



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	445935	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	556.616		10 de Marzo de 1975		Estados Unidos

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G/A61K		

64 TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION COPOLIMERA QUE CONTIENE GRUPOS DERIVADOS FENOLICOS O HIDRICOS ENLACADOS CON GRUPOS CARBOXILICOS, SILOXANOS Y ESTERES".

71 SOLICITANTE (S)  
BAXTER LABORATORIES INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Deerfield/Illinois 60015 (Estados Unidos)

72 INVENTOR (ES)  
D. Dean Gordon Laurin

73 TITULAR (ES)  
BAXTER LABORATORIES INC.

74 REPRESENTANTE  
Victor Gil Vega

**CONCEDIDA**  
27 ENE. 1977

**POOR  
QUALITY**

Memoria Descriptiva

El registro de la patente de invención que se solicita tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo el territorio nacional y sus posesiones de un procedimiento de preparación de una composición copolímera que contiene grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, conforme se describe a continuación.

Entorno de la invención

Las composiciones copolímeras son, como se apreciará, bien conocidas, y además se han descrito literalmente miles de tales polímeros. Asimismo, se conocen perfectamente composiciones copolímeras en las que una silicona constituye un constitutivo principal y esencial. Dentro del copolímero silicónico puede haber grupos carbonatos identificables o grupos ésteres identificables.

Con relación a la presencia de un grupo carbonato en un copolímero polisiloxano, véase la patente estadounidense nº 2.959.845, a nombre de Eugent W. Goldberg. Expuestas en líneas generales, las composiciones de Goldberg comprenden grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados por grupos carbonatos y siloxilos. Con relación a la presencia de un grupo éster en un copolímero polisiloxano, véase la patente estadounidense nº 3.701.815, a nombre de Matzner y colaboradores. Los concesionarios de tales patentes describen en ellas un copolímero termoplástico en bloques de siloxano-poliéster, que tiene bloques siloxanos lineales que contienen grupos dihidrocarbilsiloxanos y bloques poliésteres que son lineales y contienen grupos derivados de áci-

dos dicarboxílicos aromáticos y dioles aromáticos.

Ninguno de los investigadores de la técnica anterior ha descrito el concepto de un copolímero silicónico termoplástico en el que se incluyan grupos carbonatos aromáticos y ésteres aromáticos, todos ellos bien definidos e identificables. La presente invención se relaciona con este concepto. En otras palabras, más adelante se describirán un copolímero silicónico termoplástico y un método para su producción, en el que el componente polímero orgánico pueda ser cristalino o amorfo a la temperatura de uso. Por consiguiente, a la temperatura de uso los copolímeros son plásticos fuertes que pueden ser rígidos o flexibles, en tanto que a superiores temperaturas el copolímero es un líquido que puede ser fabricado por métodos termoplásticos convencionales. Los constitutivos del polímero, como se verá más adelante, pueden combinarse en diferentes proporciones y con variables tamaños moleculares respecto a los constitutivos, a fin de producir copolímeros dotados de una amplia variedad de propiedades mecánicas y térmicas, tanto a las temperaturas de uso como a las de fabricación de la masa fundida.

#### Características y utilidades de la invención

En la mayoría de los casos el copolímero obtenido según la invención será transparente, fuerte, soluble en disolventes específicos y extremadamente estable en cuanto a degradación por calor, luz, agua y otras sustancias químicas. Algunas de estas composiciones polímeras permiten su calentamiento por métodos de excitación dieléctrica en boga para soldaduras, sellados, adherencias, sujeción, fundición, recocción, curado o secado.

Se ha descubierto que la permeabilidad de los copolímeros obtenidos por el procedimiento de la presente invención depende en grado considerable de la naturaleza y propiedades de los elementos constitutivos. Por ejemplo, es posible ajustar las proporciones de los constitutivos de manera que pueda obtenerse una película resultante dotada de excelentes permeabilidades al oxígeno, próximas a la del poli(dimetilsiloxano), que es probablemente el más permeable de todos los sólidos no porosos conocidos. Por otra parte, los constitutivos pueden ajustarse para conseguir un copolímero dotado de un bajo grado de permeabilidad al oxígeno, quizá inferior aún a la del cloruro de polivinilo plastificado, de comparable flexibilidad. Como resultado de ello, esta amplia gama de permeabilidades a pequeñas moléculas tales como  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  ó  $H_2O$ , permita la utilidad del copolímero de la presente invención para una amplia variedad de aplicaciones. Algunos de los copolímeros pueden emplearse en la fabricación de recipientes (es decir, barreras a la permeabilidad), en tanto que otros son útiles como separadores (es decir, permeabilidad selectiva).

Ordinariamente, los copolímeros pueden someterse a esterilización por vapor de agua a una temperatura deseable de unos 120°C sin una indebida distorsión o pérdida de claridad o lixiviado.

Estos copolímeros no son generalmente afectados por disolventes polares y enlazadores de hidrógeno, tales como alcohol etílico, agua, glicerol, sulfóxido dimetílico o dimetilformamida. Por otra parte, estos mismos copolímeros pueden disolverse y cementarse conjuntamente o con otros materiales mediante disolventes tales como alifáticos

clorados (por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo ó  
1,1,1-tricloroetano), hidrocarburos aromáticos y sus deri-  
vados clorados (por ejemplo, tolueno, benceno, xileno, naf-  
taleno, clorobenceno, ortodiclorobenceno ó 1,2,4-tricloro-  
5 benceno), cetonas (por ejemplo, cetona metil-etilica, acetona  
o ciclohexanona) y éteres (por ejemplo, tetrahidrofurano,  
1,2-dimetoxietano o éter difenílico).

Resultará fácilmente evidente para los exper-  
tos en la materia que estos copolímeros son especialmente  
10 útiles para aplicaciones médicas en las que establecen con-  
tacto con flúidos o tejidos biológicos o con drogas que han  
de ser administradas por vía endovenosa o de otras maneras.  
Los copolímeros han resultado ser estables, stóxicos, no li-  
xivadores (es decir, que muestran ausencia de migración de  
15 sustancias químicas del copolímero) y compatibles con mate-  
riales biológicos (por ejemplo, fracciones de sangre, sangre  
integral o tejidos). Tales aplicaciones incluyen especialmen-  
te recipientes para sangre y recogida, transferencia y alma-  
cenamiento de componentes de la misma (a -196°C ó temperatu-  
20 ras superiores); accesorios de tubos (por ejemplo, filtros  
o conectores) para la transferencia de soluciones endoveno-  
sas; colectores y otras unidades de órganos artificiales  
(por ejemplo, oxigenadores de sangre, cambiadores de calor  
para la misma, riñones de membrana, bombas para sangre o dis-  
25 positivos de asistencia cardíaca), oxigenadores de sangre  
del tipo de burbujas y accesorios (tubos, conectores), rocía-  
dores, esponjas desespumadoras, catéteres Foley para drena-  
jes urinarios, lentes de contacto, dispositivos de soporte  
de órganos (por ejemplo, contención de riñones e hígado y  
30 circulación de flúidos), varios dispositivos quirúrgicos

( por ejemplo, para succión, filtración y transferencia de sangre), jeringas de plástico (por ejemplo, cilindros, ánbulos y cierres herméticos para jeringas prellenadas), membranas para cambio de oxígeno y dióxido de carbono en pulmones artificiales y difusión controlada de drogas desde sistemas de suministros a pacientes.

#### Ambito de la invención

La presente invención se relaciona con copolímeros silicónicos termoplásticos dotados de componentes poli (diorganosiloxanos) que están covalentemente enlazados a componentes polímeros orgánicos del tipo de condensación. Esto se realiza de manera que estos dos componentes polímeros se conectan en relación de extremo con extremo de manera alternante.

De acuerdo con la presente invención estos copolímeros se producen mediante reacción en solución entre la silicona difuncionalmente reactiva, fenol dihidrico y un haluro órgano-diácido, con o sin un catalizador, o un éster alquílico o arílico de órgano-diácido usando un catalizador de transesterificación. Cuando un constitutivo es un haluro organodiácido, el catalizador preferido es piridina o una trialkilamina. Útiles catalizadores de transesterificación para los fines aquí pretendidos son el ortotitanato tetrabutilico, el magnesio o su óxido, el óxido de antimonio, el octoato estannoso o alquilatos dialquílicos de estaño.

La recuperación y purificación del producto copolímero se efectúan mediante precipitación del copolímero en un material no disolvente, tal como metanol, etanol, isopropanol o acetona, cuando se han empleado un haluro orga



en la que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente, por ejemplo radicales alquílicos (tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, decilo, etc.), radicales arilos (por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenilo, toluilo, xililo, etc.), radicales aralquilos (por ejemplo, benzilo, etilfenilo, etc.), radicales cicloalifáticos (por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, etc.), así como radicales hidrocarburos monovalentes que contengan sustitutos inertes, tales como halógenos (cloro, bromo, flúor, etc.). Se comprenderá que cuando se usa más de un R, pueden ser similares o diferentes. R<sub>2</sub> es seleccionado entre el grupo consistente en un residuo alquileno o alquilideno tal como metileno, etileno, propileno, isopropilideno, butileno, butilideno, isobutilideno, amileno, isopamileno, amilideno, isogmilideno, ciclohexilideno, etc. R<sub>2</sub> puede ser también un radical silano o bien puede ser polialcoxilo, tal como polietoxilo, polipropoxilo, polioctoxilo, polibutoxilo, polifenilatoxilo, etc. R<sub>2</sub> puede constar también de dos o más grupos alquilenos o alquilidenos, tal como anteriormente se indica, separados por un grupo aromático, un grupo amino terciario, un grupo éter, un grupo carbonilo, radical silano o siloxilo o por un radical que contenga azufre, tal como sulfuro, sulfóxido, sulfona, etc. R<sub>2</sub> también puede ser un residuo éster ácido dibásico derivado, por ejemplo, de ácidos dibásicos tales como adípico, azelaico, sebácico, isoftálico, tereftálico, y glicoles alquílicos y arílicos y fenoles dihidricos. Otras agrupaciones que puedan estar representadas por R<sub>2</sub> se les ocurrirán a los expertos en la materia. A es el residuo de un núcleo aromático, Y es un sustitutivo seleccionado entre el grupo consistente en (a) átomos inorgánicos,

(b) radicales inorgánicos y (c) radicales orgánicos, siendo (a), (b) y (c) inertes e inefectados por los reactivos y por las condiciones de reacción; m es un número entero que incluye desde cero hasta un máximo equivalente al número de hidrógenos nucleares sustituibles y sustituidos en el residuo hidrocarburo aromático; p es un número entero que incluye desde cero hasta un máximo determinado por el número de hidrógenos sustituibles en R<sub>2</sub>; s varía entre 0 y 1; t y u son números enteros que incluyen el cero. Cuando s es ce  
5 ro, sin embargo t ó u pueden ser cero, pero no ambos.  
10

En el compuesto fenólico dihídrico, los sus  
titutivos Y pueden ser iguales o diferentes, como puede ser R. Entre los sustitutivos representados por Y figuran los  
15 halógenos (por ejemplo, cloro, bromo, flúor, etc.) o radica  
les oxilos de fórmula OU, en la que U es un radical hidro-  
carburo monovalente similar a R, o radicales hidrocarburos  
monovalentes del tipo representado por R. Otros sustitutivos  
inertes, tales como un grupo nitro, pueden estar representa-  
dos por Y. Cuando s es cero en la fórmula I, los núcleos ar  
20 máticos están directamente unidos, sin ningún alquileno o al  
quilideno intermedio ni ningún otro puente. Las posiciones  
de los grupos hidroxilos e Y en los residuos nucleares ar-  
máticos A pueden variarse en los orto, meta y para y los  
agrupamientos pueden estar en una relación próxima, asimé-  
25 trica o simétrica, en la que dos o más de los hidrógenos nu  
clearmente enlazados del residuo hidrocarburo aromático son  
sustituidos por Y y el grupo hidroxilo. Ejemplos de compues  
tos fenólicos dihídricos que pueden emplearse en esta inven  
ción incluyen al 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (es decir,  
30 bisfenol-A); 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-diclorofenil-propano)

(es decir, tetraclorobisfenol-A); 2,4'-dihidroxidifenil-  
metano; bis-(2-hidroxifenil)-metano; bis-(4-hidroxifenil)  
-metano; bis-(4-hidroxi-5-nitrofenil)-metano; bis-(4-hidro  
xi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)-metano; 1,1-bis-(4-hidroxife  
5 nil)-etano; 1,2-bis-(4-hidroxifenil)-etano; 1,1-bis-(4-hi  
droxi-2-clorofenil)-etano; 1,1-bis-(2,5-dimetil-4-hidroxife  
nil)-etano; 1,3-bis-(3-metil-4-hidroxinaftil)-propano; 2,2-  
bis-(3-fenil-4-hidroxifenil)-propano; 2,2-bis-(3-isopropil-  
4-hidroxifenil)-propano; 2,2-bis-(4-hidroxinaftil)-propano;  
10 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-pentano; 3,5-bis-(4-hidroxifenil)-  
pentano; 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-heptano; bis-(4-hidroxife  
nil)-fenilmetano; bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil-metano;  
1,2-bis-(4-hidroxifenil)-1,2-bis-(fenil)etano; 2,2-bis-(4-  
hidroxifenil)-1,3-bis-(fenil)propano; 2,2-bis-(4-hidroxife  
15 nil)-1-fenilpropano; y similares. Se incluyen también dihi  
droxibencenos tipificados por la hidroquinona y el resorci  
nol, dihidroxidifenilos tales como 4,4'-dihidroxidifenilo;  
2,2'-dihidroxidifenilo; 2,4'-dihidroxidifenilo; dihidroxinaf  
talenos, tales como 2,6-dihidroxinaftaleno, etc. Las sulfona  
20 nas dihidroxi-arilas, tales como las expuestas en la paten  
te estadounidense n° 3.269.986, son también útiles, por ejem  
plo la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona; 2,4'-dihidroxi-difenil-  
sulfona; 5'-cloro-2,4'-dihidroxidifenil-sulfona; 5'-cloro-  
2,4'-dihidroxidifenil-sulfona; 5'-cloro-2,4'-dihidroxidife  
25 nil-sulfona; 5'-cloro-2', 4,4'-dihidroxidifenil-sulfona;  
3'-cloro-4,4'-dihidroxidifenil-sulfona; bis-(4-hidroxifenil)  
bifenil-disulfona; etc. La preparación de estas y otras sul  
fonas útiles se describe en la patente n° 2.266.282, de  
Huissman. Las polisulfonas, así como las sulfonas sustituf  
30 das que usan halógenos, nitrógeno, radicales alquilos, etc.,

son también útiles. Los éteres aromáticos dihidroxilos con  
asimismo útiles. Los métodos de preparación de dichos mate-  
riales se encuentran en "Chemical Reviews", 36, 414-417  
(1946) y en la patente n.º 2.739.171, de Lion. Ejemplifica-  
tivos de tales éteres aromáticos dihidroxilos, son el éter  
4,4'-dihidroxi-difenílico; éter 4,4'-dihidroxi-trifenílico;  
los éteres 4,3'-4,2'-2,2'-, etc., dihidroxi-difenílicos; éter  
4,4'-dihidroxi-2,6-dimetil-difenílico; éter 4,4'-dihidroxi-  
2,6-dimetil-difenílico; éter 4,4'-dihidroxi-3,3'-diisobutil-  
difenílico; éter 4,4'-dihidroxi-3,3'-diisopropil-difenílico;  
éter 4,4'-dihidroxi-3,3'-dinitro-difenílico; éter 4,4'-dihí-  
droxi-3,3'-dicloro-difenílico; éter 4,4'-dihidroxi-3,3'-di-  
fluoro-difenílico; éter 4,4'-dihidroxi-2,3'-dibromo-difenílico;  
éter 4,4'-dihidroxi-naftílico; éter 4,4'-dihidroxi-3,3'-di-  
cloro-naftílico; éter 2,4'-dihidroxi-tetrafenílico; éter  
4,4'-dihidroxi-penta-fenílico; éter 4,4'-dihidroxi-2,6-diaceto-  
xidifenílico; éter 4,4'-dihidroxi-2,5-diacetoxi-difenílico,  
etc. También pueden emplearse mezclas de los fenoles dihi-  
dricos y cuando se menciona aquí un fenol dihídrico, deberán  
considerarse incluidas mezclas de dichos materiales.

Los siloxanos alquílicos útiles en relación  
con esta invención son aquéllos en los que los grupos alquí-  
licos fijados al átomo de silicio son metilos, etilos, halo-  
metilos, haloetilos o mezclas de ellos y en los que los gru-  
pos reactivos son preferiblemente halosilanos, siendo dos  
los grupos reactivos por molécula. Los siloxanos arílicos  
preferidos son aquéllos en los que el grupo arilo es fenilo  
o halofenilo, siendo de nuevo preferiblemente halógenos los  
grupos reactivos y en número de dos por molécula. Los silo-  
xenos alquil-arilos son también útiles. Es bien sabido que

los grupos alquilo inferiores y los grupos fenilo comuni-  
can mayor estabilidad térmica a los materiales silicónicos;  
de aquí la preferencia por estos materiales. Sin embargo,  
pueden tolerarse hasta un 25% de material que contenga otros  
5 grupos que no sean metílicos, etilos o fenilos o derivados de  
ellos, sin pérdida grave de la resistencia al calor, inclu-  
yendo grupos alquílicos que contengan de dos a cinco o más  
átomos de carbono. Aunque para la obtención de los mejores  
resultados y el más bajo costo los grupos reactivos deben  
10 ser halosilanos, pueden usarse también otros grupos silanos  
reactivos, tales como alcoxilos, aminos, ariloxilos y acilg-  
xilos. Además, otros grupos terminales reactivos de las si-  
liconas incluyen grupos alquil-hidroxiolos, haluros ácidos  
alquílicos y haluros ácidos aromáticos. Aunque los grupos  
15 metílicos y fenílicos preferidos enlazados por silicio (es  
decir, ligados a Si por enlaces C--Si) pueden hallarse pre-  
sentes en cualquier proporción, es preferible que haya del  
40 al 60% de grupos metílicos, siendo fenilo el resto. La  
exacta proporción a usar dependerá de las particulares pro-  
piedades deseadas en el producto final. Aunque los grupos  
20 metílicos y fenílicos son superiores en resistencia al calor,  
una excesiva cantidad de cualquiera de estos grupos tiende  
a dar un producto quebradizo a bajas temperaturas, mientras  
que un exceso de grupos fenílicos causa una elevada rigidez  
a todas las temperaturas. Las proporciones antes prescritas  
25 tienen por resultado un producto final que presenta la com-  
binación más deseable de propiedades físicas.

Aunque para la obtención de los mejores re-  
sultados, y desde el punto de vista de la disponibilidad y  
30 bajo costo, los grupos halosilanos son preferiblemente de

cloro, también pueden emplearse los otros haluros, bromo, iodo y flúor.

Haluros orgánicos difuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, los derivados de ácidos aromáticos polinucleares ftálicos, tereftálicos e isoftálicos, tales como los ácidos difénico y naftálico, sulfonil-dibenzoico y carbonildibenzoico. También son útiles los haluros ácidos orgánicos difuncionales derivados de ácidos hidroxílicos y fosgeno, tales como los derivados de los ácidos hidroxibenzoico e hidroxinaftálico. Los precursores de carbonatos adecuados incluyen al fosgeno y sus análogos de bromo y iodo (es decir, los dihaluros carbonilos), así como los bisclorofornatos de fenoles dihidricos (por ejemplo, bisclorofornatos de hidroquinona, bisfenol-A, etc.) o glicoles (por ejemplo, bisclorofornatos de glicol etilénico, glicol neopentílico, glicol polietilénico, etc.). Otros precursores de carbonatos se les ocurrirán a los expertos en la materia.

Aunque el fosgeno es el reactivo preferido, pueden emplearse adecuados haluros ácidos dibásicos, similares a aquél, tales como carbonilos dibromo y diiodo.

Los siguientes ejemplos se destinan a ilustrar la presente invención.

#### Ejemplo 1

Preparación de un copolímero segmentado al 50% de silicona (6000n)-poli(tereftalato carbonato de bisfenol-A), usando una silicona de bisclorosilano.

Se reació, con ausencia de aire, bisfenol-A seco (es decir, 4,4'-isopropilideno-difenol), en una cantidad de 570 gramos (2,5 moles) sumergidos en diclorometano

(7 litros) en un recipiente de reacción, con nitrógeno libre de oxígeno. Se añadió dosificadamente trimetilamina en una cantidad de 300 gramos (5 moles) a la mezcla, mientras se agitaba suavemente.

5                    La trimetilamina, que funciona catalíticamente, se añadió a través del tubo de rociado, que fué sumergido por debajo de la superficie líquida. El resultado fué una solución líquida clara. Se agregó  $\chi$ ,  $\omega$ -dicloropolidimetilsiloxano) en una cantidad de 600 gramos (1 mol) a la  
10                    citada solución, con rápida agitación. El resultado de esta unión fué una solución no viscosa y clara, que estaba más caliente, debido a la reacción exotérmica de los reactivos.

                    Seguidamente, se añadió cloruro de tereftaloilo en una cantidad de 228 gramos (1,125 moles) disueltos  
15                    en diclorometano libre de aire (0,5 litro), durante un período de unos 10 minutos, al reactor rápidamente agitado, con el resultado de una solución no viscosa y clara, calentada por la reacción exotérmica de este reactivo añadido.

                    El material resultante fué sometido luego a  
20                    lenta agitación durante un período de una hora. En este período de tiempo, el material resultante se tornó ligeramente más viscoso. Mientras se incrementaba la agitación, se añadió dosificadamente gas fosgeno en una cantidad de 37,5  
                    gramos (0,375 mol) a la mezcla en reacción, a través del  
25                    tubo de rociado, durante un período de una hora. El 10 final de fosgeno se añadió solamente al 10. del ritmo inicial, a fin de asegurar una lenta aproximación al punto final de la reacción. Esta disminución del ritmo de adición del gas  
                    fosgeno asegura que el producto final posea un elevado peso  
30                    molecular, con buenas características de solidez. Durante

la adición del fosgeno, la mezcla de reacción contenía y desarrolló adicionalmente cristales precipitados de sal de hidrocloreuro de trimetilamina, lo cual no obstaculiza el proceso de reacción y tiene por resultado una menor contaminación del copolímero por sal durante el aislamiento del copolímero a partir de la mezcla de reacción final. Asimismo, durante la adición del fosgeno, la mezcla de reacción se tornó progresivamente más viscosa, con mayor rapidez durante el 10' final de dicha adición. Cuando la viscosidad de la mezcla de reacción alcanzó un alto valor predeterminado, se interrumpió la adición de fosgeno y se terminaron las reacciones por adición de una pequeña cantidad de alcohol isopropílico, aproximadamente de 1 a 2 gramos (0,017 a 0,033 mol), durante un período de 5 a 10 minutos, hasta que no pueda detectarse más fosgeno en el lavado de nitrógeno a través de la mezcla de reacción y fuera del reactor. La mezcla de reacción final era una solución viscosa de copolímero que contenía cristales dispersos de sal hidrocloreuro de trimetilamina.

El copolímero resultante fué precipitado, es decir, aislado de la mezcla de reacción por filtración, con ulterior adición lenta, hasta un volumen 15 veces mayor, de alcohol metílico, mientras éste se agitaba rápidamente. El copolímero precipitó en forma de fibras cortas y relativamente pequeñas, en tanto que el alcohol solubilizaba todos los reactivos y subproductos sin reaccionar. El copolímero resultante fué fácilmente filtrado de la solución alcohólica. Se lavó con varios volúmenes de alcohol fresco. Luego se secó el copolímero en un baño al vacío a 100-130°C durante 1 a 3 horas. El copolímero secado (más del 90% de la producción

teórica) constaba de pequeñas partículas incoloras que fueron moldeadas por compresión y extrusionadas a 180-300°C para convertirse en artículos fabricados fuertes y flexibles, transparentes y relativamente incoloros. El copolímero contenía un 50% en peso de silicona (componente blando) y un 50% en peso de copolímero en bloques de poliéster-policarbonato (componente duro), en el cual la relación molar entre éster y carbonato era de 3:1 (es decir, el componente duro consta de un 75% molar de tereftalato de bisfenol y un 25% molar de carbonato de bisfenol, aproximadamente), determinando mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

#### Ejemplo 2

Preparación de un copolímero segmentado de 60% de silicona (1462 $\bar{m}$ n) poli(tereftalato carbonato de bisfenol-A), usando una silicona de bisclorosilano.

Este ejemplo difiere del Ejemplo 1 en lo que respecta al peso molecular y contenido de silicona en el copolímero, a la relación entre tereftalato y carbonato, al tipo de disolvente y a varios detalles de procedimiento.

Se pesaron 150,1 gramos de bisfenol-A seco y se transfirieron cuantitativamente en aire a un embudo medidor de 1 litro, fijado a un matraz de reacción de 5 litros. Se añadió tetraclorostano seco de grado técnico (850 ml) al bisfenol-A y esta mezcla se roció con nitrógeno seco y libre de aire durante unos 3 minutos, para retirar aire. Se agregó a esta mezcla piridina de grado reactivo analítica seca (162 ml) y se continuó el rociado durante unos 5 minutos, produciendo una solución clara y casi incolora, que se añadió al adjunto matraz de reacción.

Al mismo embudo se agregó dosificadamente tetracloroetano (500 ml) y un  $\alpha, \omega$ -biscloro-poli(dimetil siloxano), cuyo peso molecular medio numérico era ( $M_n$ ) de 1462 mls/mol, determinado mediante titulación de los grupos terminales de cloro. Esta solución clara e incolora fue rociada con nitrógeno durante 5 minutos para separar aire disuelto y luego se añadió al reactor, rápidamente agitado durante un período de 36 minutos. Subsecuentemente, después de 24 minutos de lenta agitación del reactor, se le añadieron, durante 31 minutos, mientras se agitaba de nuevo rápidamente, 990 ml de una solución seca y libre de aire, consistente en cloruro de tereftalato (79,3 gramos) en tetracloroetano. Luego, al cabo de 29 minutos de lenta agitación, se roció gas fosgeno en el fondo de la mezcla de reacción durante un período de 2,5 horas, mientras se agitaba rápidamente, hasta que se detectó fosgeno sin reaccionar sobre la citada mezcla y ésta se hizo mucho más viscosa de lo que era antes de la adición del fosgeno. Se detectó fosgeno sin reaccionar suspendiendo en la abertura de expulsión de vapor del reactor un papel indicador, preparado mediante impregnación de una tira de papel filtrante en una solución en tetracloruro de carbono de pesos iguales de difenilamina y p-dinitilaminobenzaldehído (de acuerdo con el ensayo descrito en el Merck Index, octava edición, página 823).

Luego se vertió la mezcla de reacción clara y viscosa lentamente en 7 galones de metanol rápidamente agitado, lo que precipitó el producto copolímero en forma de fibras cortas de pequeño diámetro, disolviéndose y extrayéndose del copolímero el subproducto hidrocioruro de piridinio y el disolvente tetracloroetano. El precipitado copolímero

fué recuperado por filtración, enjuagado con varias porciones de metanol y secado en vacío durante 2 horas a 120°C. La producción de copolímero fué de 454 gramos, que contenían 60% en peso de silicona y presentaba una relación molar 9:1 de tereftalato y carbonato.

El copolímero blanco y lanoso fue moldeado por compresión a 285-295°C en láminas muy fuertes, flexibles, claras e incoloras.

Se extrusionó una porción separada del copolímero lanoso a 280-300°C para formar láminas y tubos lisos, muy sólidos, flexibles, claros e incoloros.

Los ensayos de resistencia tensil (ASTM D882) de las láminas moldeadas por compresión y extrusionadas (3 muestras de cada clase) proporcionaron los siguientes datos:

	<u>Moldeadas</u>	<u>Extrusionadas</u>
Resistencia tensil (kg/cm <sup>2</sup> ) Última	85 - 105	95 - 116
Alargamiento último (%)	310 - 400	420 - 460
Módulo al 100% alargamiento (kg/cm <sup>2</sup> )	45 - 56	49 - 63
Resistencia a la propagación de roturas (kg/25,4 mm) (Trq quel B)	77 - 95	70 - 85

Se sellaron térmicamente láminas de este copolímero entre sí, dando unas fuertes uniones entre ellas.

La extracción del copolímero extrusionado y moldeado mediante éter de petróleo caliente (p.a. 30-60°C) durante 16 horas separó solamente del 3 al 3,5% del peso de la muestra, sin ninguna diferencia discernible entre las muestras extrusionadas y moldeadas, a pesar de su intensa dilatación durante la extracción. Este severo tratamiento demuestra el alto grado de conversión de la silicona reacti

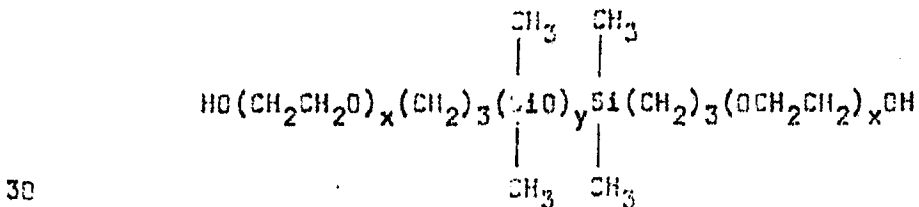
va en copolímero de elevado peso molecular, que no es soluble en éter de petróleo caliente, siendo ello prueba de que el copolímero es estable durante su extrusión a elevadas temperaturas.

5 Se calentaron entre sí tubos y láminas de este copolímero muy fuertemente mediante disolventes tales como cloruro de metileno, 1,1,2,2-tetracloroetano, cetona metil-etílica y tolueno.

Ejemplo 3

10 Preparación de un copolímero segmentado de un 25% de silicio y 25% de poli(éter etilénico) (tereftalato carbonato de bisfenol-A), usando un bis-carbinol de silicona.

Usando esencialmente los mismos procedimientos del ejemplo 1, se disolvió bisfenol-A (15,52 gramos) en un recipiente de reacción de vidrio, añadiendo 10,1 ml de piridina y 125 ml de dicloroetano, para proporcionar una solución clara e incolora. A esta solución se añadieron 250 ml de una solución de diclorometano que contenía 25 ml de un bis-carbinol de silicona dotado de un peso molecular medio numérico de 2270. Este bis-carbinol de silicona tiene una estructura molecular que consta de un segmento central de  $\alpha, \omega$ -bis (3-propoxi)-poli-(dimetilsiloxano) covalentemente ligado a segmentos terminales de dihidroxi-poli(éter etilénico), en la que el poli (dimetilsiloxano) constituye un 50% de la molécula, tal como se ilustra seguidamente:



Esta estructura fué verificada por análisis anteriores mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear. A esta mezcla se añadió, a temperatura ambiente, aproximadamente 290 ml de solución de cloruro de tereftaloilo (7,6 gramos) disuelto en diclorometano. Después de una hora de suave agitación a temperatura ambiente, se rociaron 1150 cm<sup>3</sup> de gas fosgeno en esta mezcla de reacción durante un período de 2,5 horas aproximadamente, con el resultado de una solución ligeramente viscosa, clara e incolora. Esta solución fué vertida en 7 litros de metanol para obtener un precipitado blanco del producto copolímero, que fué filtrado y lavado con metanol fresco y secado luego durante 2 horas a 105°C. La producción de copolímero fué de 36,2 gramos (79,6% de la teórica). Este material, moldeado por compresión a 165°C en una lámina de 0,015 pulgada (0,38 cm) de grosor, era claro y fuerte, presentando los siguientes resultados en ensayos de resistencia tensil: resistencia tensil última, 64 kg/cm<sup>2</sup>; alargamiento último, 250%; y resistencia a la propagación de roturas, 18 kg/cm<sup>2</sup>. Su dureza dúrométrica era de 91 Shore A. Este copolímero era más rígido más duro y más fuerte que copolímeros equivalentes que no contenían segmentos poliésteres.

#### Ejemplo 4

Preparación de un copolímero de silicona al 50% en peso, derivado de  $\alpha, \omega$ -dicloropoli(dimetilsiloxano) de 516 $\bar{m}$ n, una relación molar 1:1 entre resorcinol y bisfenol-A y una relación molar 4:1 entre cloruro de tereftaloilo y fosgeno.

Se rociaron, en ausencia de aire, 5,33 gramos de resorcinol, 11,06 gramos de bisfenol-A y 600 ml de diclo-

rometano, en un reactor de 1 litro, con nitrógeno; se disolvieron luego mediante adición de piridina (30 ml). Se añadió a este reactor una solución (250 ml) de  $\alpha, \omega$ -dicloropolí(dimetilsiloxano) (25 ml) en diclorometano durante un período de 15 minutos, mientras se agitaba rápidamente la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Después de 12 minutos más, a la resultante solución clara se le añadió una solución (150 ml) de cloruro de tereftaloilo (7,85 g) en diclorometano durante un período de 18 minutos. Seguidamente se calentó la solución en reacción a temperatura de reflujo durante una hora y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 54 minutos. Seguidamente se roció gas fosgeno (650 cm<sup>3</sup>) en el fondo del reactor durante un período de unas 2 horas, después de lo cual se detectó un exceso de fosgeno en los vapores que salen del reactor, siendo la mezcla de reacción una solución ligeramente viscosa, clara e incolora de un volumen aproximado de 900 ml. El copolímero fue aislado y purificado vertiendo esta mezcla de reacción en 6 litros de metanol, filtrando y enjugando con metanol y secando en vacío como se describe en los anteriores ejemplos. El copolímero producido fue de 33,8 gramos, con fibras pequeñas e incoloras.

El moldeado por compresión de este copolímero a 400°F (204°C) produjo una lámina casi clara, muy flexible, blanda (dureza 70 Shore A), inodora, fuerte y resistente a la rotura. Los resultados de los ensayos tensiles de muestras triplicadas de esta lámina de copolímero moldeado son los siguientes:

	Resistencia tensil última (kg/cm <sup>2</sup> )	80 - 93
	Alargamiento último (%)	638 - 670
	Módulo a un alargamiento del 100%	
	(kg/cm <sup>2</sup> )	21 - 25
5	Resistencia propagación rotura	
	(kg/25,4 mm, Troquel B)	77 - 86

La temperatura de reblandecimiento aparente de este copolímero era de 130°C aproximadamente. Láminas de este copolímero fueron muy bien selladas térmicamente.

10

Ejemplo 5

Preparación y propiedades de un copolímero silicónico al 55% en peso, derivado de  $\alpha$ ,  $\omega$ -dicloropoli(dimetilsiloxano) de peso molecular 2375, relación molar 4:1 entre 1,4-butanodiol y bisfenol-A, cloruro de tereftaloilo y fosgeno.

15

En un reactor de 1 litro se añadieron bisfenol-A (5,77 gramos), diclorometano (500 ml) y piridina (9,2ml) para obtener una solución clara. A esta solución se añadió otra (246 ml) de diclorosilicona (25 ml) y cloruro de tereftaloilo (13,93 g) en diclorometano, durante un período de 20 16 minutos. Al cabo de 1 hora se añadió una solución (102 ml) de 1,4-butanodiol (6 ml) y piridina (11 ml) en diclorometano, durante un período de 64 minutos. Durante estas reacciones, se mantuvo la temperatura en el reactor a 21,5 - 26,5°C. Al final de estas reacciones había un exceso teórico del 20% de 25 butanodiol sobre el punto de equivalencia de los reactivos, produciéndose así presumiblemente copolímeros cuyos extremos terminaban con grupos butanoles.

El aislamiento de una porción del copolímero de esta mezcla de reacción, usando los métodos descritos en 30

los anteriores ejemplos, indicó que la producción era del 78,5% de la cantidad teórica de copolímero. El copolímero aislado en esta fase moldeó a 395°F (202°C), era traslúcido, incoloro y muy débil, con una temperatura de reblandecimiento de 190°C.

Se continuó la reacción rociando fosgeno (150 cm<sup>3</sup>) en la solución de reacción rápidamente agitada, durante un período de 60 minutos, después de lo cual dicha solución era mucho más viscosa y había indicación de la presencia de un exceso de fosgeno en el reactor. El aislamiento del copolímero en esta fase, mediante los habituales métodos de precipitación y secado, indicó una producción de polímero del 88,5% del valor teórico. Este copolímero moldeó a 390-420°F (199-215°C) en forma de lámina, que era casi transparente, fuerte (resistencia tensil última de 70 kg/cm<sup>2</sup>), muy flexible y con una temperatura de reblandecimiento de 175°C. Estas propiedades muy perfeccionadas demuestran claramente la necesidad de la adición final de fosgeno y la consiguiente formación de enlaces de carbonatos en los copolímeros.

En la práctica ulterior de la presente invención y a modo de ejemplos ilustrativos adicionales, se sustituye el bisfenol-A por una cantidad molar equivalente de resorcinol. Tal procedimiento producirá copolímeros dotados de propiedades y estabilidades similares, pero que pueden basarse en silicenas reactivas de incluso inferior peso molecular. Se ha descubierto que los copolímeros resultantes responden de modo excelente al equipo de calentamiento dieléctrico. Resulta también adecuado sustituir solamente una porción del bisfenol-A con resorcinol.

En los ejemplos, el bisfenol-A es sustituido total o parcialmente por uno o más de los siguientes: fenol, ftaleína, hidroquinona, 2-metilresorcinol, 2,6-dimetilhidroquinona u otros fenoles dihidricos, tales como los bien conocidos en la práctica anterior de reacciones de policondensación.

Al mismo tiempo, y en otros ejemplos, o en el primer ejemplo mencionado, el cloruro de tereftaloilo es sustituido por cloruro de isoftaloilo. En otra versión, sólo se sustituye una porción del cloruro de tereftaloilo. En otros ejemplos, el cloruro de tereftaloilo es sustituido parcial o totalmente por cloruro de succinato o cloruro de adipato, así como otros haluros diácidos orgánicos, es decir, los que son bien conocidos en la técnica anterior con relación a las reacciones de policondensación del tipo aquí considerado.

Como se apreciará, el catalizador de trimetilamina que entra en la reacción es sustituido en cierta medida en algunos de los ejemplos por otras trialkilaminas, tales como trietilpropil, tributil-aminas; o por derivados de piridina, tales como 2,4,6-dimetilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, 4-metoxipiridina, 2,6-dimetilpiridina, 2,6-dimetoxipiridina, 4-dimetilamino,piridina o por otras aminas heterocíclicas aromáticas, tales como quinolina y sus derivados.

Aunque anteriormente se ha expuesto un número considerable de siloxanos aplicables, los poli(dimetilsiloxanos) reactivos que han resultado ser los más útiles en la práctica de los conceptos de la invención tienen pesos moleculares comprendidos entre 100 y 100.000 gramos por mol,

estando el preferido peso molecular medio numérico dentro de unos valores comprendidos entre 300 y 3000. La parcial sustitución de metilo en estas siliconas por etilo o fenilo perfecciona las cualidades de flexibilidad, estabilidad, oxidante y solidez a bajas temperaturas de los copolímeros resultantes.

Respecto a los disolventes, entra en el ámbito de la invención la sustitución del cloruro de metileno por otros disolventes que no sean reactivos en el proceso y que actúen como disolventes de los reactivos y puedan o no disolver los resultantes copolímeros. Disolventes variantes incluyen alifáticos halogenados, tales como cloroformo, 1,1-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano; aromáticos halogenados, tales como clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno; cetonas, tales como acetona, cetona metilalílica y ciclohexanona; y ésteres, tales como tetrahidrofurano y 1,2-dimetiloxetano. La elección de disolvente depende de la composición y estructura del copolímero y reactivos empleados; por consiguiente, quizá no todos los disolventes enumerados sean tan eficaces con relación a todos los copolímeros alternativos mencionados.

Los términos en que se ha redactado esta memoria deberán ser tomados siempre en sentido amplio, no limitativo.

#### NOTA DE REIVINDICACIONES

Se reivindica como propia y nueva invención, a favor de BAXTER LABORATORIES, INC. con domicilio en Deeg

field, Illinois 62015 (Estados Unidos) lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidrúcos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, caracterizado en que comprende la reacción conjunta, bajo condiciones de esterificación, de un fenol dihidrúco, un organo dihalosiloxano, haluro organodihídrico y un precursor de carbonato orgánico.

10 2.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidrúcos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 1, caracterizado en que el precursor carbonato orgánico es seleccionado entre el grupo  
15 consistente en fosgeno, dihaluros carbonilos, bishaloformatos de fenoles dihidrúcos y bishaloformatos de glicoles y mezclas de ellos.

20 3.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidrúcos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 2, caracterizado en que el precursor carbonato orgánico es fosgeno.

25 4.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidrúcos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que comprende la reacción conjunta, en una primera fase, bajo condiciones de esterificación, de un fenol dihidrúco y de un organodihalosiloxano y luego de un ácido difuncional en una segunda fase y, seguidamente, como subsiguient  
30

te fase final, la reacción de los resultantes de las dos primeras operaciones de reacción con un precursor de carbonato orgánico.

5                    5.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 4, caracterizado en que el precursor de carbonato orgánico es seleccionado entre el grupo consistente en fosgeno, dihaluros carbonilos, bishaloformatos de fenoles dihidricos y bishaloformatos de glicoles y mezclas de ellos.

10                    6.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 5, caracterizado en que el precursor de carbonato orgánico es fosgeno.

15                    7.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 1, caracterizado en que el fenol dihidrico es 4,4'-isopropilideno-difenol.

20                    8.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 1, caracterizado en que el organodihalosiloxano es  $\alpha, \omega$ -dicloropoli(dimetilsiloxano) que tiene un peso molecular de 300 a 3000 gramos por mol.

25                    9.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres.

30

5           teros, según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro organodiférido es relacionado entre el grupo consistente en cloruro de tereftaloilo, cloruro de isoftaloilo, cloruro de succinatoilo, cloruro de adipatoilo y mezclas de ellos.

10           13.- Procedimiento de preparación de una com posición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 4, caracterizado en que el fenol dihidrico es 4,4'-isopropilideno-difenol.

15           11.- Procedimiento de preparación de una com posición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 4, caracterizado en que el organodihalosiloxano es  $\alpha$ ,  $\omega$ -dicloropoli(dimetilsiloxano).

20           12.- Procedimiento de preparación de una com posición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 4, caracterizado en que el haluro organodiférido es relacionado entre el grupo consistente en cloruro de tereftaloilo, cloruro de isoftaloilo, cloruro de succinatoilo, cloruro de adipatoilo y mezclas de ellos.

25           17.- Procedimiento de preparación de una com posición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos dihidricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 9, caracterizado en que el haluro organodiférido es cloruro de tereftaloilo.

30           14.- Procedimiento de preparación de una com posición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos

dihídricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 12, caracterizado en que el haluro organodiácido es cloruro de tereftaloilo.

5           15.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos  
dihídricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 7, caracterizado en que el  
organodihalosiloxano es  $\alpha, \omega$ -dicloropoli(dimetilsiloxano)  
10           y el haluro organodiácido es seleccionado entre el grupo  
consistente en cloruro de tereftaloilo, cloruro de isoftaloilo, cloruro de succinilo, cloruro de adipilo y mezclas  
de ellos.

15           16.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos  
dihídricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 10, caracterizado en que el  
organodihalosiloxano es  $\alpha, \omega$ -dicloropoli(dimetilsiloxano)  
y el haluro organodiácido es seleccionado entre el grupo  
20           consistente en cloruro de tereftaloilo, cloruro de isoftaloilo, cloruro de succinilo, cloruro de adipilo y mezclas  
de ellos.

25           17.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos  
dihídricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 15, caracterizado en que el  
haluro organodiácido es cloruro de tereftaloilo.

30           18.- Procedimiento de preparación de una composición copolimera que contiene grupos derivados fenólicos  
dihídricos enlazados con grupos carbonatos, siloxilos y ésteres, según la reivindicación 16, caracterizado en que el

haluro organodiácido es cloruro de tereftaloilo.

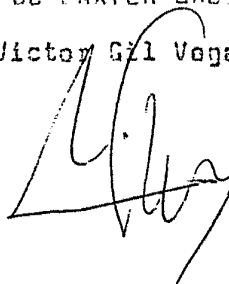
19.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA  
COMPOSICION COPOLIMERICA QUE CONTIENE GRUPOS DERIVADOS FENOLICOS  
DINHIDRICOS ENLAZADOS CON GRUPOS CARBONATOS, SILOXILOS Y  
ESTERES".

Tal y como se deja descrito en la memoria  
precedente, que consta de treinta hojas foliadas y mecanografiadas  
por una sola de sus caras.

Madrid, 10 de Marzo de 1976

P. A. de DEXTER LABORATORIES, INC

Victor Gil Vega



10