

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Se prepara un copoliéster-glicol terminado en éster por copolimerización de tetrahidrofurano y un óxido de alquileo o un acetal cíclico en una mezcla de reacción que contiene, además del tetrahidrofurano y el óxido de alquileo o el acetal cíclico,

5

(1) un catalizador polimérico que contiene grupos ácido α -fluorsulfónico y

10

(2) un precursor de un ión acilio tal como anhídrido acético.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un método mejorado para la copolimerización de tetrahidrofurano y un óxido de alquileo o un acetal cíclico. Se refiere más especialmente a un método realizado en un medio de reacción que contiene un precursor de un ión acilio y un catalizador polimérico que contiene grupos ácido α -fluorsulfónico.

15

20

Los copoliéster-glicoles, es decir, poliésteres preparados por copolimerización de óxidos de alquileo o acetales cíclicos con tetrahidrofurano (THF) y con grupos hidroxilo terminales, son conocidos y son útiles en la manufactura de poliuretanos. Estos glicoles pueden ser preparados por copolimerización de tetrahidrofurano y óxidos de alquileo, empleando como catalizador un polímero de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos ácido α -fluorsulfónico, como se describe en la solicitud de patente estadounidense copendiente número de serie 868.112, presentada el 9 de Enero de 1978.

25

30

Aunque este procedimiento es satisfactorio, suele trans-

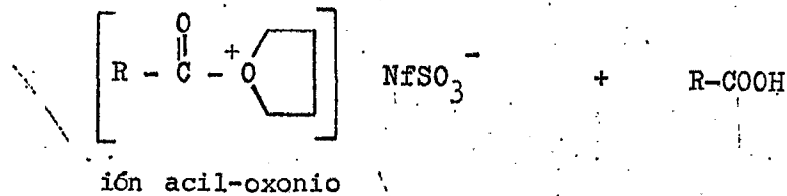
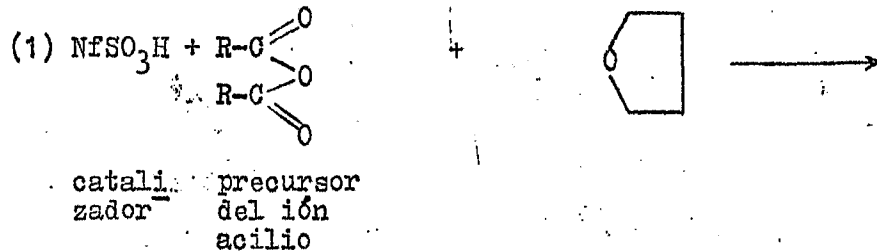
1 currir con mayor lentitud de la habitualmente deseada. Ahora
 se ha encontrado que la velocidad de esta copolimerización
 es considerablemente aumentada si la masa de reacción de po-
 5 limerización contiene un precursor de un ión acilio. Este
 procedimiento mejorado produce un copoliéster-glicol termina-
 do en éster que puede ser convertido en el copoliéster-glicol
 por alcoholisis.

COMPENDIO DE LA INVENCION

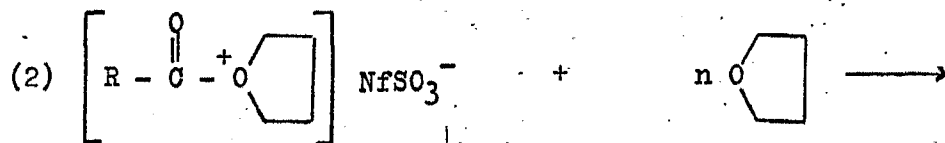
10 El procedimiento de la invención consiste en poner en
 contacto el tetrahidrofurano, el óxido de alquileo o el
 acetal cíclico, el catalizador y el precursor del ión acilio
 en condiciones adecuadas para la copolimerización.

Las reacciones implicadas están indicadas en las si-
 guientes ecuaciones ilustrativas.

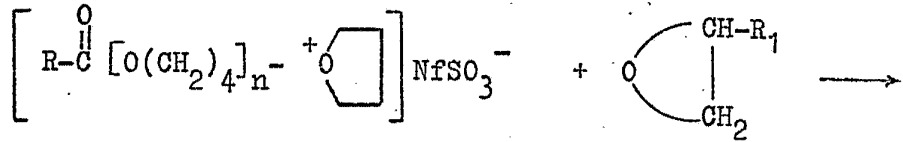
15 Iniciación



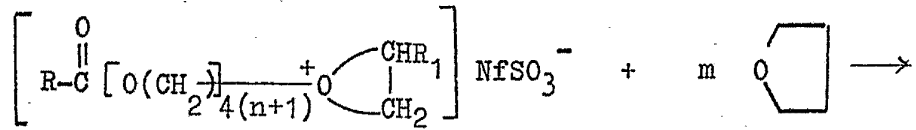
Propagación



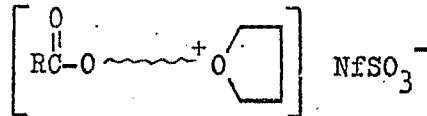
1



5

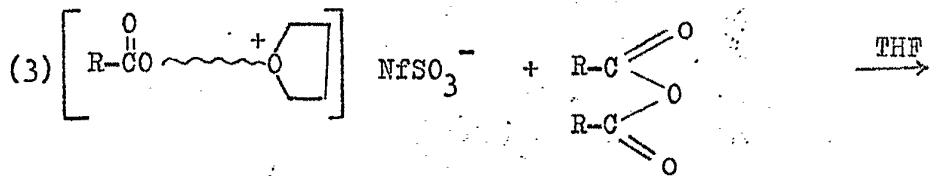


10

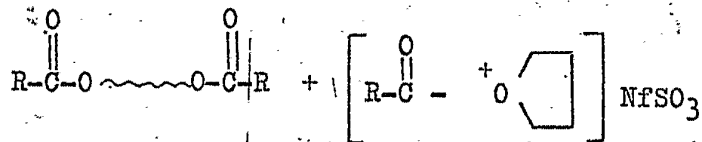


Transferencia de cadena

15

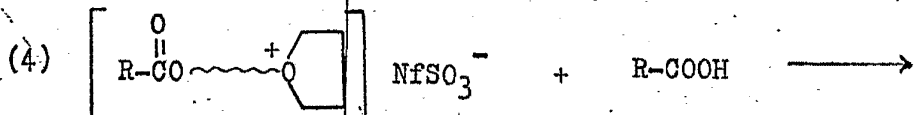


20

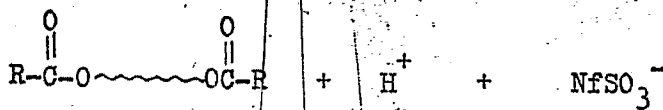


Terminación

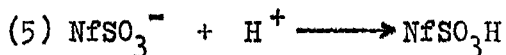
25



30



1 Regeneración del catalizador

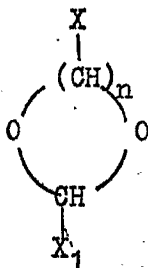


5 En las ecuaciones anteriores, R es hidrógeno o un radical hidrocarbonado; preferiblemente un radical alquilo de 1 a 36 átomos de carbono; R_1 es hidrógeno, un radical hidrocarbonado o un radical halocarbonado de 1 a 4 átomos de carbono; NfSO_3H representa al catalizador, \sim representa la cadena copolimérica y m y n son 1-40.

10 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15 Los óxidos de alquileno que pueden utilizarse como comónómeros en el procedimiento de la invención son los que contienen 2 ó 3 átomos de carbono en el anillo de óxido de alquileno. El óxido de alquileno puede no llevar sustituyentes o estar sustituido por ejemplo con grupos alquilo, grupos arilo o átomos de halógeno. Son ilustrativos de estos óxidos de alquileno el óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,3-butileno, 2,2-bis-clorometiloxetano y epiclorhidrina.

20 Los acetales cíclicos que pueden utilizarse como comónómeros son los representados por la estructura



25 donde

n es 2-4 y

X y X_1 son hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

30 También pueden utilizarse mezclas de óxidos de alqui-

1 leno y mezclas de óxidos de alquileo y acetales cíclicos.
Los óxidos y acetales pueden ser cualesquiera de los produc-
tos comerciales y preferiblemente son secos (es decir, su con-
tenido en agua es inferior a 0,002 % en peso).

5 El tetrahidrofurano puede ser análogamente cualquiera
de los productos comerciales pero preferiblemente es seco,
su contenido en peróxido es inferior al 0,002 % en peso y
contiene un inhibidor de la oxidación tal como hidroxitolue-
no butilado, para evitar la formación de subproductos y co-
lores indeseables.

10 Si se desea, puede sustituirse del 0,1 al 50 % del
peso del tetrahidrofurano por un alquiltetrahidrofurano re-
presentado por la siguiente estructura.

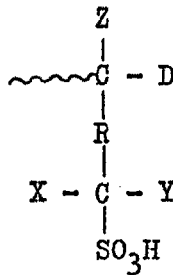


20 donde uno cualquiera de los grupos R_1 , R_2 , R_3 ó R_4 es un ra-
dical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y los restantes gru-
pos R son hidrógeno.

25 El catalizador utilizado en el procedimiento de la in-
vención es un homopolímero de un monómero etilénicamente in-
saturado que (a) contiene grupos tales que el polímero final
contiene grupos de fórmula



1 (7)



5

donde

~~~~~ representa la cadena de polímero catalizador 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;

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

15

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

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

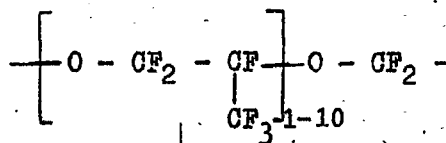
20

o un copolímero del monómero (a) con por lo menos otro monómero (b) etilénicamente insaturado copolimerizable.

25

El grupo ligante definido por R en la fórmula (7) puede ser un grupo homogéneo tal como un radical alquileno o puede ser heterogéneo 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 Son ilustrativos del monómero (a) los monómeros como  
ácido trifluorvinilsulfónico, monómeros vinílicos de cadena  
lineal o ramificada conteniendo precursores de un grupo áci-  
do  $\alpha$ -fluorsulfónico y éteres perfluoralquilvinílicos conte-  
5 niendo precursores de un grupo ácido  $\alpha$ -fluorsulfónico.

Son ilustrativos del monómero (b) los monómeros como  
etileno, estireno, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo,  
fluoruro de vinilideno, clorotrifluoretileno (CTFE), bromo-  
trifluoretileno (BTFE), éteres vinílicos, éteres perfluoral-  
10 quilvinílicos, butadieno, tetrafluoretileno (TFE) y hexafluor  
propileno (HFP).

La homopolimerización y la copolimerización pueden rea-  
lizarse por los procedimientos descritos en la patente esta-  
dounidense 3.784.399 de Grot y en las patentes allí citadas.  
15 Las relaciones de los monómeros se seleccionan para que el  
polímero resultante tenga el peso equivalente apropiado.

Los catalizadores tienen unos pesos equivalentes de  
950 a 1500, preferiblemente de 1000 a 1300. El peso equiva-  
lente de un catalizador es el peso en gramos que contiene un  
20 equivalente-gramo de grupos ácido sulfónico y puede ser de-  
terminado por valoración.

Preferiblemente la solubilidad de los catalizadores  
es tal que no más de alrededor del 5 % en peso se disuelve  
en la masa de reacción a la temperatura de reacción cuando  
25 ésta se lleva a cabo de forma discontinua, durante un tiempo  
que será establecido más adelante. Esta solubilidad es de-  
terminada gravimétricamente.

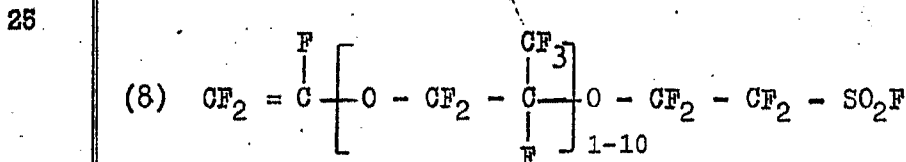
Es conveniente que la solubilidad del catalizador sea  
lo más baja posible debido a que esto reduce al mínimo la  
30

1 pérdida de catalizador y permite efectuar el procedimiento  
de forma continua durante periodos más prolongados sin repo-  
sición del catalizador. Preferiblemente, la solubilidad no  
es superior al 1 % en peso aproximadamente e incluso todavía  
5 mejor es inferior al umbral de detección con las actuales  
técnicas analíticas.

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

15 Los catalizadores cuyas cadenas poliméricas son de mo-  
nómeros perfluorcarbonados son los preferidos para uso en el  
procedimiento de esta invención. Son ilustrativos de estos  
monómeros el TFE, HFP, CTFE, BTFE y éteres perfluoralquil-  
vinílicos. También pueden utilizarse mezclas de monómeros.

20 Todavía se prefieren mejor como catalizadores los co-  
polímeros de TFE o CTFE y un éter perfluoralquilvinílico que  
contiene precursores de un grupo ácido sulfónico. Los más  
preferidos en esta clase son los copolímeros de TFE o CTFE  
y un monómero representado por la estructura



30 Estos copolímeros se preparan en forma del fluoruro  
de sulfonilo y después se hidrolizan a la forma ácida como

1 se describe en la patente estadounidense 3.692.569.

Los más preferidos como catalizadores son los copolí-  
meros de TFE y monómeros de fórmula (8) donde las relaciones  
ponderales de las respectivas unidades monoméricas son 50-  
5 75/25-50. Estos copolímeros, con unos pesos equivalentes de  
1100, 1150 y 1500, son vendidos por E.I. du Pont de Nemours  
and Company como resina de ácido perfluorsulfónico Nafion<sup>(R)</sup>.

El precursor del ión acilio utilizado en el procedi-  
miento de esta invención puede ser cualquier compuesto capaz  
10 de generar un ión acil-oxonio, como se indica en la ecua-  
ción (1), bajo las condiciones de reacción.

Por "ión acilio", en el sentido utilizado aquí, se en-  
tiende un ión representado por la estructura  $R-C=O^+$ , donde R  
es hidrógeno o un radical hidrocarburo, preferiblemente un  
15 radical alquilo de 1 a 36 átomos de carbono.

Son representativos de los precursores del ión acilio  
los haluros de acilo y los anhídridos de ácidos carboxílicos.  
Los anhídridos de ácidos carboxílicos cuyo radical ácido car-  
boxílico contiene 1 a 36 átomos de carbono son los preferi-  
20 dos, especialmente los de 1 a 4 átomos de carbono.

Son ilustrativos de estos anhídridos el anhídrido acé-  
tico, el anhídrido propiónico y el anhídrido fórmico-acético.  
El anhídrido preferido debido a su eficacia es el anhídrido  
acético.

25 La reacción de copolimerización se lleva a cabo car-  
gando primero un reactor con THF, un óxido de alquileo o un  
acetal cíclico, un precursor de ión acilio y un catalizador.

Se ha encontrado que el uso de un catalizador seco au-  
menta considerablemente la velocidad de reacción. Lo mejor  
30 es que el catalizador esté lo más seco posible, pero la eli-

1 minación de todo el agua es difícil de manera que en el caso habitual el catalizador se seca antes de utilizarlo manteniéndolo a unos 110°C y a una presión de unos 0,1 mm de mercurio hasta que alcanza un peso constante.

5 Las cantidades de óxido de alquileo o acetal cíclico y THF en la masa de reacción pueden ser modificadas para formar copolímeros con unas relaciones ponderales de óxido de alquileo o acetal/THF de 1-90/10-99, como es sabido en este campo. La relación para cualquier copolímero dado viene dictada por su aplicación.

10 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 2 y 10 % aproximadamente y el precursor del ión acilio se encuentra a una concentración de 0,1 a 10 moles %, preferiblemente 0,7 a 10 moles %.

15 Cuando la carga es completa, la masa de reacción se lleva y se mantiene a una temperatura comprendida entre la ambiente y 80°C, preferiblemente entre 20 y 60°C, con agitación. Si se desean temperaturas de reacción más elevadas, la reacción puede llevarse a cabo a presiones hasta de unas 20 5000 atmósferas. Preferiblemente la reacción se lleva a cabo en una atmósfera inerte como nitrógeno.

25 Se deja que la polimerización transcurra hasta que se ha obtenido un copolímero con el peso molecular deseado, lo que se determina por muestreo y análisis periódico de los grupos terminales por espectroscopía infrarroja o de resonancia magnética nuclear. Este punto se alcanza normalmente en 30 10 minutos a 20 horas, dependiendo el tiempo de la temperatu-

1 ra de reacción y de las concentraciones del precursor del  
ión acilio y del catalizador. Después se impide que prosiga  
la polimerización separando el catalizador de la masa de reac-  
ción por filtración, centrifugación o decantación. El cata-  
5 lizador puede ser entonces reutilizado.

El procedimiento de la invención puede llevarse a ca-  
bo de forma continua o discontinua. Cuando se realiza conti-  
nuamente, el THF, el óxido de alquileo o acetal cíclico, el  
precursor del ión acilio y el catalizador se introducen con-  
10 tinuamente en un reactor a velocidades que proporcionan las  
concentraciones requeridas y que proporcionan un tiempo de  
residencia adecuado y el copolímero producido y el exceso de  
las sustancias reaccionantes se retiran continuamente. Pre-  
feriblemente, el catalizador se carga inicialmente y se man-  
15 tiene en la zona de reacción mediante tamices o filtros ade-  
cuados y puede permanecer en uso continuo.

Después de sacar la masa de reacción del reactor, ya  
se trate de un reactor discontinuo o de un reactor continuo,  
se separa del THF que no ha reaccionado, del óxido de alqui-  
20 leno o acetal cíclico que no han reaccionado y del precur-  
sor del ión acilio que no ha reaccionado mediante técnicas  
convencionales como extracción, precipitación o volatiliza-  
ción, para formar el producto copolieter-glicol terminado en  
éster. Este producto puede convertirse en el copolieter-gli-  
25 col por el método descrito en la patente belga 853.028, con-  
cedida el 30 de Septiembre de 1977.

EJEMPLO 1

Una resina de Nafion<sup>(R)</sup>, peso equivalente 1200, se se-  
ca hasta peso constante a 110°C bajo un vacío de 0,1 mm de  
30

1 mercurio y después se mezcla 1 g de este catalizador con  
40 g de THF (secado sobre sodio), 10 g de dioxolano y 5 g de  
anhídrido acético. Esta mezcla se mantiene con agitación a  
25°C en atmósfera de nitrógeno en un calderín de polimeriza-  
5 ción provisto de tubos desecadores para excluir la humedad.

Al cabo de 7 horas, se separa el catalizador de la  
mezcla por filtración, el pH del filtrado se lleva a más de  
7 por adición de hidróxido cálcico y las sales cálcicas que  
precipitan se separan por filtración.

10 Después los monómeros que no han reaccionado se sepa-  
ran del filtrado calentándolo en un baño de vapor bajo una  
presión de 10 mm de mercurio para dar 20 g de copoliéter-  
glicol terminado en acetato que contiene 14,5 moles % de uni-  
dades dioxolano, como se determina por espectroscopía de re-  
15 sonancia magnética nuclear.

#### EJEMPLO 2

Una resina de Nafion<sup>(R)</sup>, peso equivalente 1100, se  
seca hasta peso constante a 110°C bajo un vacío de 0,1 mm de  
de mercurio y después se mezclan 2,5 g de este catalizador  
20 con 25 g de THF (secado sobre sodio) y 2,5 g de anhídrido  
acético. Esta mezcla se mantiene a 25°C con agitación duran-  
te 20 minutos y después se le agrega una mezcla de 10 g de  
óxido de propileno y 35 g de THF. La mezcla resultante se  
mantiene con agitación a 25°C en un calderín de polimeriza-  
25 ción provisto de tubos desecadores para excluir la humedad.  
Al cabo de 16 horas, se añaden 25 ml de metanol y el catali-  
zador se separa de la mezcla por filtración. Después se des-  
tilan los volátiles del filtrado calentándolo a 80°C bajo  
una presión de 10 mm de mercurio para dar 14 g de copolíme-  
30 ro.

1            Para purificar mejor este copolímero se disuelve en  
unos 100 ml de tolueno y la solución resultante se lava cinco  
5 veces con 20 ml cada vez de agua. Después se separa el tolueno  
de la solución calentándola a 80°C bajo una presión de  
0,5 mm de mercurio para dar el copoliéter-glicol terminado  
en acetato que contiene 8 moles % de unidades óxido de propileno,  
como se determina por espectroscopía de resonancia  
magnética nuclear.

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

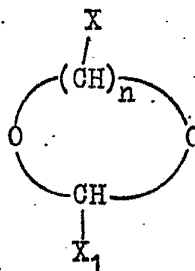
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un copoliéter-glicol terminado en éster, que consiste en:

15 (A) poner en contacto, bajo condiciones adecuadas para la  
reacción,

(1) tetrahidrofurano;

(2) un óxido de alquileo de 2 ó 3 átomos de carbono en su anillo o un acetal cíclico representado por la estructura:



25            donde

n es 2-4 y

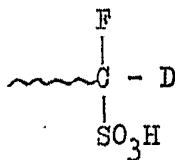
X y X<sub>1</sub> son hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

30 (3) un precursor de un ión acilio y

1

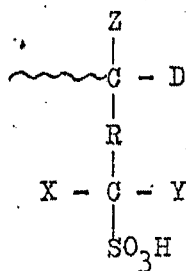
(4) como catalizador, un homopolímero de un monómero etilénicamente insaturado (a) que contiene grupos tales que el polímero final contendrá grupos de fórmula

5



o

10



15

donde  $\text{---}$  representa la cadena polimérica o un segmento de la misma;

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

20

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

25

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

30

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

1

o un copolímero del monómero (a) con por lo menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable (b), teniendo el homopolímero o el copolímero un peso equivalente de 950-1500 y una solubilidad tal que no más de alrededor del 5 % en peso se disuelve en el medio de reacción a la temperatura de reacción,

5

y después

(B) separar el copoliéster-glicol terminado en éster resultante de la masa de reacción.

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el precursor del ión acilio en (A) (3) es un anhídrido de un ácido carboxílico alifático cuyo radical ácido carboxílico contiene de 1 a 36 átomos de carbono.

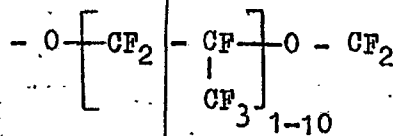
15

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el precursor del ión acilio es anhídrido acético.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el óxido de alquileo es óxido de etileno u óxido de propileno.

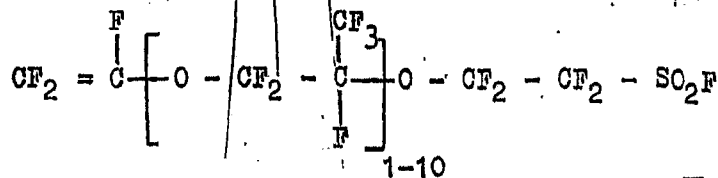
20

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde el catalizador es un polímero de TFE o CTFE y R es



25

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde el catalizador es un copolímero hidrolizado de TFE o de CTFE y un monómero representado por la estructura



30

1

9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el catalizador tiene una solubilidad en la masa de reacción, a la temperatura de reacción, no superior al 1 % en peso aproximadamente.

5

10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el catalizador tiene un peso equivalente de 1000 a 1300.

10

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PAREPARACION DE UN COPOLIETER-  
ELICOL TERMINADO EN ESTER

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

15

Madrid 29 de Junio 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



20

25

30