

254147

P.-19080

II 1324 C/11328

Cas 63 JLE/PC

26 DIC. 1959



254147

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de HOUILFANTS DU BASSIN DU FOUD EN DU PAS-DE-CALAIS y OCEIANINE A L'ENERGIE RESERVEE, entidades francesas, establecidas la 1ª en 16 Place Saint-Antoine, Douai y la 2ª en 69, Rue de Varenne, Paris, ambas en Francia, por:

"UN PROCÉDÉ POUR LA POLYMERISATION DE MONOMÈRES"

Es sabido que, para realizar polimerizaciones del tipo aniónico, se utilizan principalmente catalizadores heterogéneos, consistentes, bien sea en emulsiones de metales alcalinos en el monómero (o los monómeros) o en un tercer disolvente neutro, o bien en soluciones de metales alcalinos en amoníaco líquido, convirtiéndose estas soluciones rápidamente en heterogéneas. En todo caso, es necesario manipular composiciones inflamables e incluso explosivas.

Se ha intentado ya utilizar, en lugar de los metales alcalinos, amidos de litio, sodio y potasio disueltos en amoníaco líquido, sin embargo, estas soluciones presentan incon-

254147

26



venientes análogos y, además, no aseguran más que una velocidad de polimerización insuficiente.

15 Se sabe igualmente, que, para las reacciones de enriquecimiento en deuterio, por cambio isotópico entre el amoníaco líquido y el hidrógeno, se puede activar la velocidad de reacción utilizando como catalizadores amidos de sodio y de potasio. Sin embargo, estos últimos no aseguran más que velocidades de reacciones de cambio bastante débiles. Por otra parte, el amido de sodio no es soluble en el amoníaco líquido más que parcial-
20 mente.

Se ha hecho el descubrimiento sorprendente de que, en los
25 los tipos de reacción los amidos de cesio y de rubidio permitirían evitar todos estos inconvenientes, y constituyen en solución en amoníaco líquido, catalizadores activos y sin peligro - tanto para polimerizaciones aniónicas, tales como la preparación de poli éros de estireno, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isopreno, butadieno, óxido de etileno, óxido de propileno, etc., como para reacciones de enriquecimiento en
30 deuterio.

35 Estos catalizadores presentan además toda una serie de ventajas que los distinguen de una manera excepcionalmente favorable de los amidos de litio, sodio y potasio ya citados, con relación a los cuales no se diferencian sin embargo, de manera notable en cuanto a su naturaleza.

40 Entre estas ventajas notables, puede citarse su mayor solubilidad en amoníaco líquido para dar medios reaccionales homogéneos a una concentración elevada, así como con relación a los metales alcalinos, con carácter inofensivo, el hecho de que permitan trabajar a temperatura más baja, el hecho de que reducen las reacciones de transferencia en provecho de las reacciones de propagación, y el hecho de que pueden recuperarse por simple cambio de iones y permiten por tanto la constitución de ciclos

254147



45 continentes. Así pues, para realizar las reacciones de la ca-
 teoría antes citada a una temperatura del orden de -70 a $+70^{\circ}$
 C., bajo la presión propia del amoníaco líquido a la temperatu-
 ra elegida y bajo una concentración de 0,05 a 10 % del peso, y de
 preferencia de 0,1 a 3 % en peso con relación al amoníaco. La -
 proporción del monómero con relación al amoníaco líquido puede
 50 variar de 1:10 a 10:1 en peso.

Por otra parte, según se ha indicado arriba, además de -
 para las reacciones de polimerización precipitadas, estos nue-
 vos catalizadores son convenientes para la utilización en las
 reacciones de cambio isotópico hidrógeno-deuterio, tales como -
 55 las que intervienen en la preparación del agua pesada. En efec-
 to, presentan por sí mismo una actividad mayor que los amidos
 de sodio y potasio para favorecer en esta reacción la fijación
 del deuterio sobre el amoníaco en el lugar del hidrógeno y, re-
 tiendo en cuenta su solubilidad más elevada en el amoníaco, que
 60 se considerase que dan origen a medios reaccionales de activi-
 dad mayor, lo que permite emplear para estas reacciones, insta-
 laciones más sencillas y más reducidas, en las que se aseguran
 velocidades de cambio más elevadas. Por otra parte, permiten -
 reacciones a temperaturas más bajas, a las cuales el tipo de in-
 65 tercambio es también mayor.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención de su apli-
 cación a las reacciones de polimerización:

Ejemplo 1:

70 se introducen 1 parte de metacrilato de estilo en 3 par-
 tes de amoníaco líquido que contiene 0,5 % en peso de amido
 de sodio. La temperatura inicial de la masa reaccional es de
 -70° C. Se conduce la reacción hasta ebullición del amoníaco, -
 lo que corresponde a una conversión de 35 % del monómero.

La conversión, cuya conversión es nula si se recaptara

254147



75 el estudio de sustitución por el amoníaco de litio o el amoníaco de cesio. Con el amoníaco de cesio, no se obtienen más que indicios de polímero.

EJEMPLO 2:

30 Se introduce 1 parte de estireno en 3 partes de amoníaco líquido que contiene 1 % en peso de amoníaco de cesio. La temperatura es de -34° C. Al cabo de 3 horas de reacción, la conversión en poliestireno es de 50 %.

Por comparación, esta conversión no es más que de 7 % con el amoníaco de potasio.

85 EJEMPLO 3:

Se introduce 1 parte de butadieno en 10 partes de amoníaco líquido que contiene 0,1 % en peso de amoníaco de cesio. La temperatura es de -50° C. Al cabo de 4 horas de reacción se nota una conversión de 30 % en caucho.

90 EJEMPLO 4:

Se introduce 1 parte de óxido de propileno en 0,1 parte de amoníaco que contiene 5 % de amoníaco de rubidio, en un autoclave a 120° C. Al cabo de 4 horas se recoge un polímero sólido de polioxi-propileno.

95 El ejemplo siguiente ilustra la aplicación del procedimiento, de acuerdo con la invención de las reacciones de cambio.

EJEMPLO 5:

100 A título de ejemplo de utilización de los amoníacos de rubidio y de cesio, como catalizadores en la reacción de cambio isotópico entre el amoníaco líquido y el nitrógeno, se darán a continuación resultados de ensayos que permiten comparar la actividad catalítica de estos amoníacos con la del amoníaco de potasio.

105 La instalación de contacto gas-líquido utilizada en este ejemplo es un reactor cilíndrico de 40 cm. de diámetro provisto

254147



en su base de una placa porosa cuyos poros tienen un diámetro medio de 50 micrones. El hidrógeno, bajo una presión de 375 mm. Hg., se deja entrar por rebajo de la placa porosa y se disuelve por difusión, en forma de burbujas finas, en el amoniaco líquido que está encima de ella. La concentración en amidos del amoniaco líquido es nula, en cada caso, igual a 0,18 moléculas-gramo por litro, la temperatura es de -50° C.; el gasto de hidrógeno es de 4,5 m.3/hora, referido a las condiciones normales de presión y temperatura (0° C.; 760 mm. de mercurio).

Como los contenidos en deuterio del hidrógeno que entra en el reactor, del hidrógeno que sale del mismo y del amoniaco líquido, se conocen en todo momento, por análisis isotópico, es fácil determinar la eficiencia de intercambio, E, obtenida en cada uno de los ensayos. Esta eficiencia según se sabe, se define por:

$$E = \frac{C - C_0}{C_\infty - C_0}$$

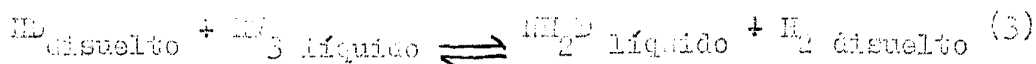
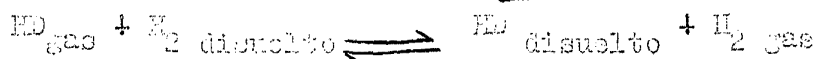
siendo C el contenido isotópico del hidrógeno que sale del reactor C₀ el contenido isotópico del hidrógeno que entra en el reactor, y C_∞, el contenido isotópico que tendría el hidrógeno si la reacción equilibrada (1) que se indica a continuación, se hubiera completado, pudiendo descomponerse la reacción (1) en dos reacciones (2) y (3) de orden, 1, es decir, que la concentración C de uno cualquiera de los contribuyentes de uno de los sistemas tiene hacia una concentración límite C_∞ según una ley de la forma

$$| C_\infty - C | = e^{-kt}$$

siendo t el tiempo y k la constante de velocidad de la reacción. La reacción global (1) es pues igualmente de orden 1:



254147



Los valores de la eficacia de burbujas observados han sido los siguientes:

	E
Amiduro de potasio	4,5 %
Amiduro de rubidio	24 %
Amiduro de cesio	22 %

Los valores brutos anteriores parecerían indicar que los amiduros de rubidio y cesio son aproximadamente 5 veces más activos que el amiduro de potasio.

En realidad, según lo que se ha expuesto anteriormente, es evidente que, en las condiciones operativas empleadas aquí, la velocidad de la reacción global observada es intermedia entre las velocidades de las reacciones (2) y (3), contribuyendo los fenómenos de difusión, idénticos para los tres ensayos, a limitar la velocidad global. De aquí resulta que la relación entre la actividad química de los amiduros de rubidio y cesio por una parte, y de potasio por otra, es ciertamente superior al valor 5 obtenido experimentalmente.

Este aumento considerable de actividad permite, por el empleo de los amiduros de cesio y de rubidio, solos o mezclados entre sí o con el amiduro de potasio, obtener un beneficio notable en la aplicación de cualquier procedimiento de enriquecimiento basado en el intercambio isotópico entre el amoníaco líquido y el hidrógeno.

Ejemplo 6:

Las condiciones, con relación al ejemplo 5, son las siguientes:

- presión 500 kg./cm.²
- temperatura -65° C.

- concentración en amido 0,66 moles/litro.
- gasto 4,5 m³/h.

Se obtienen las actividades siguientes:

	<u>EF</u>
Amiduro de K	1,3
" " Rb	17
" " Cs	13

Esto demuestra que, operando a una temperatura un poco inferior, pero a presión ligeramente superior, disminuye mucho la eficacia del NH₂K, mientras que la del NH₂Cs y el NH₂Rb que es prácticamente inalterada, a pesar de una concentración mucho menor en amido. La actividad, pues, es en este caso 10 veces mayor.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 13 de Diciembre de 1.953, bajo el número PV 781583, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Mejoras introducidas en la preparación de nuevos catalizadores del tipo de amido de metal alcalino utilizables para reacciones de polimerización del tipo aniónico y de permutación isotópica, caracterizadas porque el metal alcalino está elegido entre el cesio, el rubidio, sus mezclas mutuas y sus mezclas de por lo menos dos con el potasio.

2º.- Mejoras según el punto 1º, caracterizadas porque el amido está en solución en amoníaco líquido.

3º.- Mejoras según los puntos 1º y 2º, caracterizadas por que la concentración del amido con relación al amoníaco líquido

254147



do es de 0,05 a 10% en peso de profenancia de 0,1 a 3% en peso.

4^a.- Un procedimiento para la polimerización de monómeros elegidos entre el estireno, el metacrilato de metilo, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el isopreno, el butadieno, el óxido de etileno, el óxido de propileno y sus mezclas, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción de polimerización en presencia de un catalizador según los puntos 1^a a 3^a.

5^a.- Un procedimiento según el punto 4^a, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción entre -70 y + 70^a C.

6^a.- Un procedimiento para la preparación de un hidrógeno enriquecido en deuterio del tipo que implica un cambio isotópico hidrógeno/deuterio entre el hidrógeno y el amoníaco, caracterizado porque se conduce la reacción de permutación en presencia de un catalizador según los puntos 1^a a 3^a.

7^a.- Un procedimiento según el punto 6^a, caracterizado porque se conduce la reacción de permutación entre -70 y + 70^a C.

8^a.- Un procedimiento para la polimerización de monómeros.

tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 DIC. 1959

Pa. i.

Alberto de Elzaburu
por Poder