

417836



F.c. 4-7-75

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

417836

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: LAPORTE INDUSTRIES LIMITED

RESIDENCIA: Hanover House, 14 Hanover Square,

London W.1.- Inglaterra.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION

DE UN COPOLIMERO".

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

417836

- 2 -



1                   Esta invención se refiere a copolímeros y más espe-  
cíficamente a un procedimiento para la producción de un co-  
polímero que comprende unidades oxialquileno y carboxialqui-  
leno. Estos polímeros son conocidos, por ejemplo, por la pa-  
5                   tente inglesa 880.923 (patente estadounidense 2.962.524)

                  Estos copolímeros se preparan por reacción de una  
lactona con un epóxido en presencia de un iniciador de cade-  
na. En la disposición preferida, es decir a la que se refiere  
fundamentalmente esta invención, la lactona está selecciona-  
10                  da entre un grupo restringido de lactonas, a saber:  $\delta$ -valero-  
lactonas,  $\epsilon$ -caprolactonas y  $\theta$ -enantolactonas, mientras que  
el epóxido es un compuesto con un anillo de oxirano o de oxe-  
tano. Adicionalmente, el iniciador de cadena contiene por lo  
menos un átomo de hidrógeno activo capaz de abrir el anillo  
15                  de lactona o de epóxido en presencia de un catalizador, que  
es un ácido orgánico o un ácido de Lewis.

                  El objeto primordial de esta invención es producir  
un copolímero "estadístico" cuyas moléculas están constituí-  
das sustancialmente por unidades alternantes de epóxido y lac-  
20                  tona, a lo largo de la cadena, en lugar de un copolímero de  
"bloque" en el que muchas unidades adyacentes en la molécula  
de copolímero derivan de la misma lactona o del mismo epóxido.  
Idealmente, si el epóxido y la lactona se encuentran en canti-  
dades equimoleculares, el producto final que tratamos de pro-  
25                  ducir contendrá unidades sencillas de lactona alternando con  
unidades sencillas de epóxido en toda la molécula. Sin embar-  
go, si el epóxido y la lactona no están presentes en propor-  
ciones equimoleculares, la molécula de copolímero contendrá  
inevitablemente pequeños bloques de unidades de lactona o  
30                  epóxido pero el número de unidades en estos bloques general-

417836

- 3 -

13 AGO 1944



1 mente será pequeño, por ejemplo de 2 a 4 unidades. Un copolí-  
mero con moléculas de esta formulación no es un copolímero  
de "bloque" en el sentido generalmente aceptado de este tér-  
mino.

5 En la formación del copolímero, el epóxido reacciona  
con el iniciador o cadena de copolímero en crecimiento más  
rápidamente que la lactona, bajo condiciones normales, para  
producir uniones éter, reaccionando la lactona más lentamen-  
te para producir uniones éster. En la memoria de la patente  
10 estadounidense nº 3.629.374 se describe un procedimiento pa-  
ra la preparación de copolímeros de lactona, epóxidos e ini-  
ciadores hidroxílicos, pero el procedimiento utiliza un cata-  
lizador básico que provoca la reacción del éter y, por lo  
tanto, como desean sus autores, se produce un copolímero de  
15 bloque.

Debemos insistir en que esta invención no se refiere  
a la manufactura de copolímeros de bloque y no tratamos de  
obtener dichos copolímeros de bloque mediante ella.

20 En la memoria de la patente inglesa nº 880.923 se  
describe un procedimiento destinado a producir el tipo "esta-  
dístico" de copolímero al que se refiere la presente inven-  
ción y en esa memoria se llama la atención sobre la dificultad  
de las velocidades de reacción inherentemente diferentes del  
epóxido y de la lactona. Con objeto de superar esta dificul-  
25 tad, el autor mezcla el iniciador y la lactona y agrega el  
epóxido a la mezcla a una velocidad que se calcula que es  
igual a la velocidad de reacción de la lactona. Desgraciada-  
mente, tanto la velocidad de reacción de la lactona como la  
del epóxido son sensibles a la temperatura y, en consecuen-  
30 cia, se requiere un control muy estrecho de esta última.



417836

1 De acuerdo con esta invención, proporcionamos un pro-  
cedimiento para la preparación de un copolímero en el que se  
hacen reaccionar un epóxido y una lactona con un iniciador de  
cadena que contiene por lo menos un átomo de hidrógeno activo,  
5 capaz de abrir el anillo de lactona o de epóxido en presencia  
de un catalizador ácido, cuyo procedimiento se caracteriza  
por agregar el epóxido y la lactona al iniciador, simultá-  
neamente, durante el mismo periodo de tiempo, a velocidades  
tales que no se deja acumular ni la lactona ni el epóxido en  
10 cantidades sustanciales en la mezcla de reacción durante esta  
última.

Aunque la lactona y el epóxido pueden ser agregados  
simultáneamente al iniciador en corrientes distintas, es más  
conveniente agregar estos reactivos en forma de mezcla homo-  
15 gánea que contiene la lactona y el epóxido en las proporcio-  
nes deseadas para la reacción, por ejemplo disolviendo el  
epóxido en la lactona. Esta mezcla puede ser agregada después  
al iniciador de cadena en presencia del catalizador, tenien-  
do cuidado de que la mezcla sea añadida continuamente a una  
20 velocidad baja y sustancialmente constante. En cada gota de  
mezcla agregada, el epóxido reaccionará primero, seguido de  
la lactona, y la velocidad de adición se controla de manera  
que no se agregue más mezcla hasta que haya reaccionado la  
lactona. Si suponemos que en todos los casos el epóxido reac-  
25 ciona inmediatamente y la lactona lo hace lentamente, la ve-  
locidad de adición es regulada de forma que no se produzca  
acumulación sustancial de lactona sin reaccionar en la mez-  
cla de reacción. Por ejemplo, en cualquier momento durante  
la reacción, el contenido de lactona de la mezcla no debe  
30 pasar del 10 % y preferiblemente debe ser del orden del 5 %.



417836

1 El contenido de lactona de la mezcla en cualquier momento puede  
de ser estimado por cualquier técnica de medida conveniente,  
por ejemplo por el índice de refracción de la mezcla o, pre-  
feriblemente, sometiendo una muestra de la mezcla a cromato-  
5 graffa de gas-líquido. La velocidad a la cual se agrega la  
mezcla de lactona y epóxido a la mezcla de reacción se man-  
tiene así por debajo de la velocidad a la cual reacciona con  
el iniciador o con la cadena en crecimiento, bajo las condi-  
ciones de reacción prevalentes, el componente de la mezcla  
10 de reacción más lenta (es decir, la lactona). De esta forma,  
se obtienen las uniones alternantes deseadas de carboxileno  
y oxialquileno.

15 El periodo exacto durante el cual se efectúa la adición  
variará considerablemente de un caso a otro y depende-  
rá de las sustancias reaccionantes individuales, del catali-  
zador y de las condiciones de reacción. Sin embargo, como in-  
dicación de un periodo de reacción típico, hemos encontrado  
que las mezclas de  $\epsilon$ -caprolactona y epoxietano no deben ser  
20 agregadas a los iniciadores glicólicos monoméricos a una ve-  
locidad superior a 0,75 moles de lactona por hora y preferi-  
blemente a una velocidad del orden de 0,5 moles por hora,  
cuando la reacción se efectúa entre 50° y 70°C.

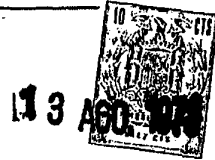
25 La propia adición puede realizarse utilizando una  
bomba dosificadora convencional que está dispuesta para ali-  
mentar la mezcla de epóxido y lactona a la vasija de reacción,  
cuyo contenido se agita continuamente.

30 Entre las ventajas del procedimiento de esta inven-  
ción se encuentra el que los copolímeros pueden ser produci-  
dos de forma reproducible y pueden ser de punto de fusión  
más bajo que los copolímeros formados a partir de las mismas



417836

- 7 -



1 de halógeno en el grupo  $-(CR_2)_n-$ .

Preferiblemente  $n$  es 5, es decir, la lactona es una  $\epsilon$ -caprolactona y preferiblemente la lactona es  $\epsilon$ -caprolactona o una metil- $\epsilon$ -caprolactona o una mezcla de metil- $\epsilon$ -caprolactona isomérica, o una mezcla de metil- $\epsilon$ -caprolactonas isoméricas con  $\epsilon$ -caprolactona.

Otras lactonas específicas que pueden ser utilizadas, aunque con menos preferencia que las que acabamos de mencionar, son las  $\delta$ -valerolactonas y las  $\theta$ -enantalactonas; estas pueden utilizarse solas o en mezclas entre sí o con una o más de las  $\epsilon$ -caprolactonas.

Por "epóxido" entendemos los compuestos con un anillo de oxirano u oxetano, o mezclas de estos compuestos.

Las clases adecuadas de compuestos comprenden los oxiranos y oxetanos sustituidos con grupos alquilo o arilo, en particular grupos cloroalquilo, cloroarilo, alcóxialquilo, alcóxiarilo, ariloxialquilo o ariloxiarilo.

Los oxiranos y oxetanos sustituidos con grupos alquilo o arilo, cuyos grupos están sustituidos por agrupaciones éster, convirtiéndose en grupos alcóxicarbonilo, ariloxicarbonilo, alquilcarboniloxi o arilcarboniloxi, también son adecuados. Los oxiranos y oxetanos sustituidos con grupos sustituidos a su vez con átomos de hidrógeno activo unidos a átomos de nitrógeno, azufre u oxígeno, también pueden ser utilizados. Sin embargo, los productos obtenidos a partir de ellos estarán ramificados, reaccionando el átomo de hidrógeno activo como iniciador de cadena.

Los epóxidos adecuados son 1,2-epoxietano, 1,2-epoxipropano, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano,

417836

- 8 -

13 AGO. 1970



1 1,2-epoxidodecano, 1,2-epoxieicosano, 3,4-epoxioctano, éteres  
glicídlicos, por ejemplo éter alilglicídlico, éter octil-  
glicídlico, éter butilglicídlico, éter isoctilglicídlico,  
5 éter fenilglicídlico, éter cresilglicídlico, ésteres glicí-  
dlicos, por ejemplo metacrilato de glicídilo y ésteres glicí-  
dlicos de ácidos grasos como laurato de glicídilo, decanoato  
de glicídilo y palmitato de glicídilo, glicídol, monóxido de  
dipenteno, monóxido de pineno, monóxido de limoneno, ésteres  
grasos epoxidados, por ejemplo epoxiestearato de octilo, óxi-  
10 do de estireno, epóxido de ciclohexano, epiclorhidrina, oxe-  
tano y 2,3-di(clorometil)oxetano.

Los epóxidos preferidos son 1,2-epoxietano y 1,2-epo-  
xipropano.

15 Si se desea pueden utilizarse diepóxidos en mezcla  
con un monoepóxido. Sin embargo, si se emplea una proporción  
demasiado grande de diepóxido, el copolímero producido no  
será lineal sino reticulado. Los diepóxidos adecuados son  
éter diglicídlico y ésteres diglicídlicos de dioles, por  
ejemplo éter diglicídlico de etilenglicol y éter diglicídli-  
20 lico de resorcinol, 1:2, 3:4-diepoxibutano y diepóxido de  
limoneno.

Una modificación del invento permite que una porción del  
epóxido sea sustituida por una aziridina, por ejemplo la azi-  
ridina propiamente dicha.

25 Por "iniciador de cadena" se entiende un compuesto  
que contiene por lo menos un átomo de hidrógeno reactivo ca-  
paz de abrir el anillo de lactona y/o el anillo de epóxido.

30 El iniciador de cadena puede ser un alcohol, amina,  
mercaptano, fenol o ácido carboxílico. Preferiblemente, el  
iniciador de cadena contiene no menos de dos de estos átomos

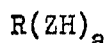
417836

- 9 -

13 ABR 1950

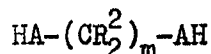


1 de hidrógeno activos y puede ser un alcohol, amina, mercapta-  
no, fenol, aminoalcohol, mercaptoalcohol, ácido carboxílico,  
ácido hidroxicarboxílico o ácido aminocarboxílico polifuncio-  
nales. Así, el iniciador de cadena responde a la fórmula:



donde R es un grupo alifático, cicloalifático, aromático o  
heterocíclico, Z es -O-, -S-, -C(O)O-, -NH- o -NR'-, donde  
R' es un grupo alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo y a  
es un número entero, siendo preferiblemente no inferior a 2.

10 El iniciador responde ventajosamente a la fórmula:

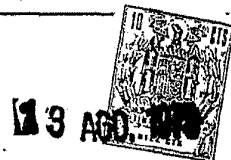


15 donde los grupos HA-, que pueden ser iguales o diferentes,  
son grupos carboxilo, grupos monoalquilamino, grupos mercapto  
o grupos hidroxilo y el grupo  $-(CR_2)_m-$  es un grupo que contie-  
ne una cadena de 2 a 8 átomos de carbono, donde los grupos  
R<sup>2</sup> pueden ser cualquiera seleccionado entre los grupos meti-  
lo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butí-  
lo, t-butilo, alilo y 1-metilalilo y los átomos de hidrógeno,  
cloro y bromo o pueden ser los grupos de fórmula

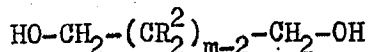


25 donde -Y- es una unión éter o una unión éster que puede ser  
un grupo oxicarbonilo o un grupo carbonilo, -Z'- es un gru-  
po metileno, etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno  
o metil-trimetileno y R<sup>3</sup> es un grupo metilo, etilo, n-propilo,  
isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, alilo o  
1-metilalilo, siempre que por lo menos dos de los grupos R<sup>2</sup>  
no sean hidrógeno.

30 Los iniciadores más adecuados son aquéllos donde los  
dos grupos HA- son grupos hidroxilo, especialmente aquéllos



1 donde los grupos  $R^2$  de los átomos de carbono adyacentes a los grupos HA son átomos de hidrógeno. Así, se prefiere utilizar como iniciadores los glicoles de fórmula



5 El grupo  $-(CR_2^2)_{m-2}$  contiene de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena y está sustituido como se ha dicho antes, siendo los sustituyentes preferiblemente distintos de cloro y bromo. Así, el miembro más bajo de esta serie es el 2,2-dimetilpropan-1,3-diol (neopentilglicol). Otros miembros de la serie  
10 que son especialmente adecuados son el 2,3-dimetilbutan-1,4-diol, 2,3,4-trimetilpentan-1,5-diol, 2,2-di(acetoximetil)propan-1,3-diol (el diacetato de pentaeritritol) y los 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexan-1,6-dioles.

Otros iniciadores adecuados son el 1,2-dimetiletano-  
15 1,2-diol, 1,2,2-trimetilpropano-1,3-diol, 1-isopropil-2-metilpropano-1,3-diol, 2,2-dimetil-5-amino-1-pentanol, ácido 2,2-dimetilsuccínico, ácido 3,4-dicloroadípico, ácido 2,3-diclorosuccínico, ácido 2,3-dibromosuccínico, ácido 2,3-dimetilsuccínico, 1,2-di-(n-propil)etan-1,2-diol,  
20 1,2-dietiletan-1,2-diol, el éter tetraalílico de sorbitol, ácido 2,5-dimetiladípico, 2,2,3-trimetilbutan-1,4-diol, 2,3,4-trimetilpentan-1,5-diol y el éter monoalílico de trimetilolpropano.

Otros iniciadores que pueden ser utilizados son los  
25 glicoles  $HO(CH_2)_pOH$  donde p es un número entero de 2 a 10, por ejemplo etilenglicol y hexano-1,6-diol, éteres alquilen-glicólicos de fórmulas



30 donde q es un número entero de 2 a 5 y p es un número entero

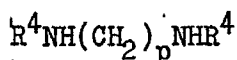
417836

- 11 -

13 AGO



1 de 2 a 10; N-alquildietanolaminas; ciclohexanodiolos y otros  
dioles cicloalifáticos; hidroquinona; dioles arilalifáticos  
como hidroximetilfenilpropanoles y fenilendietanoles; amino-  
5 alcoholos, por ejemplo etanol-amina, dietanolamina, trieta-  
nolamina, tri-isopropanolamina, p-aminofeniletanol y amino-  
ciclohexanoles, diaminas de fórmula



10 donde p es un número entero de 2 a 10 y R<sup>4</sup> es hidrógeno o un  
grupo alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo, por ejemplo  
etilendiamina, hexametilendiamina y N-metilhexametilendiami-  
na; diaminas aromáticas como p-fenilendiamina, 4,4'-metilen-  
dianilina, 4,4'-diaminodifenilmetano y 2,7-fluorendiamina;  
diaminas cicloalifáticas como 4,4'-isopropiliden-bi-ciclo-  
15 hexilamina; aminas heterocíclicas como piperazina; polioles  
como glicerol, trimetilolpropano, hexanotriol, pentaeritri-  
tol, sorbitol, alquilglicosidos, glucosa, almidón y celulo-  
sa; poliaminas, por ejemplo trietilentetramina y toluen-2,4,6-  
triamina; ácidos carboxílicos, por ejemplo ácidos adípico,  
ftálico, salicílico, 6-hidroxicaproico, aminobenzoico, cí-  
20 trico y trimelítico. El agua y el sulfuro de hidrógeno son  
iniciadores inorgánicos adecuados.

La reacción se efectúa en presencia de un cataliza-  
dor, por ejemplo un ácido de Lewis, encontrándose presente  
el catalizador preferiblemente junto con el iniciador de ca-  
25 dena al que se agrega la mezcla de lactona y epóxido. Los  
catalizadores preferidos son el trifluoruro de boro, especial-  
mente en forma de un complejo con un compuesto orgánico como  
éter dietílico, cloruro estánnico y cloruro de aluminio. Tam-  
bién son adecuados otros muchos cloruros, por ejemplo los de  
30 berilio, cinc, cadmio, circonio, antimonio, bismuto y hierro.

417836



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

También se ha encontrado que algunas veces es ventajoso utilizar como catalizador el trifluoruro de boro en combinación con un ácido protónico. El ácido protónico preferiblemente es un ácido orgánico, en especial un ácido orgánico fuerte, por ejemplo ácido p-toluensulfónico.

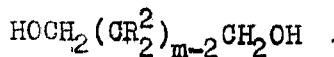
La temperatura de la mezcla de reacción está comprendida ventajosamente entre 20° y 100°C y preferiblemente se mantiene entre 50° y 75°C.

La relación molar del epóxido a la lactona, especialmente de óxido de etileno a caprolactona, es adecuadamente de 0,2:1 a 4:1 y preferiblemente de 0,3:1 a 2:1.

En algunas aplicaciones de los copolímeros, por ejemplo en la manufactura de poliuretanos, es conveniente separar por completo o en gran parte el trifluoruro de boro y otro catalizador ácido. El catalizador ácido puede ser separado generalmente lavando el copolímero con agua.

El peso molecular del copolímero dependerá de la cantidad de iniciador utilizada. El copolímero tiene adecuadamente un peso molecular comprendido entre 500 y 10.000. Para muchos fines, es ventajoso un copolímero con un peso molecular de 900 a 5000, mientras que para la producción de un poliuretano el copolímero tiene preferiblemente un peso molecular de 100 a 2500.

El uso de los iniciadores preferidos, es decir los glicoles de fórmula



da lugar también a la producción de copolímeros cuyo punto de fusión es generalmente más bajo que el de los producidos con los  $\alpha,\omega$ -glicoles de cadena lineal.

417836

- 13 -

13 AGO. 1977



1            Pueden manufacturarse copolímeros adecuados para uso  
como plastificantes en resinas sintéticas, especialmente poli-  
(cloruro de vinilo) y copolímeros de cloruro de vinilo y la  
invencción comprende las composiciones de resina sintética  
5            que contienen estos copolímeros como plastificantes.

           Pueden fabricarse polímeros producidos de acuerdo  
con la invencción, conteniendo dos o más grupos hidroxilo al-  
cohólicos en la molécula, que son especialmente adecuados pa-  
ra la reacción con compuestos orgánicos que contienen por lo  
10           menos dos grupos isocianato en la molécula, para formar pre-  
polímeros de uretano terminados en isocianato y la invencción  
también incluye este procedimiento. Normalmente se utiliza  
un exceso de grupos isocianato sobre los grupos hidroxilo.  
Una relación adecuada de grupos isocianato a grupos hidroxilo  
15           es la de 2:1 aproximadamente, pero la relación particular  
puede variar de acuerdo con las propiedades deseadas en el  
producto de poliuretano.

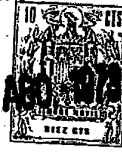
           El prepolímero de uretano terminado en isocianato pue-  
de reaccionar con un compuesto orgánico polifuncional que  
20           contiene por lo menos 2 átomos de hidrógeno activos unidos a  
oxígeno o nitrógeno o agua. Preferiblemente estos átomos de  
hidrógeno activo forman parte de un grupo hidroxilo alcohó-  
lico, un grupo amino primario o un grupo amino secundario.  
El grupo isocianato reacciona con los átomos de hidrógeno ac-  
25           tivos para formar uniones uretano o urea sustituida, formando  
así un polímero de poliuretano.

           La reacción del prepolímero de uretano terminado en  
isocianato con el compuesto polifuncional puede tener lugar  
durante la formación del prepolímero de uretano terminado en  
30           isocianato o después. Así, el compuesto polifuncional puede

417836

- 14 -

13



1

ser agregado al iniciarse la reacción entre el copolímero y el poli-isocianato o después.

5

Un procedimiento preferido emplea un copolímero lineal con dos grupos hidroxilo alcohólicos y un di-isocianato para llevar a la producción de un caucho de poliuretano especialmente adecuado para uso en suelas para calzado. Los copolímeros que contienen tres o más grupos hidroxilo alcohólicos en la molécula son especialmente adecuados para la producción de espumas de poliuretano.

10

La naturaleza y las proporciones de los compuestos utilizados dependerán naturalmente de las propiedades deseadas en el poliuretano. Una serie de poli-isocianatos que pueden ser adecuados ha sido citada por Siefken (Annalen, 562, págs. 122-135). Si se desea, en principio, el poliuretano puede ser modificado o tratado por cualquier método adecuado conocido por los expertos, para los poliuretanos derivados, por ejemplo, de poliéteres. Por ejemplo, puede ser reticulado o puede producirse una espuma de uretano por formación de un gas o mediante la presión de un gas durante la formación del poliuretano.

15

20

25

30

Los expertos en la técnica idearán muchas modificaciones del procedimiento para la producción del poliuretano y, por lo tanto, muchas modificaciones del producto resultante de la invención, después de haber estudiado la descripción anterior. Por ejemplo, el proceso puede incorporar agentes de curado, agentes espumantes, como agua, un líquido de punto de ebullición bajo y agentes espumantes activados por reacción química, así como agentes reticulantes, que naturalmente contendrá el producto.

Los siguientes ejemplos se incluyen para ilustrar la

417836

- 15 -

13



1 invención.

EJEMPLO 1

5 Se calientan 10,4 g de neopentilglicol (0,1 moles) a 60°C con 0,25 g de eterato dietílico de trifluoruro de boro (al 47 % de BF<sub>3</sub>) como catalizador. Después se añade, a lo largo de un periodo de 4,0 horas, una mezcla de 120 g de caprolactona (1,05 moles) y 69,5 g de óxido de etileno (1,6 moles), mediante una bomba dosificadora que introduce la mezcla en la vasija de reacción a velocidad constante. A intervalos regulares durante la adición se toman muestras de la mezcla de reacción y se analizan mediante un cromatógrafo de gas-líquido con objeto de determinar el contenido de lactona de la mezcla de reacción. La velocidad de bombeo se controla de manera que nunca se deja que el contenido de lactona pase del 10 % en peso. La mezcla de reacción se agita bien y se mantiene a 60-70°C durante todo el periodo de adición y durante 1 hora después.

15 El polímero de oxialquileno-carboxialquileno resultante es un líquido viscoso de color acuoso, con un índice de hidroxilo de 56,5, un índice de carboxilo de 0,7 y un peso molecular medio de 1960.

EJEMPLO 2

20 Se prepara un caucho de poliuretano a partir del poliéster producido en el Ejemplo 1, empleando la siguiente relación molar de sustancias reaccionantes:

0,26 moles de poliéster

1,00 moles de butano-1,4-diol y

1,35 moles de 4,4'-di-isocianato de difenilmetano.

30 El di-isocianato se agrega a una mezcla del poliéster y butanodiol, se calienta a 100°C y la mezcla se agita

417836

13 AGO



1 fuertemente para disolver el isocianato. Después la mezcla se  
desgasifica y se prensa a 20 toneladas cortas/pulgada<sup>2</sup>  
(2812 kg/cm<sup>2</sup>) durante 40 minutos a 165°C y la lámina resul-  
tante es post-curada durante 24 horas a 100°C.

5 Propiedades del caucho de poliuretano

a) Propiedades tensiles:

100 % de extensión	112 kg/cm <sup>2</sup>
300 % de extensión	185 kg/cm <sup>2</sup>
Resistencia a la tracción final	432 kg/cm <sup>2</sup>

10 b) Dureza Shore A - 95

c) Temperatura de flexión en frío (0,06", 0,15 cm) - -27,5°C.

EJEMPLO 3

15 El poliéster producido en el Ejemplo 1 se utiliza tam-  
bién para plastificar el poli(cloruro de vinilo), a un nivel  
de 100 partes de poliéster por 100 partes de "Corvic"  
p65/50. Se obtiene una lámina transparente e incolora.

EJEMPLOS 4-9

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1. Los pesos  
de sustancias reaccionantes utilizadas y las propiedades de  
los polímeros obtenidos se encuentran en la Tabla I.

TABLA I

<u>Ejemplo nº</u>	<u>1</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Neopentilglicol				
gramos	10,4	20,8	20,8	20,8
moles	0,1	0,2	0,2	0,2
Oxido de etileno				
gramos	69,5	123,5	105,5	85,1
moles	1,57	2,81	2,39	1,93

30

417836

- 17 -



TABLA I (continuación)

Ejemplo nº	1	4	5	6
<u>ε-caprolactona</u>				
gramos	120	256	273,5	294,0
moles	1,05	2,25	2,39	2,57
Catalizador, gramos	0,25	0,5	0,5	0,5
Tiempo de adición, horas	4	5	8	8
<u>Propiedades del polímero</u>				
Color	blanco acuoso	blanco acuoso	blanco acuoso	amarillo claro
Estado a 25°C	líquido viscoso	líquido viscoso	líquido viscoso	líquido viscoso
Índice de hidroxilo	56,5	56,2	62,4	55,0
Peso molecular medio	1960	1970	1770	1990
Contenido en óxido, % en peso	34,7	31,3	26,4	2,13
Ejemplo nº	7	8	9	
<u>Neopentilglicol</u>				
gramos		20,8	28,8	28,8
moles		0,2	0,277	0,277
<u>Oxido de etileno</u>				
gramos		61,3	50,8	40
moles		1,39	1,15	0,91
<u>ε-caprolactona</u>				
gramos		317,9	328,4	339,2
moles		2,79	2,88	2,98
Catalizador, gramos		0,8	0,8	0,8
Tiempo de adición, horas		6,5	16	16

417836

13 AGO. 1958



1

TABLA I (continuación)

Ejemplo nº	7	8	9
<u>Propiedades del polímero</u>			
5 Color	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido
Estado a 25°C	líquido viscoso	semisólido, p.f. 30°C	semisólido p.f. 38°C
Indice de hidroxilo	53,9	55,5	53,0
Peso molecular medio	2036	1982	2110
10 Contenido en óxido, % en peso	15,5	12,7	10,0

EJEMPLOS 10-15

Los polímeros obtenidos en cada uno de los Ejemplos 4 a 9 se convierten en cauchos de poliuretano como se describe en el Ejemplo 2. Las propiedades de los cauchos, incluidas las del caucho obtenido en el Ejemplo 2, están indicadas en la Tabla II.

15

TABLA II

Ejemplo nº	2	10	11	12	13	14	15
<u>Propiedades de tracción (kg/cm<sup>2</sup>)</u>							
20 a) extensión 100 %	110,5	135,7	146,0	124,8	125,5	136,1	137,5
b) extensión 300 %	155,0	222,7	240,0	196,8	191,2	205,5	210,5
25 c) R. tracción final	450,0	353,2	600,0	589,5	558,7	590,5	600,5
d) Alargamiento (%)	520	390	500	510	490	500	500
Dureza (Shore "A")	98	98	98	98	98	98	98
30 Temp. de flexión en frío, °C (lamina 60.000)	-27,5			-29,0	-29,5		-30,0



417836

1

EJEMPLO 16

5

Una porción del polímero obtenido en el Ejemplo 7 se disuelve en tolueno para formar una solución a una concentración del 40 % aproximadamente y la solución se introduce en una vasija cilíndrica estrecha a través de la cual se pasa agua lentamente hasta que se ha separado el trifluoruro de boro. Después se separan el agua y el tolueno y el copolímero resultante de oxialquileno-carboxialquileno presenta un índice de hidroxilo de 50,5, un índice de carboxilo de 0,1 y un peso molecular medio de 2200. El copolímero se utiliza para preparar un caucho de poliuretano como se describe en el Ejemplo 2. El caucho obtenido es menos coloreado, se vulcaniza más rápidamente y presenta unas propiedades ligeramente mejores que el caucho obtenido a partir del copolímero del que no se ha separado el trifluoruro de boro, es decir, el caucho obtenido en el Ejemplo 13.

10

15

EJEMPLO 17

Se calientan a 60°C 18,4 g de butano-1,4-diol con 0,8 g de éterato dietílico de trifluoruro de boro (47 % de  $BF_3$ ) como catalizador. Después se añade una mezcla de 329 g de caprolactona y 60,0 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de 16 horas. Durante toda la adición y durante 1 hora más tarde, la mezcla de reacción se mantiene a 60-70°C. El polímero de oxialquileno-carboxialquileno resultante es un sólido de color blanco acuoso (p.f. 35°C) con un índice de hidroxilo de 53,6, un índice de carboxilo de 1,2 y un peso molecular medio de 2050.

20

25

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

30

13 AGO



417836

REIVINDICACIONES

1

5

10

1. Un procedimiento para la preparación de un copolímero en el que se hacen reaccionar un epóxido y una lactona con un iniciador de cadena que contiene por lo menos un átomo de hidrógeno activo capaz de abrir el anillo de lactona o el anillo de epóxido, en presencia de un catalizador ácido, cuyo procedimiento se caracteriza por agregar simultáneamente el epóxido y la lactona al iniciador, durante el mismo periodo de tiempo, a velocidades tales que no se permite que la lactona ni el epóxido se acumulen en la mezcla de reacción en cantidades sustanciales durante la reacción.

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el epóxido y la lactona se agregan al iniciador en forma de una mezcla homogénea que contiene el epóxido y la lactona en las proporciones deseadas.

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la lactona es una  $\epsilon$ -caprolactona.

20

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, caracterizado porque la lactona es  $\epsilon$ -caprolactona, una metil- $\epsilon$ -caprolactona o una mezcla de las mismas.

5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la lactona es una  $\delta$ -valerolactona o una  $\theta$ -enantalactona.

25

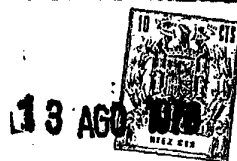
6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el epóxido es un alquinoxirano, ariloxirano, alquioxetano o ariloxetano.

30

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, caracterizado porque el sustituyente alquilo o arilo es un grupo cloroalquilo, cloroarilo, alcoxialquilo, alcoxiarilo, ariloxialquilo o ariloxiarilo.

417836

-21-



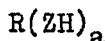
1 8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, caracterizado porque el epóxido es un éter glicídico o un éster glicídico.

5 9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el epóxido es 1,2-epoxietano o 1,2-epoxipropano.

10 10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla de reacción también contiene un diepóxido.

11. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla de reacción también contiene una aziridina.

15 12. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el iniciador de cadena es de fórmula:

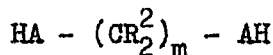


donde R es un grupo alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico,

20 Z es -O-, -S-, -C(O)O-, -NH-, o -NR'-, donde R' es un grupo alquilo, arilo, aralquilo o cicloarilo y

a es un número entero superior a 1.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, caracterizado porque el iniciador responde a la fórmula:



25 donde los grupos HA- son grupos carboxilo, monoalquilamino, mercapto o hidroxilo y pueden ser iguales o diferentes, los grupos R<sup>2</sup> pueden ser cualquiera seleccionado entre los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, alilo y 1-metilalilo o hidrógeno, con la condición de que por lo menos dos de los grupos R<sup>2</sup> no son hidrógeno y m es un número entero de 2 a 8.

30

417836

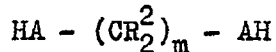
- 22 -

13



1

14. Un procedimiento según la Reivindicación 12, caracterizado porque en la fórmula:



5

los grupos  $R^2$  están seleccionados adicionalmente entre los grupos de fórmula:



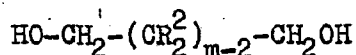
donde Y es una unión éter o éster,

Z' es un grupo metileno, etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno o metil-trimetileno y

10

$R^3$  tiene el significado dado a  $R^2$  en la Reivindicación 13.

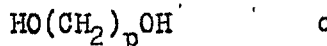
15. Un procedimiento según la Reivindicación 13, caracterizado porque el iniciador responde a la fórmula:



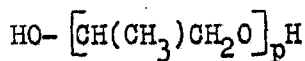
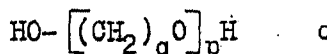
15

16. Un procedimiento según la Reivindicación 15, caracterizado porque el iniciador es 2,2-dimetil-propan-1,3-diol.

17. Un procedimiento según la Reivindicación 12, caracterizado porque el iniciador es un glicol de fórmula:



20



donde p es un número entero de 2 a 10 y

q es un número entero de 2 a 5.

25

18. Un procedimiento según la Reivindicación 17, caracterizado porque el iniciador es etilenglicol o butano-1,4-diol.

30

19. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el catalizador es un ácido de Lewis.

417836

- 23 -

13 AGO 1978



1                   20. Un procedimiento según la Reivindicación 19, ca-  
racterizado porque el catalizador es trifluoruro de boro,  
un complejo orgánico del mismo o una mezcla de trifluoruro de  
boro con un ácido protónico.

5                   21. Un procedimiento según cualquiera de las pre-  
cedentes reivindicaciones, caracterizado porque la tempera-  
tura de la mezcla de reacción se mantiene entre 20 y 100°C.

10                   22. Un procedimiento según la Reivindicación 21, ca-  
racterizado porque la temperatura está comprendida entre 50  
y 75°C.

                  23. Un procedimiento según cualquiera de las prece-  
dentes reivindicaciones, caracterizado porque la relación mo-  
lar del epóxido a la lactona está comprendida entre 0,2:1 y  
4:1.

15                   24. Un procedimiento según la Reivindicación 23,  
caracterizado porque la citada relación está comprendida en-  
tre 0,3:1 y 2:1.

20                   25. Un procedimiento para la preparación de un copo-  
límero en el que se hace reaccionar una ε-caprolactona y un  
1,2-epoxietano con un glicol de bajo peso molecular, en pre-  
sencia de un catalizador ácido, caracterizado por agregar  
continuamente una mezcla homogénea de la ε-caprolactona y  
el 1,2-epoxietano a dicho glicol, a una velocidad sustancial-  
mente constante, que es inferior a 0,75 moles de ε-caprolac-  
25                   tona por hora, manteniéndose la mezcla de reacción a una  
temperatura de 50 a 70°C.

                  26. Se reivindica por último, como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se soli-  
cita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLI-  
MERO".

30

417836

- 24 -

13 AGO 1973



1            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veinticuatro  
páginas mecanografiadas.

5            Madrid, 13 Agosto 1973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30