



321448

321448

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIMEROS DE LACTAMAS".

Memoria descriptiva

5 En la polimerización aniónica de lactamas, la lactama, según métodos conocidos, recibe la adición de un catalizador alcalino y, eventualmente, de un iniciador de la cadena. Luego, se inicia la polimerización a una temperatura determinada, que depende de los monómeros de partida, y transcurre hasta lograrse un grado de transformación determinado, al cual se amortigua la reacción. En general, se polimerizan según el mismo principio, en fase homogénea o en dispersión, también beta-lactamas. Se trabaja entonces de ordinario con adición de disolventes en los cuales se disuelve la lactama y que hinchan o disuelven el polímero que se produce. Con esta forma de trabajo es a menudo difícil, sin embargo, controlar la polimerización que se inicia con desarrollo de calor. Apenas es posible influir sobre la distribución del peso molecular.

10



321448

15 Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse polímeros de beta-lactamas con distribución regulada del peso molecular si se incorpora lentamente a gotas una beta-lactama sin sustituir en el nitrógeno en la solución o dispersión de un catalizador alcalino.

20 A este respecto resultó sorprendente que pueda influirse muy ampliamente a voluntad sobre el grado de polimerización y sobre la distribución de los pesos moleculares si no se reúne, en la polimerización, toda la cantidad de monómero desde el comienzo en relación proporcional con el catalizador, sino que el monómero es añadido a gotas lentamente, por ejemplo, en la medida en que se consume, a una solución o dispersión del catalizador básico. Esta forma de proceder ofrece las siguientes ventajas frente a los conocidos métodos para la polimerización de beta-lactamas:

- 25 1) Pueden conseguirse grados de polimerización considerablemente superiores a los de los procedimientos conocidos.
- 2) La distribución de los pesos moleculares puede ser influenciada a voluntad dentro de límites muy amplios.
- 30 3) La evacuación del calor en la polimerización, incluso tratándose de mezclas iniciales grandes de beta-lactamas que se polimerizan rápidamente, no ofrece ninguna dificultad, ya que la velocidad de la incorporación a gotas puede regularse como se quiera.
- 35 4) Como, según el procedimiento de acuerdo con el invento, la lactama y el catalizador se incorporan en cada caso, incluso en la polimerización en fase dispersa, por separado en los recipientes de reacción, no se necesitan dispositivos mezcladores de ninguna clase en la incorporación dosificada, dispositivos que, especialmente en el caso de beta-lactamas de rápida polimerización, se cubren fácilmente de depósitos de polímero y, por consiguiente, deben limpiarse a fondo a cada interrupción del tradicional procedimiento de polimerización.
- 40

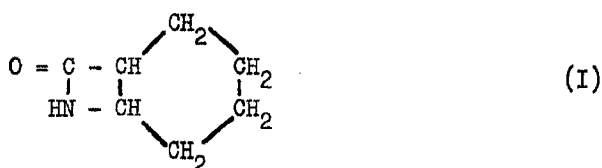
45 Según el procedimiento de acuerdo con el invento se pueden polimerizar todas las beta-lactamas sin sustituir en el nitrógeno, que en posición alfa y beta respecto al grupo carbonilo lleven hasta 4 sustituyentes, los cuales, en conjunto, no contengan más de 12 átomos de carbono unidos alifáticamente o un resto aromático y no más de 9 átomos de carbono unidos alifáticamente, pudiendo los sustituyentes también, por pares, constituir componentes del anillo.



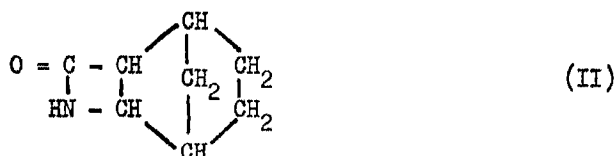
321448

50 Son apropiadas, por ejemplo, azetidionona, 4-metil-azetidionona, 4-isopropil-azetidionona, 4-vinil-azetidionona, 4-fenil-azetidionona, 4-metil-4-fenoximetil-azetidionona, 4-clorofenil-azetidionona, 3,3-dimetil-azetidionona, 3,4-dimetil-azetidionona, 4,4-dimetil-azetidionona, 4-metil-4-neopentil-azetidionona, 3,3,4,4-tetrametil-azetidionona, 4-(4'-isopropil-ciclohexil)-azetidionona o lactamas policíclicas de la constitución

55



60



65



70 La polimerización se lleva a cabo según el mecanismo aniónico. De la manera usual, es catalizada por la adición de compuestos alcalinos que, en la mezcla de polimerización, producen aniones de lactama. Son apropiados, por ejemplo, los compuestos alcalinos de beta-lactamas, pirrolidon-potasio, epsilon-caprolactama-sodio, fenilsodio, hidruro de litio y otros catalizadores, usuales en la polimerización aniónica de las lactamas.

75 Como iniciadores de la cadena pueden emplearse de la manera conocida compuestos N-acílicos o N-sulfónicos de lactamas. Incluso el iniciador de la cadena puede generarse en la mezcla de polimerización por la adición de reactivos acilantes o sulfonantes.



321448

La temperatura de la polimerización está situada en la polimerización aniónica en general entre -15 y $+120^{\circ}$ C.

80 El grado de polimerización y la distribución de los pesos moleculares pueden ser modificados por el procedimiento de acuerdo con el invento mucho más fuertemente que por los procedimientos conocidos. Por ejemplo, se puede obtener una distribución diferente de los pesos moleculares introduciendo una vez en el recipiente de reacción una acil-lactama, activa
85 como iniciador de la cadena, conjuntamente con la solución del catalizador, y añadiendo otra vez la acil-lactama a gotas conjuntamente con los monómeros. Según el método últimamente citado pueden obtenerse productos con distribución especialmente amplia del peso molecular.

90 Si, al mismo tiempo que con las lactamas, se realiza la incorporación a gotas de los iniciadores de la cadena y una cantidad dosificada de interruptores de la cadena (agua, por ejemplo), se obtienen a su vez productos con distribución menos amplia de los pesos moleculares. También pueden modificarse las propiedades del polímero que se produce mediante variación de la velocidad del goteo y de la cantidad del catalizador. Es
95 ventajoso entonces impedir, por regulación de la velocidad del goteo, un enriquecimiento del monómero en el recipiente de la reacción.

El procedimiento de polimerización de acuerdo con el invento puede llevarse a cabo en disolventes orgánicos indiferentes. Sin embargo, han demostrado ser muy ventajosos disolventes que sean capaces de hinchar o
100 disolver el polímero que se produce, por ejemplo, sulfóxido de dimetilo, tetrametilsulfona, tris-dimetil-amida del ácido fosfórico, dimetilformamida, o metilpirrolidona. En estos disolventes se consiguen los grados de polimerización más elevados.

105 Como la mezcla de reacción, hacia el final de la adición a gotas, se vuelve cada vez más viscosa y, finalmente, puede solidificarse a modo de gel, una acción de mezcla uniforme de la masa de polimerización exige un gasto considerable de energía para poder distribuir uniformemente en la carga los monómeros añadidos a gotas. Con el fin de evitar ésta y otras dificultades en la polimerización, la solución del catalizador
110 es ventajosamente emulsionada en un disolvente con el que no sea miscible. Pueden emplearse, por ejemplo, para la fase exterior aquellos disolventes que no son prácticamente miscibles o sólo son miscibles de un modo incompleto con la lactama y con el disolvente de la solución del



1966

321448

115 catalizador. Como entre las gotitas de una emulsión existe un equilibrio
dinámico, la lactama incorporada a gotas en forma dispersa recorre gra-
dualmente toda la fase interior y, así, finalmente, es también polime-
rizada por completo. Como, sin embargo, este proceso de distribución,
en especial en el caso de beta-lactamas que se polimerizan rápidamente,
120 transcurre demasiado lentamente en ciertos casos, las gotitas en las
cuales tiene lugar la polimerización pueden empobrecerse en monómeros,
de modo que entonces - de acuerdo con la velocidad de la agitación y el
tamaño de las gotitas - pueden obtenerse productos muy diferentes. Final-
mente, después de obtenido un cierto grado de conversión, el intercambio
de materiales en las gotitas de una emulsión en polimerización puede cesar
125 totalmente (Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, 4ª edición, vol 14/1,
pág. 409).

130 Por consiguiente, resulta especialmente ventajoso emplear como fase
exterior aquellos disolventes que sólo son incompletamente miscibles con
la solución de catalizador, pero que son completamente miscibles con las
lactamas o mezclas de lactamas a polimerizar.

La lactama añadida a gotas se difunde en este caso en forma de dis-
persión molecular a través de la fase exterior en las gotitas de la solu-
ción de catalizador, de modo que el equilibrio de la solución se ajusta
muy rápidamente.

135 Como disolventes de la solución del catalizador que, ordinariamente,
forma la fase interior, son apropiados en especial el sulfóxido de dime-
tilo y la tetrametilensulfona. Estos son incompletamente miscibles con to-
dos los disolventes reivindicados de la fase exterior. Si, como fase ex-
terior, se emplean hidrocarburos alifáticos, también pueden utilizarse
140 la dimetilformamida y la metilpirrolidona para la solución del catalizador.

Como disolventes de la fase exterior que no son miscibles ni con las
beta-lactamas abajo mencionadas ni con el disolvente de la solución del
catalizador, son apropiados los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos
con 5 a 24 átomos de carbono.

145 Como disolventes de la fase exterior que son completamente misci-
bles con la mayoría de las beta-lactamas o sus mezclas, pero que sólo
son limitadamente miscibles con los disolventes de la solución del cata-
lizador, son apropiados, por ejemplo,



321448

- 150 1) éteres alifáticos con 1-3 átomos de oxígeno de éter y 4-24 átomos de carbono en la molécula;
- 2) éteres aralifáticos con 1-3 átomos de oxígeno de éter, 6-24 átomos de carbono unidos alifáticamente así como 1-3 anillos fenílicos en la molécula;
- 155 3) hidrocarburos aralifáticos con 1 - 3 anillos fenilo y 3 - 24 átomos de carbono unidos alifáticamente en la molécula.

También pueden emplearse mezclas de los mencionados disolventes.

160 Con el fin de obtener una emulsión lo más fina posible, especialmente ventajosa para la polimerización, se añaden a las mezclas de polimerización ventajosamente agentes auxiliares de emulsificación, tales como emulgentes, coloides protectores o espesantes.

El procedimiento de acuerdo con el invento se explicará con más detalle a base de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

165 A una dispersión de 2,4 g de pirrolidona-potasio en 1500 ml de sulfóxido de dimetilo se añade a gotas a 20° C. en el espacio de 1 hora, con intensa agitación, una solución de 100 g de 4-metil-azetidina y 36 mg de oxalilpirrolidona en 200 ml de sulfóxido de dimetilo. La mezcla de la reacción se vuelve cada vez más viscosa y finalmente se solidifica a modo de gel. Después de otra hora, la mezcla se tritura con agua, se filtra

170 con succión y se seca. Se obtienen 95 g de un polímero de viscosidad relativa 46,0, medida en una solución de 1 g de sustancia en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20° C. Se obtienen productos similares si, como disolvente, se emplea tris-dimetilamida de ácido fosfórico.

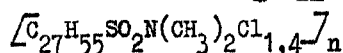
175 Si, en condiciones por lo demás iguales de polimerización, ésta se realiza reuniendo todos los componentes de la reacción en el espacio de un minuto, se obtiene un producto con la viscosidad relativa de 13,5.

Ejemplo 2

180 Una solución de 3 g de pirrolidona-potasio en 600 ml de sulfóxido de dimetilo, a la que como agente solubilizante se han añadido 6 ml de 4,4-dimetilazetidina, se emulsiona en 900 ml de bencina pesada de la gama de ebullición 160-180° C., que contiene 0,5% de una etilen-propilendimetilsulfamida de la composición



321448



y 0,05% de poliisobutileno.

185 En esta emulsión se añade a gotas lentamente en el espacio de 2 ho-
ras una solución de 0,15 g de oxalilpirrolidona en 300 g de 3,4-dimetilaze-
tidinona. Después de terminada la adición a gotas, se agita todavía du-
rante 4 horas. El polímero en perlas, de grano fino, bien filtrable por
190 succión, se purifica de los disolventes adheridos por ebullición con
agua. El producto (297 g) posee una viscosidad relativa de 12,8 medida en
una solución de 1 g. de sustancia en 100 ml de ácido sulfúrico concen-
trado a 20° C.

Si en lugar de sulfóxido de dimetilo se emplea dimetilformamida, se
obtiene un producto de viscosidad relativa 11,8.

195 Si en condiciones por lo demás iguales, se realiza la polimerización
reuniendo todos los componentes de la reacción dentro del período de 1
minuto, el producto de reacción obtenido posee una viscosidad relativa
de 7,5.

Ejemplo 3

200 Una solución de 3 g de pirrolidona-potasio en 600 ml de sulfóxido
de dimetilo a la que se añadieron como agente solubilizante 6 ml de
4,4-dimetil-azetidina, se emulsiona en 600 ml de éter isopropílico
que contiene 0,5% de un emulgente, del tipo que se describió en el
Ejemplo 2. En esta emulsión se incorpora a gotas a 20° C. una solu-
205 ción de 300 g de 4-metil-azetidina y 0,15 g de oxalilpirrolidona en
300 ml de éter isopropílico en el espacio de una hora, con vigorosa
agitación. Se obtienen, después de lavar y secar el producto de reac-
ción de grano fino, 288 g de polímero de una viscosidad relativa de
23,6, medida en una solución de 1 g de sustancia en 100 ml de ácido
210 sulfúrico concentrado a 20°C.

Si todos los componentes de la reacción se reúnen, en condicio-
nes por lo demás iguales, en el espacio de 1 minuto, entonces la tem-
peratura de la reacción, a pesar de un intenso enfriamiento, no puede
mantenerse por debajo de 50° C. El polímero así obtenido posee una
215 viscosidad relativa de 5,5. Si de todos los componentes de la reacción
se emplea sólo 1/3 de las cantidades indicadas en este ejemplo y se



321448

reúnen los mismos en el espacio de 1 minuto, entonces la temperatura de la reacción puede mantenerse por debajo de 30° C. y se obtiene un polímero de una viscosidad relativa de 7,5.

220 Ejemplo 4

Una solución de 2 g de pirrolidona-potasio en 400 ml de sulfóxido de dimetilo, a la que como agente solubilizante se habían añadido 4 ml de 4,4-dimetilazetidina, se emulsiona en 400 ml de éter isopropílico que contiene 0,5% de un emulgente de la clase mencionada en el Ejemplo 2.

225 En esta emulsión se incorpora a gotas a 20° C. una solución de 200 g de 4-metil-azetidina, 0,1 g de oxalilpirrolidona y 0,3 g de agua en 200 ml de éter isopropílico en el plazo de 1 hora, con vigorosa agitación. Después de otra hora, se filtra con succión el producto de gran fino, se hierve con agua y se seca. Se obtienen 180 g de polímero con una viscosidad relativa de 10,5, medida en la solución de 1 g de sustancia en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20°C. Este producto, lo mismo que el polímero de viscosidad relativa 23,6 del Ejemplo 3, desde solución en ácido fórmico, puede colarse para formar películas. Ambos productos se diferencian, sin embargo, claramente en la tendencia a la coagulación de la solución y en la estirabilidad de las películas.

230 Ejemplo 5

Una solución de 0,5 g de pirrolidona-potasio y 15 mg de oxalilpirrolidona en 100 ml de tetrametilensulfona se emulsiona en 150 ml de i-dodecilo benceno, que contiene 0,5% del emulgente empleado en el Ejemplo 2. En esta emulsión se añade a gotas a 30°C. en el espacio de 1 hora una mezcla de 50 g de 4-vinil-azetidina y 50 ml de i-dodecilo benceno. Después de otra hora, se filtra con succión, se lava con acetona, se tritura con agua y se filtra con succión. Se obtienen 48 g de polímero. Una solución de 1 g del producto en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado posee una viscosidad relativa de 22,3.

240 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 7 de Enero de 1.965 bajo el número F 44 889 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

321448



REIVINDICACIONES

- 250 1). Procedimiento para la fabricación de polímeros de beta-lactamas con distribución regulada de los pesos moleculares, caracterizado porque una beta-lactama sin sustituir en el nitrógeno se incorpora a gotas lentamente en la solución o dispersión de un catalizador alcalino.
- 255 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la solución o dispersión del catalizador se emulsiona en otro disolvente con el cual sólo es limitadamente miscible.
- 3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado porque la solución o dispersión del catalizador se emulsiona en otro disolvente que es miscible con ella sólo en medida limitada, pero que es ilimitadamente miscible con las beta-lactamas a polimerizar.
- 260 4). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque como disolvente para la solución del catalizador se emplea sulfóxido de dimetilo o tetrametilensulfona.
- 265 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque como disolvente para la solución del catalizador se emplea dimetilformamida o N-metilpirrolidona.
- 6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado porque para la solución del catalizador se emplean mezclas de al menos dos de los disolventes mencionados en las reivindicaciones 4) y 5).
- 270 7). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado porque la solución o dispersión del catalizador básico se emulsiona en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen en la molécula 5 a 25 átomos de carbono.
- 8). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado porque la solución o dispersión del catalizador básico se emulsiona en éteres alifáticos o aralifáticos que contienen en la molécula 1 a 3 átomos de oxígeno de éter, 4-24 átomos de carbono unidos alifáticamente y a lo sumo 3 anillos fenílicos.
- 275 9). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado porque la solución o dispersión del catalizador se emulsiona en hidrocarburos aralifáticos que contienen en la molécula 1-3 anillos fenílicos y 3-24 átomos de carbono unidos alifáticamente, por anillo fenílico.
- 280



321448

285 10). Procedimiento según las reivindicaciones 2) y 3), caracterizado porque la solución o dispersión del catalizador se emulsiona en mezclas de al menos dos de los disolventes mencionados en las reivindicaciones 7) a 9).

11). "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIMEROS DE LACTAMAS".

Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 4 de Enero de 1.966