



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 102 968**

⑫ Número de solicitud: 9501076

⑤① Int. Cl.⁶: C08G 79/04

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: **25.05.95**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.97**

⑫③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.08.97

⑦① Solicitante/s: **Universidad de Oviedo, y en su
representación D. Vicente Gotor Santamaría
Vicerrector de Investigación.
Plaza de Riego, 4
33003 Oviedo, Asturias, ES**

⑦② Inventor/es: **Carriedo Ule, Gabino;
García Alonso, Francisco J.;
Gómez Elipe, Paloma y
González González, Pedro**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Poli-espirociclofosfazenos y su preparación.**

⑤⑦ Resumen:

Poli-espirofosfazenos y su preparación. Polímeros lineales de tipo fosfazeno caracterizados por la presencia de grupos cíclicos -NP(OR-RO)- (poliespirociclofosfazenos). Estos nuevos materiales pueden ser homopolímeros de fórmula $[NP(OR-RO)]_n$ (con OR-OR=2,2'-bioxidifenilo, bis (2-oxi-4-cloro-fenil) metano y bis (2-oxi-fenil) cetona, o copolímeros mixtos que contienen simultáneamente grupos cíclicos -NP(OR-RO)- y grupos bis (fenóxido) -NP(OC₆H₄-R)₂-(R=Br, CN, COCH₃, COC₆H₅) distribuidos al azar por la cadena principal de fórmula $\{[NP(OR-RO)]_{0,35} [NP(OC_6H_4-R_2)]_{0,35}\}_n$. Su preparación se consigue por reacción directa en tetrahidrofurano a reflujo de $[NPCl_2]_n$ y los correspondientes bifenoles y fenoles en presencia de carbonato potásico. Estos polímeros son fácilmente funcionalizables y tienen temperaturas vítreas que pueden llegar a 160 °C.

ES 2 102 968 A1

DESCRIPCION

Poli-espirociclofosfazenos y su preparación.

La presente invención consiste en la preparación de una nueva clase de polímeros de tipo fosfazeno, solubles y de alto peso molecular, que contienen grupos cíclicos bifenóxido (a los que consideraremos como poliespirociclofosfazenos), que pueden ser comopolímeros (figura 1a), o copolímeros al azar que contienen simultáneamente grupos espirociclo y grupos bis-fenoxido (figura 1b).

Los polifosfazenos son macromoléculas cuyo esqueleto está constituido por átomos de nitrógeno y fósforo alternados, y en los que el fósforo lleva dos sustituyentes. $[(N=PR_2)]_n$, donde R es un haluro, alquilo, arilo, alcóxido, amino, etc. Dependiendo de la naturaleza de R, las propiedades de los polímeros varían drásticamente (Inorganic Polymers, J.E. Mark, H.R. Allcock y R. West. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1992), aunque todos ellos son ignífugos y bastante flexibles (Inorganic Polymers, J.E. Mark, H.R. Allcock y R. West. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1992).

Antecedentes

Los polifosfazenos pueden obtenerse por varios métodos (P. Bortolus, M. Gleria, J. Inorg. Organomet. Polym., 1994,4,1), pero el camino más habitual consta de dos pasos:

a) Polimerización del hexaclorociclotrifosfazeno $[N_3P_3Cl_6]$ a polidiclorofosfazeno $[N=PCl_2]_n$, en estado sólido (Inorganic Polymers, J.E. Mark, H.R. Allcock y R. West, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1992), o en disolución (A.N. Mujumdar, S.G. Young, R.L. Merker, J.H. Magill. Macromolecules, 1990,23,14).

b) Sustitución de los cloros en el $[N=PCl_2]_n$ por el o los sustituyentes R adecuados, para dar $[(N=PR_2)]_n$.

Hasta el momento presente, se ha evitado utilizar en las reacciones de sustitución del segundo paso reactivos difuncionalizados, como dialcoholes o diaminas, por temor a formar entrecruzamientos que llevarían a la obtención de redes tridimensionales insolubles e intratables (H.R. Allcock, Chem, Mater., 1994,6,1476).

Como consecuencia, no han podido prepararse polifosfazenos con grupos $[N=P(OR-RO)]_n$ cíclicos (espirociclo-fosfazenos poliméricos).

Descripción de la invención

La presente invención consiste en la preparación con muy buenos rendimientos de varios poli-espirociclofosfazenos lineales no entrecruzados (figura 1), por simple reacción directa entre el polidiclorofosfazeno $[NPCl_2]_n$ con bifenoles (para los homopolímeros) o primero con un bifenol y después con fenoles parasustituídos (para los copolímeros mixtos), realizada en tetrahidrofurano como disolvente y en presencia de carbonato potásico.

Los bifenoles utilizados han sido 2,2'-dihidroxibifenilo (HO) $C_6H_4-C_6H_4$ (OH), bis (2-hidro-

xi-4-cloro-fenil)metano, $(HOC_6H_3Cl)_2CH_2$ y bis (2-hidroxi-fenil)cetona $(HOC_6H_4)_2CO$. Los monofenoles parasustituídos han sido $HO-C_6H_4-R$ ($R=CN$, Br, COMe y COC_6H_5).

El procedimiento general consiste en calentar por unas horas con agitación mecánica una mezcla de polidiclorofosfazeno $[N=PCl_2]_n$, el bifenol (en ligero exceso respecto de la cantidad estequiométrica) y un exceso de carbonato potásico e tetrahidrofurano (para los copolímeros mixtos, se utiliza primero el bifenol en la cantidad adecuada, y luego el monofenol en exceso). La suspensión resultante se vierte sobre agua obteniéndose un material blanco que se purifica varias veces disolviéndole en tetrahidrofurano y añadiendo la disolución muy concentrada sobre agua, isopropanol o éter de petróleo.

Los cromatogramas de permeación de gel (GPC) de los polímeros obtenidos muestran cierto grado de biomodalidad. Los pesos moleculares (M_w) oscilan entre 700.000 y 1.500.000 con polidispersidades (M_w/M_n) del orden de 3-5. Todos ellos están exentos de cloro, lo que demuestra que la sustitución es prácticamente completa. Las temperaturas vítreas (T_g) de algunos de ellos llegan hasta 160°C, siendo las más altas conocidas para polifosfazenos.

Los poli-espirociclofosfazenos preparados constituyen un nuevo tipo de polímeros y copolímeros cuyas propiedades están sin estudiar, por lo que es posible que puedan tener aplicaciones diferentes a los demás polifosfazenos conocidos.

Ejemplo de una forma de realización de la invención

Preparación de $\{[N=P(2,2'-OC_6H_4-C_6H_4-C_6H_4O)]_{0.35}[N=P(O-C_6H_4-C(O)-C_6H_5)_2]_{0.65}\}_n$.

Se calienta a reflujo una disolución de 18.56 mmol de polidiclorofosfazeno, $[N=PCl_2]_n$ y 6.19 mmol de 2,2'-dihidroxi-bifenilo en 300 mL de tetrahidrofurano en presencia de 74.24 mmol de K_2CO_3 durante una hora. A continuación se añaden 36.3 mmol de 4-hidroxi-benzofenona, $4-OH-C_6H_4-C(O)-C_6H_5$, y se continua el calentamiento durante 62 horas en las mismas condiciones. La suspensión resultante se vierte sobre agua destilada (1.5 L) y el polímero obtenido se lava con agua. El material resultante se disuelve en tetrahidrofurano y la disolución se concentra en un rotavapor hasta que sea viscosa. El líquido se vierte poco a poco sobre 1.5 L de agua. Este procedimiento se repite dos veces más, pero vertiendo la disolución viscosa en tetrahidrofurano sobre 1.5 L de isopropanol en la segunda vez, y en éter de petróleo (b.p 60-65°C) en la tercera. El producto final (figura 2) se seca a vacío de 10^{-3} mm de mercurio en una estufa a 50°C durante 240 horas. Se obtiene el polímero (espectroscópica y analíticamente puro) como un sólido blanco con rendimiento del 70 %, $M_w=1.250.000$, $M_w/M_n=3.1$, $T_g=68^\circ C$. El contenido de cloro residual es de 0.06 %.

REIVINDICACIONES

1. Polímeros lineales de tipo fosfazeno con grupos cíclicos -NP(OR-RO)-, que pueden ser homolépticos con fórmula $[\text{NP(OR-RO)}]_n$, o copolímeros que contienen simultáneamente grupos cíclicos -NP(OR-RO)- y grupos fenóxido -NP(4-OC₆H₄-R)₂, con fórmula $\{[\text{NP(OR-RO)}]_x [\text{NP(OC}_6\text{H}_4\text{-R)}_2]_{1-x}\}_n$.

2. Polifosfazenos homolépticos lineales, según la reivindicación 1, con OR-OR-2,2'-bioxidifenilo, bis (2-oxi-4-cloro-fenil) metano y bis (2-oxi-fenil)

cetona.

3. Copolímeros de tipo fosfazeno, según la reivindicación 1, que contienen simultáneamente el grupo cíclico -NP(OC₆H₄-C₆H₄O)- y grupos bis (fenóxido)-NP(OC₆H₄-R)₂- con R=Br, CN, COCH₃, COC₆H₅.

4. Método de preparación de los polifosfazenos lineales, según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por la reacción directa en tetrahidrofurano a reflujo de $[\text{NPCl}_2]_n$ y los correspondientes bifenoles y fenoles en presencia de carbonato potásico.

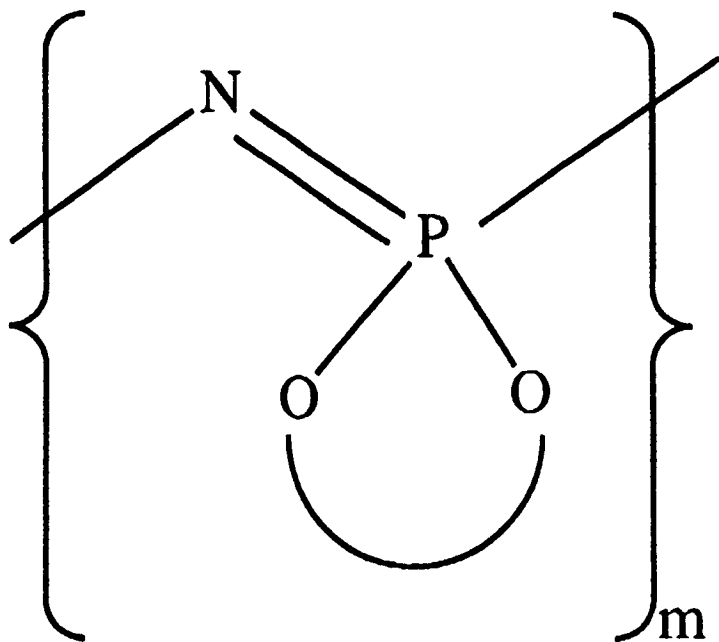


Figura 1 a

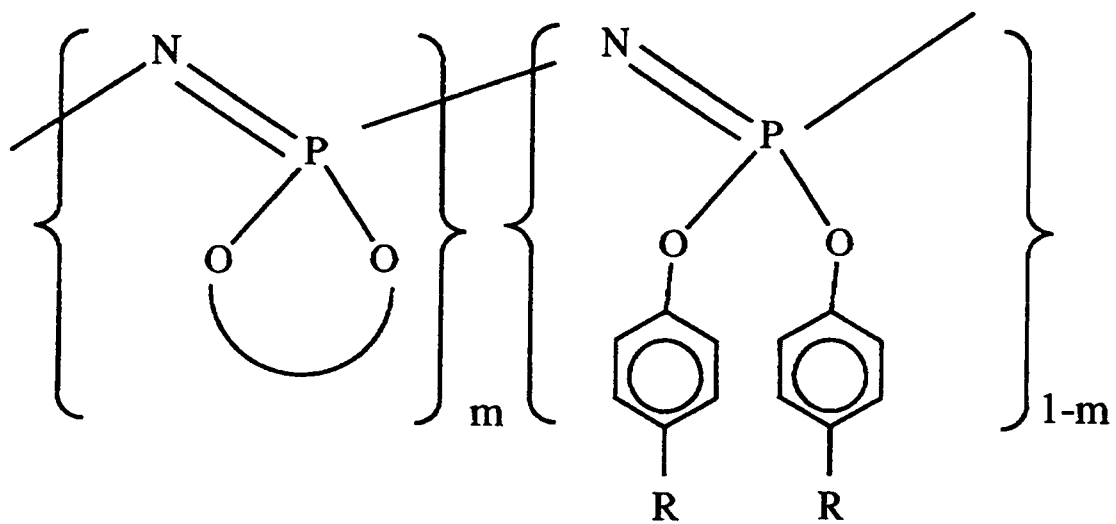


Figura 1 b

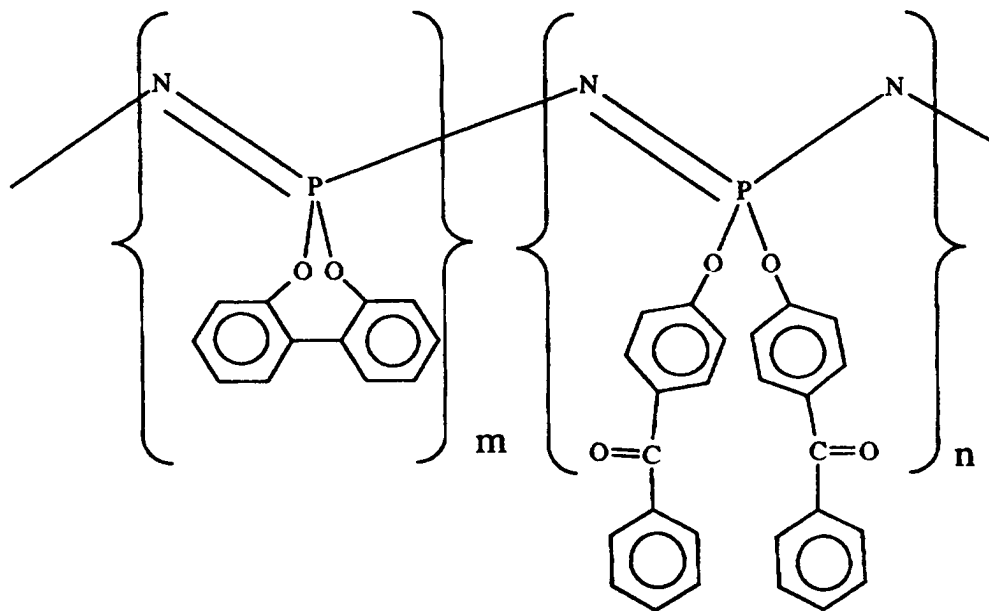


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 102 968
⑫ N.º solicitud: 9501076
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 25.05.95
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C08G 79/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US-4444972-A (ALLCOCK et al.) 24.04.1984	1-4
A	EP-259803-A (HERCULES INCORPORATED) 16.03.1988	1-4
A	EP-313863-A (HERCULES INCORPORATED) 03.05.1989	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
20.06.97

Examinador
P. Fernández Fernández

Página
1/1