

PATENTE DE INVENCION

File No. 40441/71 R 32.



F.E. 14-5-75

Int. Cl. <sup>2</sup> : C08F

407597

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIFOSFAZENOS

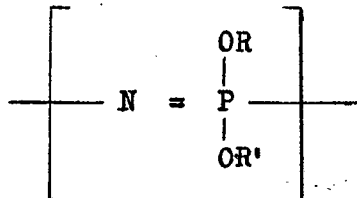
=====

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

=====

COMPENDIO DE LA INVENCION

Se describe la producción de poli(fosfazenos) cuya cadena esquelética comprende unidades recurrentes del tipo

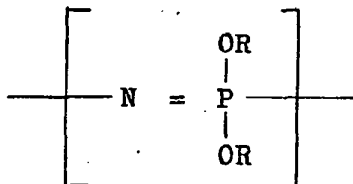


BAD ORIGINAL



407597

conteniendo una relación fácilmente controlada de R a R',  
preparando primeramente un homopolímero del tipo



y utilizando entonces un proceso de intercambio de ligandos  
entre el homopolímero y ligandos de otro tipo. Los grupos  
OR y OR' se eligen preferiblemente entre  $\text{F}(\text{CF}_2)_a\text{CH}_2\text{O}-$  y  
 $\text{H}(\text{CF}_2)_b\text{CH}_2\text{O}$  en donde a y b son pequeños enteros no superiores  
a 9.

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. Esta invención se relaciona con la preparación de  
copolímeros de fosfazeno. Más particularmente, se relaciona  
con la preparación de dichos copolímeros con una composición  
más fácilmente controlada de los grupos laterales presentes  
en el copolímero.

15. La preparación de homopolímeros de fosfazeno me-  
diante reacción de  $\text{PNCl}_2$  polimerizado con diversos alcóridos,  
se describe en las Patentes USA de Allcock et al, No.  
3.370.020 y de Rose, No. 3.515.688 y en la literatura.

20. Las propiedades de los homopolímeros son excelen-  
tes para ciertos usos, pero son menos satisfactorias para  
otras finalidades y, como consecuencia, en la citada Patente  
de Rose se han propuesto copolímeros con unidades distribui-  
das al azar.

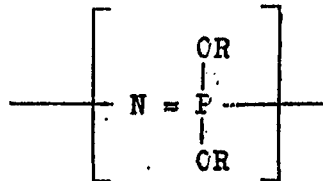
25. La presente invención se dirige a un método mejo-  
rado para preparar dichos copolímeros.

De forma breve, el procedimiento de la presente in-  
vención comprende las siguientes etapas:



1. Preparación y polimerización de  $(\text{PNC1}_2)_n$  por cualquier medio adecuado conocido en la técnica.

5. 2. Reacción del cloropolímero con un alcóxido adecuado para producir un homopolímero con dos grupos idénticos unidos a cada átomo de fósforo del polímero, cuya cadena esquelética comprende unidades recurrentes representadas por la fórmula general:



10. 3. Ulterior reacción del homopolímero con un ligando  $\text{OR}'$  diferente mediante un proceso de intercambio de ligandos por el cual se reemplaza un número seleccionado de grupos  $\text{OR}$  por grupos  $\text{OR}'$ , formándose un copolímero en el cual la estructura y composición es más fácilmente controlada que en los métodos anteriormente descritos para la producción de copolímeros.

15. Los métodos convencionales para la producción de copolímeros utilizan la reacción de mezclas de alcóxidos con el poli(clorofosfazeno) la cual puede traducirse en copolímeros que tienen estructuras y propiedades que dependen de las reactividades relativas de los alcóxidos con el cloropolímero.

20. Las reactividades relativas dependen tanto de factores estéricos como electrónicos del ligando entrante. Mediante una elección apropiada de ligandos, el presente método puede utilizarse para producir copolímeros de estructuras controladas y, por consiguiente, de propiedades físicas más favorables.

EJEMPLO 1

25. Se prepara una solución de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutóxido de sólido (I) en tetrahidrofurano (THF) haciendo reac

407597



te la adición de agua.

El polímero elastomérico resultante tenía una relación de  $[-OCH_2CF_3-]$  a  $[-OCH_2(CF_2)_3CF_2H-]$  de 1:1 y una Tg de  $-62^{\circ}C$ .

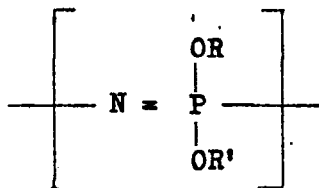
NOTA

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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

10. corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el No. de Ser. 188.440 de 13 de octubre 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 por lo que se solicita

15. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIFOSFAZENOS; caracterizándose por lo siguiente:

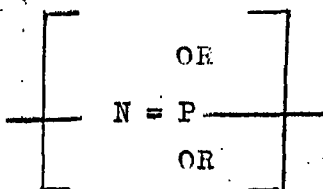
20. 1.- Procedimiento para preparar polifosfazenos, consistentes en una cadena esquelética compuesta de unidades recurrentes del tipo representado por la fórmula general:



25. en la que cada uno de los radicales R y R' representan un radical monovalente seleccionado del grupo consistente en  $-OCH_2(CF_2)_aCF_2F$  y  $-OCH_2(CF_2)_bH$  y en la que R y R' son diferentes entre sí, siendo a y b pequeños enteros comprendidos entre 0 y 9; caracterizado porque comprende (1) preparar



5 un cloropolímero de fórmula  $(\text{PNCl}_2)_n$ ; (2) hacer reaccionar el cloropolímero con un alcóxido adecuado para producir un homopolímero con dos grupos idénticos unidos a cada átomo de fósforo del polímero, cuya cadena esquelética comprende unidades recurrentes representadas por la fórmula general:



10 y (3) hacer reaccionar entonces el homopolímero con un ligando  $\text{OR}'$  diferente mediante un proceso de intercambio de ligandos por el cual se reemplaza un número seleccionado de grupos  $\text{OR}$  por grupos  $\text{OR}'$ , formándose un copolímero que posee una distribución deseada de ligandos  $\text{OR}$  y  $\text{OR}'$  a lo largo de la espina dorsal,  $-\text{P}=\text{N}-$ .

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de intercambio de ligandos se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre  $-32$  y  $+200^\circ\text{C}$ .

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el tiempo de reacción, en la etapa (3), varía desde 5 minutos a varias semanas, en función de la temperatura.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción de la etapa (3) se lleva a cabo en un disolvente, tal como éteres, en especial tetrahidroturano, dióxano, glima, diglima o éteres alifáticos fluorados.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción de la etapa (3) se efectúa en ausencia sustancial de agua para evitar la introducción de gru

407597



pos hidroxil en el polímero como consecuencia de la hidrólisis del alcóxido.

6.- Procedimiento para preparar polifosfazenos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 ABR 1975  
HORIZONS RESEARCH INCORPORATED.

J. GOMEZ ACEBS Y NOGUEI  
p. p. Firmado: L. Gueta Fernández