



19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	452820		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

(Case 20/75)

PATENTE DE INVENCION

29	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		28810-A/75	30 Octubre 1.975		ITALIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO DE BLOQUE POLILACTONICO-POLIOXIMETILENICO"

71	SOLICITANTE (S)
	SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R., S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
33, Via Grazioli, MILAN (Italia)

72	INVENTOR (ES)
	Pierino RADICI, Gaudenzio BIANCHI, Paolo COLOMBO

73	TITULAR (ES)
	SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R., S.p.A.

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

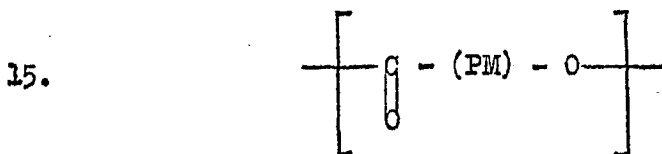
MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevos copolímeros de bloque y a un método para su preparación.

Un objeto de este invento consiste en proporcionar un nuevo copolímero de bloque que está constituido por un bloque de polilactona y un bloque de polioximetileno químicamente enlazados entre sí.

Otro objeto de este invento consiste en un método para la preparación de este copolímero de bloque.

Así pues, el invento proporciona un copolímero de bloque de la estructura A-B, en donde: - A es un bloque de polilactona constituido por una cadena de unidades recurrentes:



obtenido de una o mas lactona monómeros de la fórmula:



en donde PM es una cadena polimetilénica lineal con 2 a 13 átomos de carbono, insustituida o con por lo menos un átomo de hidrógeno substituido por un radical elegido del grupo constituido por radicales de alquilo, arilo, aralquilo, cicloalquilo y alquilenilo.

-B es un bloque polioximetilénico constituido por unidades recurrentes $-\text{CH}_2-\text{O}-$, estando presente dicho bloque B en el copolímero en una cantidad de por lo menos el 2% en peso y estando presente dicho bloque A en el copolímero

en una cantidad de por lo menos 0,1% en peso.

5. Entre las lactonas, las preferidas para los fines de este invento se encuentran: beta-propiolactona, beta-butirolactona, delta-valerolactona, epsilon-caprolactona, omega-enantolactona, los derivados metílicos de épsilon-caprolactona en las posiciones, alfa, gamma y delta, pivolactona y alfa, alfa-dimetil-beta-isopropiliden-beta-propiolactona.

10. Así pues, el copolímero del invento comprende dos bloques homogéneos enlazados entre sí por medio de un enlace de tipo covalente.

15. El copolímero de bloque A-B se utiliza, de preferencia, cuando el bloque A tiene un peso molecular comprendido entre 1.000 y hasta 100.000. La cantidad mínima del bloque A en el copolímero A-B es de preferencia del 1,1% en peso.

20. Los empleos del copolímero A-B dependen, fundamentalmente, de su composición. Así pues, el copolímero rico en bloque A es particularmente útil como aditivo especial para materias plásticas, mientras que el copolímero rico en bloque B es particularmente útil como polímero acetálico modificado.

25. El copolímero de bloque del invento se prepara siguiendo un procedimiento que esencialmente comprende:
- preparar el polímero A mediante polimerización catalítica de uno o mas de los lactona-monómeros antes citados en una primera etapa de polimerización;
 - purificar el polímero A para hacerlo apropiado para la reacción subsiguiente con formaldehído;

- preparar el copolímero A-B en una segunda etapa de polimerización haciendo reaccionar formaldehído monómero con el polímero A.

5. Además, de conformidad con una modalidad preferida del procedimiento del invento, el copolímero A-B se estabiliza convirtiendo el grupo hidroxílico terminal inestable del bloque B en un grupo estable.

Preparación del polímero A

10. De conformidad con este invento el polímero A, constituido por un bloque polilactónico, se prepara primero mediante polimerización de dicho monómero o monómeros de lactona en presencia de un catalizador aniónico.

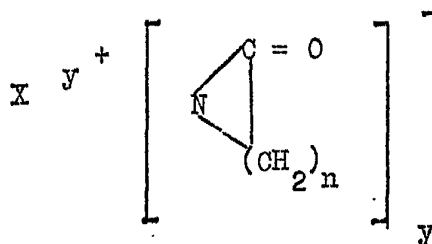
15. Este catalizador aniónico puede elegirse entre las diversas clases de sustancias que se conocen en el arte para esta finalidad, como las clases definidas por las fórmulas generales siguientes:



20. en donde Me es un metal del grupo IA, IIA, IIB o IIIA del sistema Periódico de Elementos, y R es un grupo alquílico, arílico, aralquílico, cicloalquílico o naftílico o también hidrógeno en el caso de la fórmula (a).

25. Entre los catalizadores antes indicados los preferidos son los compuestos de metal-alquilo y metal-alcoxilo de los metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y los compuestos de metal-alquilo de los metales del grupo IIB del Sistema Periódico de Elementos, tales como, por ejemplo, zinc- y cadmio-dibutilo.

En calidad de catalizadores son útiles también los derivados de lactama de la fórmula general:



5. en donde X representa un metal del grupo IA, IIA o IIB del Sistema Periódico de los Elementos, o también un grupo amónico cuaternario, n es un número entero comprendido entre 3 y 13 e y es 1 o 2.

10. Por último, los metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio y los derivados de magnesio-alquilo (compuestos de Grignard) son también útiles como catalizadores.

15. La temperatura de polimerización de las lactonas puede variar dentro de una amplia gama, por lo general entre -100°C y 200°C , siendo la temperatura mas apropiada en cada caso elegida según el monómero o monómeros sometidos a polimerización, la relación de monómero en el caso de copolimerización de varias lactonas y el tipo particular del copolímero A que ha de obtenerse.

20. Los períodos de polimerización están comprendidos, por lo general, entre 1 minuto y 120 horas.

En cualquier caso se utiliza, convenientemente, una cantidad de catalizador comprendida entre 0,1 y 10 moles por cada 100 moles de lactona monómero.

25. La polimerización se lleva a cabo, de preferencia, con monómeros puros, sobre todo exentos de compuestos con iones de hidrógeno activo.

Por último la polimerización puede llevarse

a cabo en masa, en solución o en suspensión.

Polimerización en masa

En la primera etapa de polimerización llevada a cabo en ausencia de disolventos o diluyentes (en masa o en estado fundido), las condiciones de la reacción se ajustan según sea el monómero preseleccionado, el catalizador y la finalidad a que se destine. Así pues, los períodos de reacción pueden estar comprendidos, por lo general, entre 1 minuto y 100 horas y, normalmente, entre 5 minutos y 25 horas. Por lo general es posible operar a temperaturas superiores o inferiores a las del punto de fusión del polímero A que se forma. Sin embargo, para ciertos monómeros solo es posible operar bajo condiciones más limitadas.

15. Por ejemplo, en el caso de épsilon-caprolactona es posible operar a 68°C durante un período de 5 minutos, utilizando litio-butilo como catalizador en una cantidad de 0,17 moles por cada 100 moles de lactona. De este modo se obtiene una conversión del 97,8% y un polímero A (punto de fusión 60°C) con una viscosidad reducida de 0,68, medida a 30°C en solución bencénica conteniendo 0,2 g de polímero por 100 cc de solución.

20. Además, la alfa, alfa-dimetil-beta-isopropilideno-beta-propiolactona se polimeriza en masa a 60°C, durante un período de 15 horas, utilizando zinc-di-n-butilo como catalizador en una cantidad de 0,66 moles por 100 moles de lactona. De este modo se obtiene una conversión del 90,2% y un polímero A con un punto de fusión de 195-198°C y una viscosidad de 0,23, medida a 20°C en

una solución de cloroformo conteniendo 0,5 g de polímero por 100 cc de solución.

Polimerización en suspensión

5. En la polimerización en suspensión las condiciones reaccionales varían según el monómero preseleccionado y el diluyente utilizado.

10. Los diluyentes útiles para los fines de este invento son las sustancias que no disuelven el polímero A a la temperatura de polimerización y que son inertes (no-reactivos) frente a los demás componentes del medio reaccional.

15. Por lo general los diluyentes están constituidos por hidrocarburos alifáticos, tales como por ejemplo hexano y heptano e hidrocarburos cicloalifáticos, como el ciclohexano.

20. Las temperaturas de polimerización pueden oscilar entre -100°C y 100°C y la operación se lleva a cabo, de preferencia, a temperaturas inferiores a las del punto de fusión del polímero que se forma, puesto que si se funde el producto es preciso el empleo de un agitador de tipo especial.

El tiempo de polimerización está comprendido, por lo general, entre 2 minutos y 120 horas.

25. En cualquier caso las condiciones seleccionadas dependen del monómero preelegido y otras características del polímero A que ha de obtenerse.

Así pues, cuando se efectúa la polimerización a 20°C de épsilon-caprolactona en heptano, utilizando bromuro de etil-magnesio en calidad de catalizador (un mol

por cada 100 moles de lactona), se obtiene en tres horas, con una conversión del 89,4%, un polímero A con una viscosidad reducida de 0,58, medida a 30°C en una solución bencénica conteniendo 0,2 g de polímero por 100 cc de solución.

5.

Polimerización en solución

En la polimerización en solución la elección del disolvente está relacionada con el polímero A particular que ha de producirse.

10.

Los disolventes normalmente utilizados para estos fines son los hidrocarburos aromáticos, como el benceno y el tolueno, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorados y los éteres, especialmente los éteres alifáticos. También son útiles los disolventes polares apróticos, como las amidas substituidas (por ejemplo, dimetilformamida y dimetilacetamida), sulfóxidos (por ejemplo, sulfóxido de dimetil) y fosforamidas substituidas (por ejemplo triamida hexametilfosfórica).

15.

Las temperaturas y los períodos de polimerización están comprendidos dentro de las gamas anteriormente indicadas.

20.

Así pues, cuando se polimeriza beta-propiolactona a -65°C en una solución toluénica, utilizando litio-butilo secundario en calidad de catalizador (0,86 moles por 100 moles de lactona), se obtiene en un período de 40 minutos y con una conversión del 70,3%, un polímero A con una viscosidad reducida de 0,37, medido a 20°C en solución clorofórmica conteniendo 0,5 g de polímero por 100 cc de solución. Este polímero A funde a 89-94°C.

25.

- Cuando se polimeriza delta-valerolactona a 50°C en una solución bencénica, utilizando sodio-naftilo en calidad de catalizador (un mol por cada 100 moles de lactona), se obtiene en 1 hora y con una conversión del 68,3%, un polímero A con una viscosidad reducida de 0,31, medido a 30°C en una solución bencénica conteniendo 0,2 g de polímero por 100 cc de solución.
- 5.

- Cuando se polimeriza épsilon-caprolactona en tolueno a 0°C, utilizando litio-butilo en calidad de catalizador (0,1 mol por 100 moles de lactona), se obtiene en 10 minutos y con una conversión del 94,3%, un polímero A con una viscosidad reducida de 1,21, medido en una solución bencénica conteniendo 0,2 g de polímero por 100 cc de solución.
- 10.

- La preparación del polímero A, aparte de en solución, en suspensión o en masa, puede llevarse a cabo también utilizando una técnica mixta.
- 15.

- Por ejemplo, el paso de una técnica a otra puede efectuarse utilizando una mezcla de disolvente y diluyente y variando la composición de la mezcla durante la reacción de polimerización.
- 20.

Tratamiento del polímero A

- El polímero A, preparado de conformidad con los métodos descritos, se somete a un tratamiento que lo hace apropiado para la reacción subsiguiente con formaldehído.
- 25.

Este tratamiento consiste esencialmente en purificar el polímero A que contiene el núcleo catalíticamente activo en la cadena macromolecular.

Mas particularmente el polímero A se purifica para separar los monómeros sin reaccionar, los residuos catalíticos y cualquier otra impureza posible.

5. La purificación puede efectuarse disolviendo el polímero A en un disolvente, seguido de precipitación y lavado del precipitado. Los disolventes apropiados para los fines del invento son los indicados para la polimerización en solución, en donde las impurezas se disuelven facilmente y no destruyen los centros catalíticamente activos.
- 10.

Este procedimiento se utiliza, por lo general, cuando se prepara el polímero A en masa o en suspensión.

15. Mas particularmente, el polímero A se disuelve en el disolvente a una temperatura comprendida entre -80° y 100° C, de preferencia entre 0° y 50° C, y luego se induce la precipitación adicionando un no disolvente. Los no disolventes especialmente apropiados para los fines del invento son los hidrocarburos alifáticos, como el hexano y el heptano. Luego se filtra el polímero A y se lava por medio de los disolventes ya descritos.
- 20.

Durante la reacción con formaldehído el polímero A puede utilizarse en forma de una solución en un disolvente o una suspensión en un diluyente, como función del medio de polimerización preseleccionado.

25. En el segundo caso el polímero A debe hallarse en forma física extremadamente dividida, con el fin de promover el contacto de sus centros activos con el formaldehído.

Por este motivo, cuando el polímero A forma

un precipitado, las condiciones de precipitación se ajustan ventajosamente de modo que se obtenga el polímero A en forma de partículas de tamaño limitado, por ejemplo de 1 a 100 micras.

5. Cuando se obtiene el polímero A mediante la técnica de suspensión la polimerización de la lactona puede llevarse a cabo, ventajosamente, de modo que se obtenga directamente el polímero en forma de partículas con un tamaño apropiado para reaccionar con el formaldehído. En este caso puede ser suficiente filtrar la suspensión del polímero A y lavar a fondo el sólido para separar las impurezas indeseadas.

10. El polímero A obtenido mediante la técnica de solución se precipita normalmente con la adición de un no disolvente. A continuación se procede al lavado del precipitado.

15. Preparación del copolímero A-B

- De conformidad con el procedimiento de este invento el polímero A, preparado siguiendo el tratamiento previamente descrito, se pone en contacto con formaldehído monómero en una segunda etapa de polimerización para formar el copolímero A-B.

20. Para este fin el polímero A en forma de polvo, o disuelto en un disolvente, o suspendido en un diluyente, se pone en contacto con formaldehído gaseoso o también con una solución de formaldehído en un disolvente orgánico.

25. Los disolventes o diluyentes utilizados para la segunda etapa de polimerización no deben interferir

con los centros activos del polímero A y deben ser inertes (no reactivos) frente a los otros componentes del medio reaccional.

5. La operación se lleva a cabo, normalmente, suspendiendo el polímero A en un diluyente líquido en donde el copolímero A-B es insoluble. Este diluyente se elige, por lo general, entre hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos cicloalifáticos y éteres. Ejemplos de diluyentes apropiados son heptano, 10. benceno, tolueno, ciclohexano y éter etílico.

El medio reaccional debe ser anhidro. La preparación del copolímero A-B puede llevarse a cabo dentro de una amplia gama de temperatura, como de -70°C a 100°C , y de preferencia entre -20° y 80°C .

15. El formaldehído que se utiliza debe ser extremadamente puro y anhidro. Un formaldehído apropiado para esta finalidad puede obtenerse, por ejemplo, siguiendo los procedimientos de purificación descritos en las patentes estadounidenses 3.118.747 y 3.184.900.

20. En dicha etapa de polimerización no es importante el orden de adición de los reactivos.

25. En una modalidad preferida se introduce formaldehído gaseoso en la solución o suspensión del polímero A en un procedimiento continuo. Esto puede obtenerse alimentando el formaldehído y el polímero A de forma continua en un reactor, por ejemplo, siguiendo el método de polimerización descrito en la patente estadounidense 3.458.479 relativo a la formación de homopolímeros de formaldehído.

La cantidad de formaldehído que se alimenta depende del tamaño del bloque B que ha de injertarse en el polímero A, tomando también en cuenta el hecho de que, bajo las condiciones descritas, se obtiene la polimerización prácticamente total del formaldehído adicionado.

5.

En cada caso se obtiene una suspensión del copolímero A-B. Debe apreciarse que el análisis del producto obtenido siguiendo el procedimiento de este invento no muestre la presencia de formaldehído homopolímero.

10.

El copolímero A-B resultante puede someterse a tratamientos de purificación destinados, esencialmente, a separar polímero A posiblemente inalterado.

15.

Para esta finalidad el sólido obtenido con la filtración de la suspensión se somete a operaciones de lavado, utilizando las sustancias que se han descrito previamente como disolventes para el polímero A. Estos tratamientos pueden llevarse a cabo a la temperatura del ambiente o a temperaturas superiores, tales como de hasta 110°C. El copolímero A-B se seca por último a temperaturas inferiores a unos 100°C y a la presión atmosférica o subatmosférica.

20.

La separación del polímero A posiblemente inalterado puede llevarse a cabo también, convenientemente, mediante la estabilización del copolímero A-B.

25.

Estabilización del copolímero A-B

El copolímero A-B del presente invento tiene un bloque B que comporte un grupo hidroxílico terminal térmicamente inestable. Por consiguiente es conveniente convertir este grupo hidroxílico terminal en otro

grupo mas estable, como, por ejemplo, un grupo de éster, éter o uretano.

5. Para este fin, el copolímero A-B puede ponerse en contacto con un reactivo tal como un anhídrido de ácido carboxílico (generalmente anhídrido acético o propiónico) para la esterificación; o también con un orto-éster para la esterificación; o asimismo con una sustancia que contenga grupos de isocianato o isotiocinato para la transformación en grupos de uretano o tiouretano.

10.

El procedimiento es completamente similar al conocido en el arte para el bloqueo de grupos hidroxílicos terminales inestables de los polioximetilenos.

15. En una modalidad preferida se suspende el copolímero A-B en un medio reaccional líquido que comprende una sustancia que es un disolvente para dicho copolímero y una sustancia que es un no disolvente para éste, siendo dichas sustancias disolvente o no disolvente totalmente miscibles a la temperatura de la reacción, pero inmiscibles o solo ligeramente miscibles a temperaturas inferiores a la temperatura de la reacción, por ejemplo a la temperatura del ambiente. Un método de este tipo se describe en la patente italiana nº 946.165.

20.

25. También es posible efectuar la elaboración sin disolventes o diluyentes, poniendo en contacto el reactivo líquido o gaseoso con el copolímero A-B sólido.

La estabilización se lleva a cabo, por lo general, a una temperatura comprendida entre 60°C y 200°C y, de preferencia, entre 120°C y 170°C, durante un pe-

modo comprendido entre 1 y 120 minutos.

Por último es posible utilizar un catalizador del tipo utilizado en el arte para la estabilización de polioximetilenos.

5. El copolímero A-B

El copolímero en bloque de este invento tiene la estructura: A-B, en donde A es el bloque polilactónico y B el bloque polioximetilénico.

10. Esta estructura se justifica tanto por consideraciones relativas al mecanismo reaccional como por mediciones analíticas.

15. Se sabe que, en la reacción de polimerización de uno o mas monómeros lactónicos en presencia de un catalizador aniónico, el polímero A resultante tiene un acoplamiento iónico en el grupo terminal de la cadena macromolecular.

20. Se encuentran numerosos estudios sobre esta materia, como los que aparecen en Makromolekulare Chemie 56 179 (1962) y 97, 139 (1966) y en Journal Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 11 (1973) 425.

Este acoplamiento iónico origina la polimerización de formaldehído con producción del copolímero A-B.

25. La producción del copolímero del presente invento se hace posible con el empleo de disolventes, diluyentes y reactivos de especial pureza, o de una pureza tal que se obtengan condiciones típicas del crecimiento de polímeros vivientes.

En adición a las anteriores consideraciones la composición del copolímero A-B se confirma por medio

de las pruebas analíticas siguientes:

- El análisis final (carbono, hidrógeno y oxígeno) confirma los balances de reacción y extracción.

5. - La presencia de los bloques A y B se termina mediante análisis cromatográfico pirolítico y gaseoso.

10. - En el análisis de infrarrojos del copolímero A-B no estabilizado se aprecia la presencia de la banda de vibración del $-\text{CH}_2\text{OH}$ a 3420 cm^{-1} , de la banda del C=O lactónico a 1740 cm^{-1} y se aprecia también la presencia de bandas a 4425 y 2020 cm^{-1} relativas a la cadena polioximetilénica.

- La presencia de los bloques A y B se confirma mediante análisis de resonancia magnética nuclear.

15. - El análisis de infrarrojos del copolímero A-B estabilizado mediante acetilación de los grupos hidroxílicos terminales muestra la desaparición de la banda relativa al $-\text{CH}_2\text{OH}$ y la aparición de la banda a 1750 cm^{-1} relativa al C=O del éster acetílico.

20. - Para demostrar la estructura del copolímero A-B, se efectuó la prueba siguiente:

Se preparó un copolímero A-B a partir de épsilon-caprolactona y formaldehído y este copolímero se purificó mediante extracción con tolueno. El homopolímero lactónico es soluble en tolueno.

25. Después del secado el copolímero no estabilizado se sometió a pirolisis a temperatura controlada en una termobalanza (200°C) y el residuo de pirolisis resultó igual al contenido inicial en el bloque de lactona. Este residuo mostró un punto de fusión de 60°C , igual al

de la poli-épsilon-caprolactona.

Las características físicas, mecánicas, ópticas y aplicativas del copolímero A-B de este invento dependen de su composición y peso molecular, así como de los monómeros de lactona particulares elegidos.

5.

Por consiguiente no es posible definir un grupo único de propiedades. Sin embargo, es posible ofrecer valores indicativos para un intervalo de composición y para un monómero de lactona particular.

10

En la Tabla I se indican bajo (a) algunas características determinadas sobre muestras de copolímero A-B de épsilon-caprolactona y formaldehído conteniendo del 20% al 85% en peso de bloque A.

15.

Bajo (b) se ofrecen las mismas características determinadas sobre muestras de poli-épsilon-caprolactona.

20.

Bajo (c) se exponen las características determinadas sobre muestras de copolímeros A-B de épsilon-caprolactona y formaldehído conteniendo de 80 a 99,9% de bloque B.

Bajo (d) se exponen las mismas características determinadas sobre poli-formaldehído acetilado.

Tabla 1

	(a)	(b)	(c)	(d)
25. Resistencia a la tracción Kg/cm ² (ASTM-D638)	300-400	210-280	400-700	720
Alargamiento % (ASTM-D638)	300-150	500-1000	160-60	60
Resistencia al impacto Izod con entalla kg. cm/cm (ASTM-D256)	-	-	8-16	12

Tabla I (Continuación)

	(a)	(b)	(c)	(d)
Densidad g/cc	1,15-1,30	1,149	1,25-1,42	1,42
5. Solubilidad en benceno a 20-25°C	insoluble	soluble	insoluble	insoluble

En los ejemplos experimentales que siguen las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1.

10. Preparación del polímero A

A 114 partes de épsilon-caprolactona pura, mantenido bajo agitación a 70°C en atmósfera de nitrógeno se adicionaron 0,011 partes de n-butil-litio (en forma de una solución al 10% en hexano).

15. La polimerización se produce de forma rápida y al cabo de 6 minutos se introducen 250 partes de tolueno anhidro. Con el enfriamiento a la temperatura del ambiente se adicionan 800 partes de heptano anhidro. El polímero A se precipita en forma muy fina y dispersa.

20. Se filtra la suspensión y se lava a fondo con heptano, operando de modo que se evita cualquier contacto con humedad o aire, hasta que se separa por completo el disolvente aromático.

25. El análisis del polímero A muestra los resultados siguientes:

- Conversión : 97,8%
- Viscosidad reducida: 0,68 (medida a 30°C en una solución bencénica con una concentración en polímero A de 0,2 g/del)

- Punto de fusión: 60°C

- Tamaño de partícula: > 88 micras = 1,4%
88-44 micras = 50,2%
< 44 micras = 48,4%

5. Se almacena la suspensión del polímero A y se utiliza tal cual para la reacción subsiguiente con formaldehído.

Preparación del copolímero A-B

10. Se introduce formaldehído monómero gaseoso a la velocidad de 2,5 partes por minuto en un reactor de polimerización conteniendo 1000 partes de heptano y con agitador vigoroso. En el reactor se mantienen condiciones rigurosamente controladas con respecto a la ausencia de humedad y de aire por medio de un dispositivo apropiado con un flujo de nitrógeno.

15. Antes de la adición de formaldehído se cargan en el reactor 221 partes del polímero A anteriormente descrito.

20. Se sumerge el reactor en un baño de agua de modo que se mantenga una temperatura inerte de 20-25°C.

Se alimenta formaldehído durante 32 minutos, produciéndose la absorción y polimerización de éste de forma extremadamente rápida, de modo que prácticamente no se descarga del reactor monómero inalterado.

25. Una vez completada la adición de formaldehído se mantiene la agitación durante 15 minutos y luego se filtra la suspensión.

El copolímero A-B se seca en una estufa de vacío a 50°C y luego se lava a fondo con tolueno a 30-40°C

y por último con acetona.

El análisis del copolímero A-B muestra los resultados siguientes:

- Rendimiento total : 87%
- 5. - % del bloque A: 77,0 (análisis elemental: carbono = 57,80%, hidrógeno = 8,27%).
- El copolímero A-B se somete a pirólisis en una termoescala a 200°C en atmósfera inerte. Se aprecia una pérdida de peso del 23%. El análisis del residuo muestra que éste está constituido esencialmente por policaprolactona (punto de fusión: 60°C; 10. análisis elemental: carbono = 63.12%; hidrógeno = 8,76%).
- Viscosidad intrínseca: 0,50 (medida a 60°C en una 15. solución de p-clorofenol con 2% de alfa-pineno con una concentración de copolímero de 0,5 g/dl).
- Análisis del espectro de infrarrojos:
El espectro revela la presencia de la banda relativa al grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ a 3480 cm^{-1} , de la banda relativa al grupo $\text{C}=\text{O}$ lactónico a 1740 cm^{-1} ; se encuentran también presentes bandas a 4425 cm^{-1} y 2020 cm^{-1} 20. relativas a la cadena oximetilénica.

Estabilización del copolímero A-B

25. Se esterifican 100 partes del copolímero A-B antes descrito, bajo condiciones inertes, en un reactor equipado con agitador, con una mezcla de 100 partes de anhídrido acético (exento de ácido acético) y 250 partes de n-decano. El sistema se mantiene bajo agitación durante 20 minutos a 150°C, ajustándose la presión de

modo que se mantenga dicho sistema al punto de ebullición.

Se filtra el copolímero A-B estabilizado, se lava con acetona, luego con agua y nuevamente con acetona.

5. Se seca en una estufa de vacío a 50°C y se aprecia un rendimiento de la reacción igual al 96,0%.

Los datos analíticos del copolímero A-B estabilizado no difieren apreciablemente de los obtenidos con el copolímero sin estabilizar por lo que respecta a la viscosidad intrínseca y el contenido de bloque A.

10. Las otras pruebas dan los resultados siguientes:

- Análisis del espectro de infrarrojos:

- comparado con el copolímero sin estabilizar se aprecia en el espectro la desaparición de la banda relativa al grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ y la aparición a 1750 cm^{-1} de la banda relativa al grupo $\text{C}=\text{O}$ del radical acético.
- 15.

- Prueba de la degradación térmica: $K_{220} = 0,06$.

Porcentaje de pérdida de peso por minuto durante los primeros 30 minutos a 220°C en atmósfera de nitrógeno, medido con termoescala.

20. - El copolímero A-B estabilizado se mezcla con 0,3% de polilaurilactama y 0,3% de 2,2'-metilobis(4-metil-6-tercibutilfenol) y la mezcla se somete a pruebas físico-mecánicas (Tabla 2).

EJEMPLO 2

25. Operando de conformidad con el procedimiento del ejemplo 1 se prepara un copolímero estabilizado A-B con un contenido distinto de bloque A.

Este copolímero A-B se somete a cuidadosa extracción con tolueno al punto de ebullición, bajo condi-

ciones inertes, en un extractor Soxhlet, durante 24 horas.

El disolvente, una vez seco, no deja ningún residuo.

5. El copolímero A-B así tratado se lava a fondo con acetona y luego se seca a 60°C en una estufa de vacío.

El análisis muestra:

- Rendimiento global: 90,1%.
- % de bloque A: 48,4 (análisis elemental: carbono: 51,20%; hidrógeno: 7,66%).
- Viscosidad intrínseca : 0,67 (medida en p-clorofenol)
- Prueba de degradación térmica: $K_{220} = 0,05\%$.

10. Como prueba comparativa se introdujeron en un matraz de 10 litros, operando bajo condiciones inertes y con agitación, 900 g de dimetil-formamida anhidro, 80 g de policaprolactona (preparado tal como se ha descrito en la primera parte del ejemplo 1 y luego secado), y 80 g de polioximetileno acetilado.

15. El polioximetileno, producido mediante polimerización del formaldehído anhidro en presencia de un iniciador aniónico y luego esterificado con anhídrido acético, tiene una viscosidad intrínseca de 2,07, medida en p-clorofenol.

20. La mezcla se calienta bajo agitación y se disuelve inmediatamente la policaprolactona, mientras que el poliformaldehído se disuelve a una temperatura superior a 130°C. Se obtiene una solución homogénea a 152°C.

Esta solución se enfría luego a la temperatura del ambiente, mientras que se adiciona simultáneamente

- 25.

4.500 g de heptano. Se filtra la suspensión resultante y se lava el sólido con heptano y se seca.

El sólido residual, igual a 159,5 g, se extrae durante diez horas en un extractor Soxhlet por medio de

5. tolueno hirviente. El disolvente recuperado se evapora hasta sequedad, obteniéndose de este modo 79,6 g de sólido residual. Este residuo funde a 60°C y, cuando se somete a análisis elemental, muestra ser policaprolactona (carbono: 63,1%; hidrógeno: 8,75%).

10. El residuo que queda sin disolver después de la extracción con tolueno se seca en estufa de vacío a 60°C. Se recuperan 79,4 g de producto que, cuando se somete a análisis elemental demuestra ser poliformalaldehído (carbono: 40,0%; hidrógeno: 6,66%).

15. EJEMPLO 3.

Preparación del polímero A

- A 140 partes de alfa, alfa-dimetil-beta-isopropiliden-beta-propiolactona se adiciona 1,27 partes de zinc-n-butílico en solución de parafina, operando bajo condiciones inertes bajo un flujo de nitrógeno. El sistema se mantiene a 60°C durante 15 horas.
- 20.

El polímero A resultante se moltura finemente bajo condiciones inertes y luego se lava a fondo con heptano a 30°C.

25. El análisis muestra:

- conversión : 90,2%
- viscosidad reducida: 0,23 (medida a 20°C en cloroformo con una concentración de polímero de 0,5 g/dl)
- punto de fusión : 195+198°C.

- tamaño de partícula: > 88 micras : 0,5%
- 88-44 micras : 30,5%
- < 44 micras : 69,0%

Preparación del copolímero A-B

5. Operando de conformidad con el procedimiento del primer ejemplo se prepara un copolímero A-B a partir de formaldehído monómero y el polímero A anteriormente descrito.

10. Este copolímero A-B tiene las características siguientes:

- % de bloque A : 5,8 (análisis elemental: carbono: 41,70%; hidrógeno: 6,75%)

- viscosidad intrínseca : 2,60

15. - El copolímero A-B se extrae durante 20 horas en un extractor Soxhlet por medio de cloroformo hirviendo. El disolvente recuperado, llevado a sequedad, no deja ningún residuo.

20. Por el contrario, una mezcla física de polioximetileno acetilado, idéntico al utilizado en el ejemplo 2, y polímero A, preparado como se ha descrito en la primera parte del ejemplo y luego secado se separa en dos constituyentes mediante extracción en un extractor Soxhlet por medio de cloroformo. El disolvente, cuando se lleva a sequedad, deja, en efecto, un residuo constituido por polímero A, cuya separación es completa.
- 25.

EJEMPLO 4

Preparación del polímero A

A 114 partes de épsilon-caprolactona pura disuelto en 200 partes de heptano anhidro, mantenido bajo

agitación a 20°C en atmósfera inerte, se adicionan 0,0064 partes de n-butil-litio. Al cabo de unos pocos minutos se inicia la polimerización con formación de una suspensión polimérica.

5. La suspensión se mantiene bajo las condiciones especificadas durante 30 minutos. Se filtra el polímero A y se lava a fondo con heptano bajo condiciones inertes de modo que se separe por completo el líquido reaccional.

10. El análisis muestra:

- conversión: 86,1%
- viscosidad reducida: 1,0 (medida a 30°C en una solución bencénica con una concentración de polímero de 0,2 g/dl)
- punto de fusión: 60-61°C

15. - tamaño de la partícula: $\begin{matrix} > 88 \text{ micras} : 1,2\% \\ 88-44 \text{ micras} : 48,8\% \\ < 44 \text{ micras} : 50,0\% \end{matrix}$

Preparación del copolímero A-B

20. Operando de conformidad con el procedimiento del ejemplo 1, se prepara un copolímero A-B mediante la polimerización de formaldehído en presencia del polímero A previamente descrito y luego se estabiliza este copolímero.

25. El copolímero A-B estabilizado se extrae cuidadosamente en un extractor Soxhlet por medio de tolueno hirviente. El disolvente recuperado no deja ningún residuo cuando se evapora hasta sequedad.

Las características del copolímero A-B estabilizado son como sigue:

- conversión global : 87,8%
- % de bloque A : 23,6 (análisis elemental : carbono : 25,4%, hidrógeno : 7,12%)
- punto de fusión: 172 + 174°C
- 5. - viscosidad intrínseca : 1,97 (medido a 60°C en p-clorofenil con 2% de alfa-pineno con una concentración de copolímero de 0,5 g/dl).
- prueba de degradación térmica: $K_{220} = 0,05$
- análisis de RMN

10. Una solución del 20% de copolímero A-B en sulfoxido de dimetilo deuterado se forma a 140°C. El análisis del espectro muestra la presencia de los bloques poliméricos reconocibles por los "Chemical Shifts" de los distintos grupos protónicos de las fracciones poliéstericas y poliformaldehídicas. La evaluación cuantitativa confirma los datos del análisis elemental.
- 15.

EJEMPLO 5.

Preparación del polímero A

20. A 72 partes de beta-propiolactona pura disuelto en 200 partes de tolueno anhidro, mantenido bajo agitación a -65°C bajo condiciones inertes, se adicionan 0,64 partes de butilo secundario lítico. Al cabo de unos pocos minutos se inicia la polimerización con liberación de calor.

25. La operación se lleva a cabo bajo las condiciones anteriores durante 40 minutos y las conversiones del 70,3%.

El polímero A se purifica mediante precipitación por medio de heptano, filtración y lavado a fondo

con heptano. Luego se disuelve el polímero A en tolueno y se almacena a -60°C .

El análisis muestra los resultados siguientes:

- 5. - viscosidad reducida : 0,37 (medida a 20°C en una solución de cloroformo con una concentración de polímero de 0,5 g/dl)
- Punto de fusión: $89 + 94^{\circ}\text{C}$

Preparación del copolímero A-B

10. El copolímero A-B se prepara a partir del polímero A anteriormente descrito y formaldehído y luego se estabiliza este copolímero operando de igual modo que en el ejemplo 1. La polimerización del formaldehído se lleva a cabo utilizando tolueno en calidad de medio diluyente, obteniéndose de este modo el copolímero en forma de un polvo muy fino.
- 15.

El copolímero A-B estabilizado se extrae por medio de cloroformo hirviendo en un extractor Soxhlet.

Las características del copolímero A-B son las siguientes:

- 20. - conversión global : 92,0%
 - % de bloque A : 2,6 (análisis elemental : carbono: 40,6%; hidrógeno : 6,64%)
 - viscosidad intrínseca : 2,84 (medido en p-clorofenol)
 - pirólisis cromatográfica gaseosa:
25. En los gases de pirólisis (alrededor de 500°C) se identifica: beta-propiolactona, trioxano y tetroxano (formado por ciclización de formaldehído bajo las condiciones de análisis). El formaldehído no aparece en el cromatograma debido a que se utiliza un detector de ioniza-

ción de llama. La cantidad de lactona recuperada concuerda con la obtenida mediante el análisis elemental.

EJEMPLO 6.

Preparación del polímero A

5. A 114 partes de épsilon-caprolactona disuelto en 200 partes de tolueno anhidro, mantenido bajo agitación a alrededor de 0°C bajo condiciones inertes, se adicionan 0,007 partes de n-butil-litio. Al cabo de poco tiempo se inicia la polimerización y se vuelve viscosa la solución.
- 10.

La solución se mantiene bajo estas condiciones durante 10 minutos, siendo la conversión del 94,3%.

El polímero A se purifica mediante precipitación con heptano, filtración y lavado a fondo con heptano.

15. El análisis muestra:

- Viscosidad reducida : 0,78 (medida de benceno)
- Punto de fusión: 60 + 62°C.

Preparación del copolímero A-B

20. La polimerización del formaldehído y la estabilización se llevan a cabo como en el ejemplo 1 y se obtiene un copolímero A-B estabilizado con las características siguientes:

- 25.
- conversión global : 87,4%
 - % de bloque A : 15,4 (análisis elemental: carbono: 44,60%; hidrógeno: 6,95%)
 - viscosidad intrínseca: 1,87 (medida en p-clorofenol).
 - prueba de estabilidad térmica : $K_{220} = 0,05$
 - El copolímero A-B estabilizado se combina con 0,5% de polilaurilactama y 0,3% de 2,2'-metilénbis (4-metil-6-

-terciobutilfenol) y luego se somete la mezcla a pruebas físico-mecánicas (Tabla 2).

EJEMPLO 7.

5. La operación se lleva a cabo como en el ejemplo 1, introduciendo el formaldehído monómero a la velocidad de 2,5 partes por minuto, durante 73 minutos, en el reactor que contiene 1000 partes de heptano y 4,8 partes del polímero A del ejemplo 6, obteniéndose de este modo un copolímero A-B con un contenido en bloque A de 5,1% y una conversión del 98% con respecto al formaldehído alimentado.
- 10.

El copolímero estabilizado como en el ejemplo 1 tiene las características siguientes:

- Rendimiento global : 89,5%
- 15. - % de bloque A : 5,1 (análisis elemental: carbono: 41,20%; hidrógeno : 6,75%)
- viscosidad intrínseca : 2,07 (medida en p-clorofenol)
- punto de fusión: 174 + 176°C
- prueba de estabilidad térmica: $K_{220} = 0,04$
- 20. - El copolímero A-B estabilizado se combina con 0,5% de policaprolactama y 0,3% de 2,2'-metilénbis(4-metil-6-terciobutilfenol) y se somete la mezcla a pruebas físico-mecánicas (Tabla 2).

EJEMPLO 8.

25. Se procede como en el ejemplo 1, introduciendo el formaldehído monómero a la velocidad de 2,25 partes por minuto, durante 82 minutos, en el reactor que contiene 1000 partes de heptano y 2,25 partes del polímero A del ejemplo 6, obteniéndose de este modo un copolímero

A-B con un contenido de bloque A del 1,1% con una conversión del 98% con respecto al formaldehído alimentado. El copolímero estabilizado como en el ejemplo 1 tiene las características siguientes:

5. - Rendimiento global : 91,5%
 - % de bloque A : 1,1
 (análisis elemental: carbono: 40,26%; hidrógeno: 6,65%)
 - viscosidad intrínseca: 3,1 (medida en p-clorofenol)
 - punto de fusión: 175 + 176°C
10. - prueba de estabilidad térmica : $K_{220} = 0,03$
 - El copolímero A-B estabilizado se combina con 0,5% de polilaurilactama y 0,3% de 2,2'-metilénbis (4-metil-6-tercibutilfenol) y la mezcla se somete a pruebas físico-mecánicas (Tabla 2).
15. - pirólisis cromatográfica gaseosa.
 En los gases de pirólisis (alrededor de 520°C) se identifica épsilon-caprolactona, además de trioxano y tetroxano (formándose este último mediante ciclización de formaldehído bajo condiciones analíticas).
20. La cantidad de lactona recuperada concuerda con la obtenida con el análisis elemental.

Tabla 2.

	Ej. 1	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Resistencia a la tracción kg/cm ² (ASTM/D638)	320	500	590	680
25. Alargamiento % (ASTM D638)	280	120	90	70
Resistencia al impacto Izod con entalla kg/cm ² (ASTM D256)	-	-	12,1	14,5
Densidad g/cc	1,21	1,37	1,40	1,41
Solubilidad en benceno (20-25°C)	ins.	ins.	ins.	ins.

REIVINDICACIONES

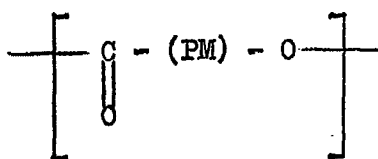
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 28810-A/75 del 30 de Octubre de 1975.

5.

1. Un procedimiento para la preparación de un copolímero de bloque polilactónico-polioximetilénico, de la estructura A-B, en donde:

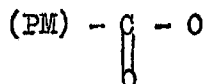
-A es el bloque polilactónico constituido por una cadena de unidades recurrentes:

10.



obtenido de uno o mas lactona monómero de la fórmula:

15.



en donde PM es una cadena polimetilénica lineal con 2 a 13 átomos de carbono, insustituido o con, por lo menos, un átomo de hidrógeno sustituido por un radical alquílico, arílico, aralquílico, cicloalquílico o alquilénico,

20.

- B es el bloque polioximetilénico constituido por unidades recurrentes $\left[-\text{CH}_2-\text{O}- \right]$, caracterizado en su realización porque en una primera etapa, se polimeriza

25.

uno o mas de dichos lactona monómeros antes citados en presencia de un catalizador aniónico, para formar el polímero A que se purifica en una segunda etapa se hace reaccionar formaldehido monómero con dicho polímero A resultante de la etapa anterior, una vez purificado, constituyéndose así el copolímero de bloque A-B.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho formaldehído monómero participa en la reacción en una cantidad tal que se asegure en el copolímero de bloque A-B un contenido de bloque B de, por lo menos, 2% en peso y un contenido de bloque A de, por lo menos, el 0,1% en peso.
- 5.
3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque, en una forma preferente de su realización dicho formaldehído monómero participa en la reacción en una cantidad tal que se asegure en el copolímero de bloque A-B resultante un contenido de bloque A de, por lo menos, el 1,1% en peso.
- 10.
4. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para la realización de dicha segunda etapa de polimerización se selecciona un polímero A con un peso molecular comprendido entre 1.000 y 100.100.
- 15.
5. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las lactonas que participan en la primera etapa del proceso se eligen del grupo constituido por beta-propiolactona, beta-butirolactona, delta-valerolactona, épsilon-caprolactona, omega-enantolactona, los derivados metílicos de épsilon-caprolactona en las posiciones alfa, gamma y delta, pivolactona y alfa, alfa-dimetil-beta-isopropiliden-beta-propiolactona.
- 20.
- 25.
6. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador aniónico que participa en la primera



etapa del proceso se elige del grupo constituido por:

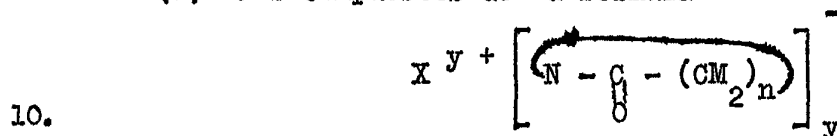
(a) los compuestos de las fórmulas



en donde Me es un metal del grupo IA, IIA, IIB o IIIA

5. del Sistema Periódico de los Elementos, y R es un radical alquílico, arílico, aralquílico, cicloalquílico o naftílico o también hidrógeno en el caso de la fórmula (i);

(b) los compuestos de la fórmula



en donde X es un metal del grupo IA, IIA o IIB del Sistema Periódico de los Elementos, o también un grupo amónico cuaternario substituido, n es un número entero de 3 a 13 o y es 1 o 2; y

15. (c) los metales alcalinos y los derivados de magnesio-alquilo.

7. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la primera etapa de polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -100°C y 200°C durante un período de 1 a 120 horas.
- 20.

8. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador aniónico participa en la reacción en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10 moles por cada 100 moles de monómero alimentado.
- 25.

9. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

porque dicho polímero A resultante en la primera etapa del proceso se lleva a forma de partículas durante su purificación.

5. 10. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la segunda etapa del proceso se hace reaccionar el formaldehído monomérico con dicho polímero A purificado en forma de polvo, o disuelto en un disolvente, o también suspendido en un diluyente, a una temperatura comprendida entre -70° a 110°C .

11. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha segunda etapa de polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -20° y 80°C .

15. 12. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el copolímero A-B formado se estabiliza mediante conversión del grupo hidroxílico terminal del bloque B es un grupo estérico, otérico o urotánico.

20. 13. Un procedimiento para la preparación de un copolímero de bloque polilactónico-polioximetilénico.

Sógun se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 29 Octubre 1976

p. a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA

II 5-2

FIG. 1

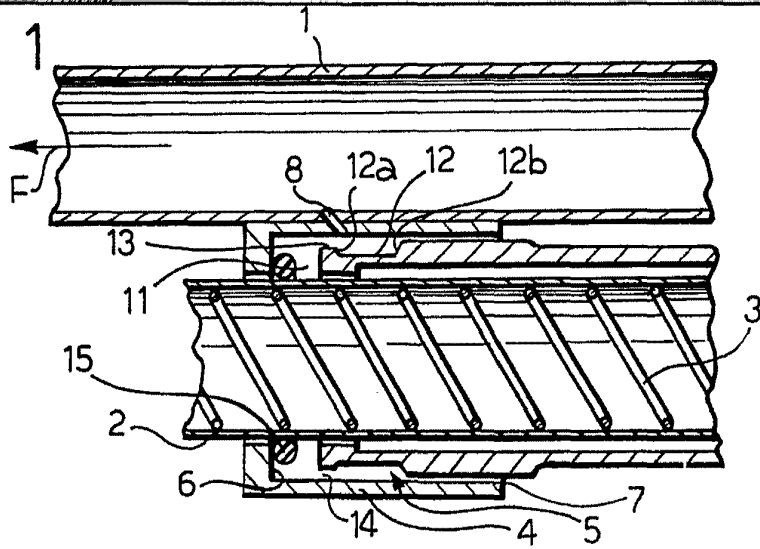


FIG. 2

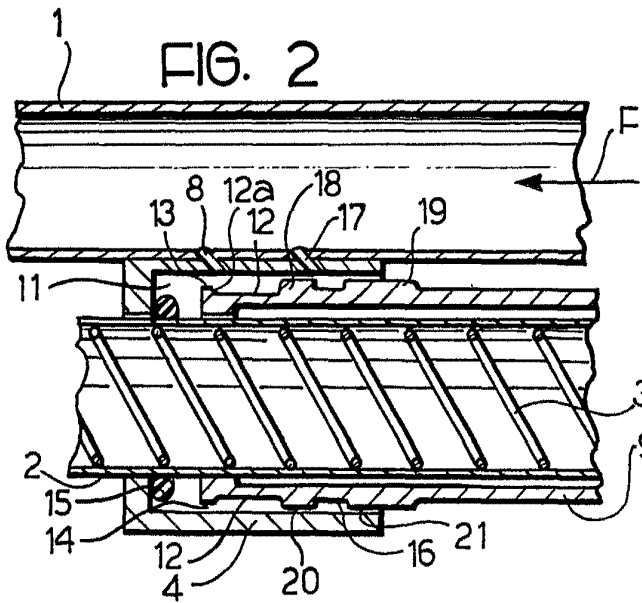
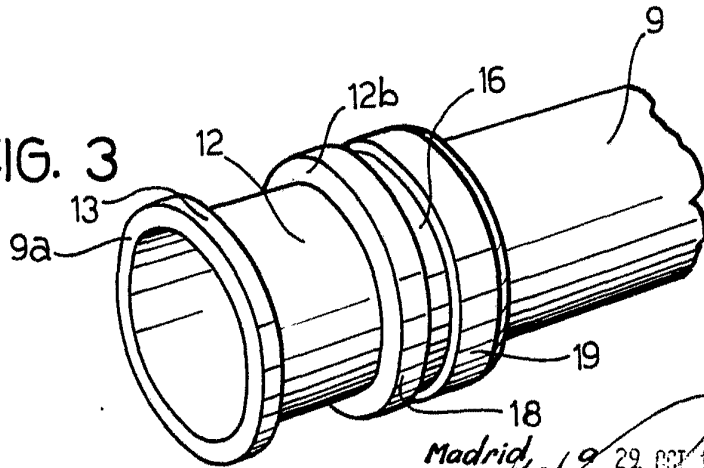


FIG. 3



Madrid, 29 OCT 1976
p.a. JAIMÉ ISERN

F. P.
[Signature]
Elaborado: JOSE L. MORA