



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

19	ES	11	NUMERO	471201	10	AI
21		22	FECHA DE PRESENTACION	27 Junio 1978		

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL E08F//C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN COPOLIETER-GLICOL		
71 SOLICITANTE (S) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Wilmington, Delaware, Estados Unidos		
72 INVENTOR (ES) Gerfried Pruckmayr.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

js/.

1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

10

Los copoliéster-glicoles, es decir, copolímeros de óxidos de alquileno o acetales cíclicos con tetrahidrofurano (THF) y terminados con grupos hidroxilo, son muy conocidos y útiles en la manufactura de poliuretanos. Estos glicoles pueden ser preparados por copolimerización de óxidos de alquileno o acetales cíclicos con THF, empleando una tierra blanqueadora activada con ácido tal como arcilla montmorillonítica como catalizador y agua o un alcohol polihídrico como terminador de cadenas. Este procedimiento está descrito en la patente británica 854.958.

15

Este método de preparación no ha sido universalmente utilizado debido a que las partículas de arcilla son bastante pequeñas y tienden a dispersarse en el medio de reacción y, por lo tanto, son difíciles de separar del producto polimérico cuando la reacción ha terminado.

20

Ahora se ha encontrado que pueden prepararse copoliéster-glicoles por copolimerización de óxidos de alquileno o acetales cíclicos con tetrahidrofurano, empleando:

25

- (1) un catalizador que, aunque más complejo que el indicado, puede ser descrito por razones de brevedad como un polímero que contiene grupos ácido α -fluorsulfónico y
- (2) un terminador de cadena que es agua o un alcanodiol de 2 a 10 átomos de carbono.

30

La naturaleza física del catalizador y su baja solubilidad en la masa de reacción facilita la separación del producto al final de la reacción de polimerización y por lo tanto hace que el procedimiento resulte especialmente adecuado para ser realizado en forma continua. La baja solubilidad del catalizador también reduce al mínimo la pérdida de cata-

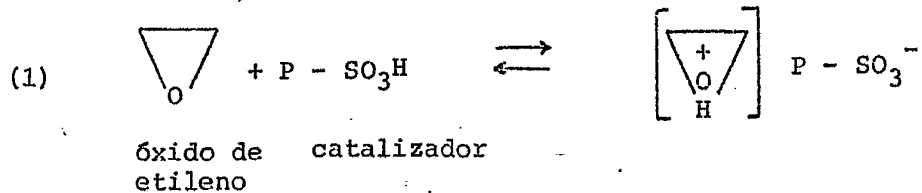
1 lizador a medida que transcurre la reacción.

COMPENDIO DE LA INVENCION

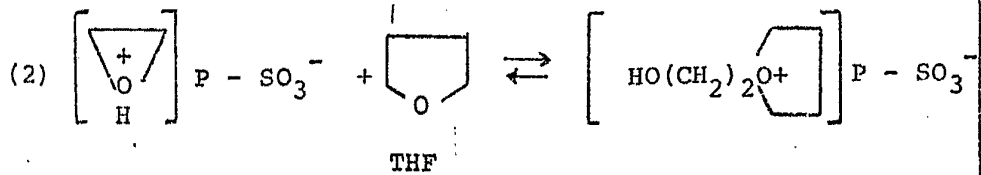
5 El procedimiento de la invención consiste en mezclar simplemente los óxidos de alquileo, el tetrahidrofurano y el catalizador en condiciones adecuadas para la copolimerización y después, cuando se ha alcanzado el peso molecular apropiado, terminar la polimerización.

La reacción implicada está indicada en las siguientes ecuaciones ilustrativas:

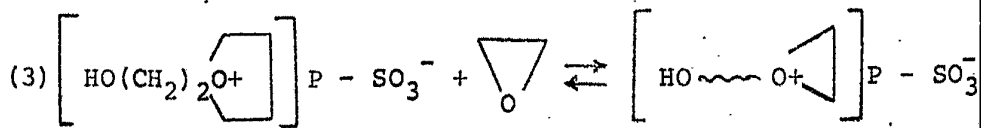
10



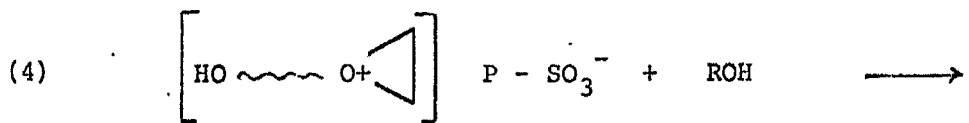
15



20



25

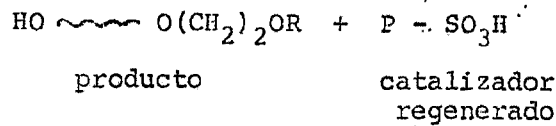


30

1



5



En estas ecuaciones

P representa el segmento polimérico del catalizador;

R es un grupo hidroxialquilo de 2 a 10 átomos de carbono y

10

~ representa la cadena de copoliéter.

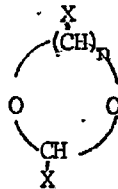
Cuando las reacciones son completas, el catalizador puede ser separado de la masa de reacción y reutilizado.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15

Los óxidos de alquileno utilizados son los de 2 a 10 átomos de carbono. Son ilustrativos los óxidos de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de 1,3-butileno. Se prefieren el óxido de etileno y el óxido de propileno por su disponibilidad. Los acetales cíclicos utilizados son los representados por la siguiente estructura:

20



donde

25

n es 1 a 4 y

X es hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

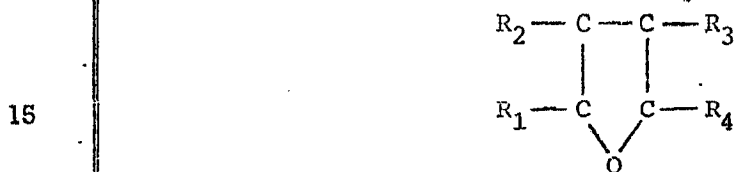
30

También pueden emplearse mezclas de óxidos y mezclas de óxidos y acetales. Los óxidos y acetales pueden ser cualquiera de los productos comerciales y no es imprescindible

1 ningún tipo o pureza especiales.

5 El THF utilizado también puede ser cualquiera de los productos comerciales pero preferiblemente es seco, es decir su contenido en agua es inferior al 0,001 % en peso aproximadamente, el contenido en peróxido es inferior a 0,002 % en peso y contiene un inhibidor de la oxidación tal como hidroxitolueno butilado para impedir la formación de subproductos y colores indeseables.

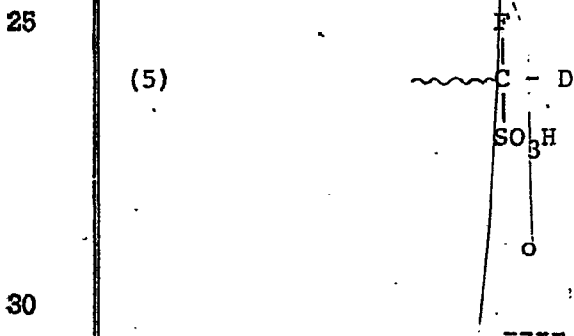
10 Si se desea, debe utilizarse como co-reactivo de 0,1 a 50 % del peso del THF de un alquiltetrahydrofurano, copolimerizable con THF. Este alquil-THF puede ser representado por la estructura



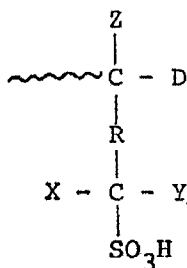
donde uno cualquiera de los símbolos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 representa un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y los restantes R son hidrógeno.

20 Son ilustrativos de estos alquil-tetrahydrofuranos el 2-metil-tetrahydrofurano y el 3-metil-tetrahydrofurano.

Los catalizadores utilizados en el procedimiento de la invención son polímeros de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos de fórmula:



1



(6)

5

donde

representa la cadena polimérica o un segmento de la misma;

10

D es hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono, un átomo de halógeno o un segmento de la cadena polimérica;

15

X e Y son hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono o flúor, pero por lo menos uno de ellos debe ser flúor;

20

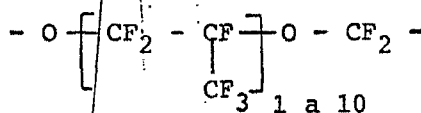
R es un grupo ligante lineal o ramificado conteniendo hasta 40 átomos de carbono en la cadena principal y

Z es hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono o halógeno.

25

El grupo ligante definido por R en la fórmula (6) puede ser homogéneo tal como un radical alquileo o puede ser heterogéneo tal como un radical alquilen-éter. En los catalizadores preferidos, este radical ligante contiene 1 a 20 átomos de carbono en la cadena principal. En el catalizador especialmente preferido, R es un radical de la siguiente estructura:

30



1 Los catalizadores de fórmulas (5) y (6) presentan
unos pesos equivalentes de 950 a 1500, preferiblemente de
1100 a 1300. El peso equivalente de un catalizador es el pe-
so en gramos que contiene un equivalente-gramo de grupos
5 ácido sulfónico y puede ser determinado por valoración.

 Son ilustrativos de los monómeros etilénicamente in-
saturados que pueden utilizarse para preparar estas cadenas
poliméricas el etileno, estireno, cloruro de vinilo, fluoru-
ro de vinilo, fluoruro de vinilideno, clórotetrafluoretileno
10 (CTFE), bromotetrafluoretileno, éteres vinílicos, éteres per-
fluoralquilvinílicos, tetrafluoretileno, hexafluorpropileno
y combinaciones de éstos.

 Los grupos $-SO_3H$ se introducen en la cadena poliméri-
ca del catalizador por copolimerización de estos monómeros
15 etilénicamente insaturados con monómeros etilénicamente insa-
turados como ácido trifluorvinilsulfónico, monómeros vinfli-
cos lineales o ramificados que contienen precursores de un
grupo ácido sulfónico o éteres perfluoralquilvinílicos que
contienen precursores de un grupo ácido sulfúrico. Esto pue-
de hacerse por los procedimientos descritos en la patente
20 estadounidense 3.784.399 de Grot y las patentes allí cita-
das. Las relaciones de los monómeros se seleccionan para
que el polímero resultante tenga el peso equivalente apro-
piado.

25 Preferiblemente el catalizador presenta una solubili-
dad tal que no más de alrededor del 5 % en peso se disuelve
en la masa de reacción a la temperatura de reacción. Esta
solubilidad es determinada gravimétricamente.

30 Es conveniente que la solubilidad del catalizador sea
lo más baja posible debido a que esto reduce al mínimo la

1

pérdida de catalizador y permite realizar el proceso durante periodos más prolongados sin reponer el catalizador. Preferiblemente, la solubilidad no es superior al 1 % en peso aproximadamente y todavía mejor es inferior al umbral de detección con las actuales técnicas analíticas.

5

10

El catalizador debe estar efectivamente exento de grupos funcionales distintos de los grupos $-SO_3H$, que podrían interferir con la reacción de polimerización. Por "efectivamente exento" se entiende que el catalizador puede contener un pequeño número de estos grupos pero no tantos que la reacción sea afectada adversamente o el producto contaminado. Son ilustrativos de estos grupos los grupos carboxilo, los grupos hidroxilo y los grupos amino.

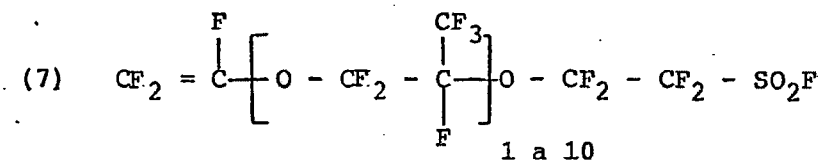
15

En el procedimiento de esta invención se prefieren los catalizadores cuyas cadenas poliméricas son de monómeros fluorcarbonados. Son ilustrativos de estos monómeros el tetrafluoretileno (TFE), hexafluorpropileno, CTFE, bromotrifluoretileno y éteres perfluoralquilvinílicos. También pueden utilizarse mezclas de monómeros.

20

Todavía más preferidos como catalizadores son los copolímeros de TFE o CTFE y un éter perfluoralquilvinílico que contiene precursores del grupo ácido sulfónico. Dentro de esta clase, los más preferidos son los copolímeros de TFE o de CTFE y un monómero representado por la siguiente estructura:

25



30

Estos polímeros se preparan en forma de fluoruro de

1 sulfonilo y después se hidrolizan a la forma ácida, como se describe en la patente estadounidense 3.692.569.

5 Los más preferidos como catalizadores son los copolímeros de TFE y monómeros de fórmula (7) donde las relaciones ponderales de los monómeros respectivos son de 50-75/25-50. Estos copolímeros, con un pesos equivalentes de 1100, 1150 y 1500, son vendidos por E.I. du Pont de Nemours and Company como resinas de ácido perfluorsulfónico Nafion^(R).

10 El terminador de cadena empleado en el procedimiento de esta invención puede ser agua o un alcanodiol de 2 a 10 átomos de carbono. Se prefieren el agua y el 1,4-butanodiol por su disponibilidad y bajo precio de coste.

15 La reacción de copolimerización se lleva a cabo cargando primero un reactor con THF, un óxido de alquileno o acetal cíclico y el catalizador.

20 Las cantidades de óxido de alquileno y THF en la masa de reacción pueden ser variadas para formar copolímeros con unas relaciones ponderales de óxido de etileno o acetal cíclico a THF de 1-90/10-99, como es sabido en este campo. Naturalmente, la relación para cualquier copolímero dado viene regida por su uso.

25 La concentración de catalizador en la masa de reacción puede oscilar aproximadamente entre 0,1 % y 10 %, calculado sobre el peso total de los monómeros presentes, preferiblemente entre 5 y 10 %. Se ha encontrado que utilizando un catalizador seco aumenta considerablemente la velocidad de reacción. Lo mejor es que el catalizador esté lo más seco posible, pero la eliminación de la totalidad del agua es difícil de manera que en el caso habitual el catalizador se seca primero manteniéndolo a unos 110°C y a una presión

30

1 de unos 0,1 mm de mercurio hasta que alcanza un peso constante o destilándolo azeotrópicamente con un hidrocarburo líquido.

5 Después la masa de reacción se mantiene, con agitación, a una temperatura comprendida entre la ambiente y el punto de ebullición del THF, preferiblemente entre 20 y 60°C. Si se desean temperaturas de reacción más altas, la reacción debe efectuarse a presiones de hasta unas 5000 atmósferas. Preferiblemente la reacción se lleva a cabo en 10 atmósfera inerte, como nitrógeno.

Se deja que la polimerización transcurra hasta que se ha obtenido un copolímero con el peso molecular deseado, lo que se determina mediante muestreo y análisis periódicos por determinación de los grupos terminales. Este punto se 15 alcanza normalmente en 2 a 48 horas, dependiendo el tiempo naturalmente de la temperatura de reacción y de la concentración de catalizador.

Después se interrumpe la reacción de polimerización por adición a la masa de reacción de un exceso estequiométrico del terminador de cadena. El catalizador puede ser después separado fácilmente de la masa de reacción por filtración, centrifugación o decantación, secándolo y reutilizándolo. 20

El procedimiento de la invención puede ser llevado a cabo en forma continua o discontinua. Cuando se realiza continuamente, el THF, el óxido de alquileo o el acetal cíclico, el terminador de cadena y opcionalmente el catalizador se alimentan continuamente a un reactor, a caudales que proporcionan las concentraciones requeridas y un tiempo de residencia adecuado y el producto copolimérico y el exceso de 25 30

1 sustancias reaccionantes se retiran continuamente. Preferi-
blemente, el catalizador se carga inicialmente y se mantiene
en la zona de reacción mediante rejillas o filtros adecuados
y puede permanecer en uso continuo.

5 Después de que la masa de reacción se ha sacado del
reactor, ya sea un reactor discontinuo o continuo, se sepa-
ra del THF que no ha reaccionado, del óxido de alquileo o
del acetal cíclico que no ha reaccionado y del terminador
de cadena que no ha reaccionado por técnicas convencionales,
10 para formar el copoliéster producido.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

Una resina Nafion^(R), peso equivalente 950, se seca
15 hasta peso constante a 110°C bajo un vacío de 0,1 mm de mer-
curio y después se mezclan 2,6 g de este catalizador con
100 g de THF que ha sido secado sobre sodio. Esta mezcla se
mantiene con agitación a 25°C, en atmósfera de nitrógeno,
en un calderín de polimerización provisto de tubos deseca-
dores para excluir la humedad mientras se hace borbotear
20 lentamente óxido de etileno gaseoso a lo largo de un periodo
de 2 horas. Esta mezcla de reacción se mantiene a 25°C con
agitación durante 15 horas, en cuyo momento se añaden 100 ml
de una mezcla 9:1 en volumen de THF y agua.

25 El catalizador se separa de la mezcla por filtración
y el THF que no ha reaccionado se separa del filtrado por
destilación a presión reducida. Después se agrega el filtra-
do sobre tolueno y el agua residual se separa por destila-
ción azeotrópica a la presión atmosférica. El tolueno se ex-
pulsas del residuo manteniéndolo a 80°C bajo una presión de
30 0,1 mm de mercurio para dar 26 g del producto copoliéster-gli

1 col que contiene 18 moles por ciento de unidades óxido de etileno, determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

EJEMPLO 2

5 Se secan 10 g de resina Nafion^(R), peso equivalente 1100, mezclando la resina con THF y después destilando azeotrópicamente el agua. Cuando el punto de ebullición del destilado llega a 64°C, se interrumpe la destilación y la relación ponderal de THF a Nafion^(R) se ajusta a 10/1.

10 La mezcla se mantiene con agitación a 25°C, en atmósfera de nitrógeno, en un calderín de polimerización provisto de tubos desecadores para excluir la humedad, mientras se añaden gota a gota lentamente 10 g de óxido de propileno. Después la mezcla se agita a 25°C durante 15 horas, en cuyo momento se añaden alrededor de 100 ml de una mezcla 2:1 en volumen de THF/agua.

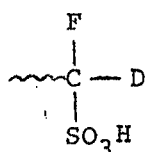
15 El catalizador se separa de la mezcla por filtración y el THF que no ha reaccionado se separa del filtrado por destilación a presión reducida. Después se agrega el filtrado sobre tolueno y el agua residual se separa por destilación azeotrópica a la presión atmosférica. El tolueno se expulsa del residuo manteniéndolo a 80°C bajo una presión de 0,1 mm de mercurio para dar 20 g del producto copolié-
20 terglicol que contiene 21 moles por ciento de unidades óxido de propileno, determinado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

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

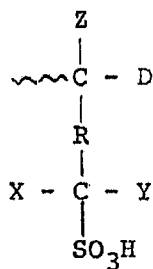
REIVINDICACIONES

30 1. Mejoras introducidas en procedimiento de prepa-

1 ración de un copoliéter-glicol por copolimerización de un
óxido de alquileo o de un acetal cíclico y tetrahidrofura-
no, empleando agua o un alcanodiol como terminador de cadena
la mejora que consiste en utilizar como catalizador un polí-
5 mero de monómeros monoetilénicamente insaturados, conteni-
do el polímero grupos de fórmula



o



donde

~ representa la cadena polimérica o un segmento de la
misma;

20 D es hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático o
aromático de 1 a 10 átomos de carbono, un halógeno o
un segmento de la cadena polimérica;

X e Y son hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático
o aromático de 1 a 10 átomos de carbono o flúor, pero
25 por lo menos uno de los radicales X o Y debe ser flúor;

R es un grupo ligante lineal o ramificado que contiene
hasta 40 átomos de carbono en la cadena principal y

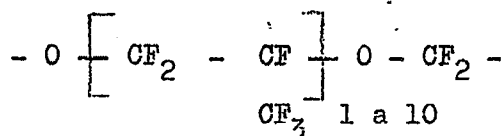
Z es hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático o
aromático de 1 a 10 átomos de carbono o halógeno;

30 estando el polímero efectivamente exento de grupos funciona-

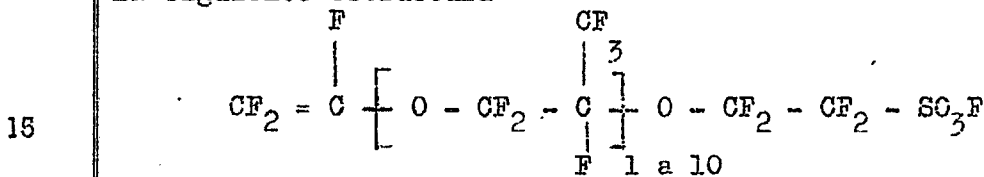
1 les que interfirieran con la reacción.

2. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el catalizador es un polímero de monómeros fluocarbonados.

3. Mejoras según la Reivindicación 2, donde el catalizador es un copolímero de tetrafluoretileno o de clorotrifluoretileno y R es



4. Mejoras según la Reivindicación 3, donde el catalizador es un copolímero hidrolizado de tetrafluoretileno o clorotrifluoretileno y un monómero representado por la siguiente estructura



encontrándose presentes el tetrafluoretileno o el clorotrifluoretileno y las unidades monoméricas en unas relaciones ponderales de 50-75/25-50 respectivamente.

5. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el óxido de alquileo es óxido de etileno.

6. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el óxido de alquileo es óxido de propileno.

7. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el terminador de cadena es agua.

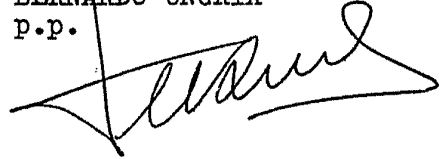
8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN COPOLIETER-GLICOL.

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 27 de Junio de 1978
BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25

30