalente seleccionado del grupo consistente en $H(CH_2)_q-$ y $F(CF_2)_q-$, en donde q es 0-5 y la relación de A:B está comprendida entre 1:9 y 3:1; caracterizado porque se hace reaccionar una sal de metal alcalino de un fluor-alcóxido y una sal de metal alcalino de un arilóxido, con poli(diclorofosfazeno) en solución; y a continuación se recupera el copolímero resultante.

10 2ª.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de poli(fosfazeno) de elevado peso molecular, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

12 JUN. 1972

Madrid,

HORIZONS RESEARCH INCORPORATED

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

En la ciudad de Madrid a 12 de Junio de 1972