



321449

321449

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 PREPARACION DE COPOLIMEROS DE BETA-LACTAMAS".

Memoria descriptiva

En la polimerización aniónica de lactamas de lactama, según los procedimientos conocidos, recibe la adición de un catalizador alcalino y, eventualmente, de un iniciador que favorezca la formación de cadenas. A continuación, a una temperatura determinada, que depende de los monómeros de

321449



partida, se inició la polimerización que transcurre hasta que se ha alcanzado un grado de transformación determinado, en el cual se amortigua la reacción. En general, se polimerizan también beta-lactamas según el mismo principio en fase homogénea o en dispersión. A este respecto, se trabaja de ordinario con adición de disolventes en los cuales se disuelve la lactama y que hinchan o disuelven el polímero resultante. Sin embargo, con ésta forma de trabajo es a menudo difícil dominar la polimerización que se inicia con desprendimiento de calor. Apenas resulta posible influir sobre la distribución de los pesos moleculares. El ensayo para preparar de este modo copolímeros de lactamas con velocidad de polimerización muy diferente, conduce a que el monómero que se polimeriza más rápidamente se polimerice de por sí de modo que, en el caso más favorable, se obtiene un producto polímero no homogéneo con secuencias muy largas.

La preparación de copolímeros con distribución estadística de las unidades monómeras diferentes en cada molécula individual, es, por tanto, sólo posible por los procedimientos conocidos si las lactamas monómeras empleadas se polimerizan en condiciones iguales con igual velocidad.

Se ha descubierto ahora que pueden evitarse los inconvenientes mencionados y que pueden prepararse en cada caso copolímeros de beta-lactamas con distribución estadística de las unidades monómeras en las moléculas lineales si, por lo menos, dos beta-lactamas que en el átomo de nitrógeno llevan un átomo de hidrógeno se añaden sea al mismo tiempo individualmente, -

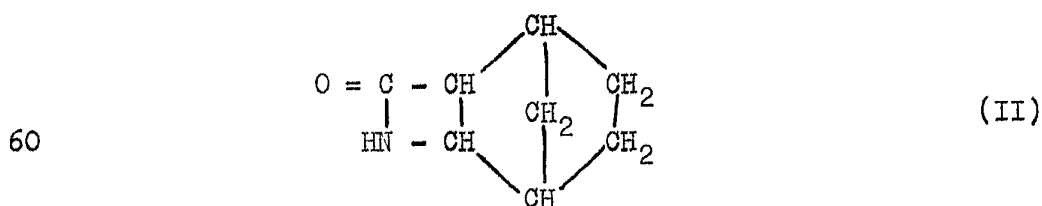
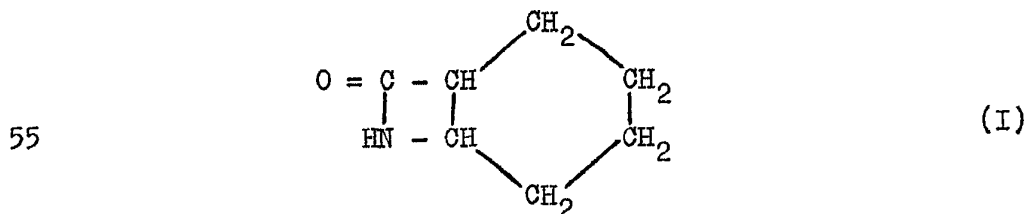
321449



35 sea en mezcla, lentamente, a la solución o dispersión de un catalizador básico en un disolvente indiferente. De este modo se obtienen también copolímeros con distribución estadística de los monómeros aún cuando los monómeros empleados posean velocidades de polimerización en sí muy diferentes.

40 Según el procedimiento de acuerdo con el invento, pueden copolimerizarse todas las beta-lactamas sin sustituir en el nitrógeno, que en la posición alfa o en la posición beta respecto al grupo carbonilo lleven hasta 4 sustituyentes que, - juntos, 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 también los sustituyentes
45 formar por pares componentes de un anillo.

Son apropiadas, por ejemplo, la 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

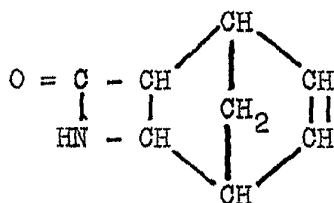


321449



1966

65



(III)

También puede utilizarse el procedimiento de acuerdo con el invento con mezclas de beta-lactamas con hasta 50% de lactamas superiores, como, por ejemplo, alfa-pirrolidona.

70

La polimerización se lleva a cabo según el mecanismo aniónico. Es catalizada en la forma usual por la adición de compuestos alcalinos que producen aniones de lactama en la mezcla inicial destinada a ser polimerizada. Son apropiados, por ejemplo, los compuestos alcalinos de beta-lactamas, pirrolidona-potasio, épsilon-caprolactama-sodio, fenil-sodio, hidruro de litio y otros catalizadores habituales en la polimerización aniónica de lactamas.

75

Como iniciadores de la cadena pueden emplearse de manera conocida compuestos N-acílicos o N-sulfonílicos de lactamas.

80

Incluso los iniciadores de la cadena pueden generarse por adición de reactivos acilantes o sulfonantes a la mezcla inicial destinada a ser polimerizada.

La temperatura de polimerización, en la polimerización aniónica, queda en general entre -15 y +120°C.

85

El grado de polimerización y la distribución de los pesos moleculares pueden modificarse, gracias al procedimiento del invento, de un modo mucho más señalado que en los procedimientos conocidos. Por ejemplo, se pueden obtener una distribución diferente de los pesos moleculares si, por una parte, se dispone una acil-lactama, activa como iniciador de la

90

321449

8



95 cadena, con la solución del catalizador y, por otra, se añade a gotas a los monómeros. Según el método citado en último lugar, pueden obtenerse productos con una distribución especialmente amplia de los pesos moleculares. Si al mismo tiempo que con las lactamas, se añade a gotas un iniciador de la cadena y una cantidad dosificada de interruptores de la cadena (por ejemplo, agua), entonces se obtienen de nuevo productos con una distribución menos amplia de los pesos moleculares. También regulando la velocidad de goteo y la cantidad -
100 del catalizador pueden modificarse las propiedades de los polímeros producidos. A este respecto, es especialmente ventajoso que la velocidad de goteo sea regulada de manera que, - en el recipiente de reacción, no se acumulen cantidades demasiado grandes de los monómeros.

105 El procedimiento de polimerización reivindicado puede realizarse en la mayoría de los disolventes orgánicos usuales. Sin embargo, han demostrado ser los más ventajosos los disolventes que están en situación de hinchar o de disolver el polímero producido, por ejemplo, sulfóxido de dimetilo, -
110 tetrametilen-sulfona, tris-dimetilamida de ácido fosfórico, - dimetil-formamida o metil-pirrolidona. En estos disolventes se obtienen los grados de polimerización máximos.

115 Como la mezcla de reacción, hacia el final de la adición a gotas, se vuelve cada vez más viscosa y, finalmente, puede solidificarse a manera de gel, una acción de mezcla uniforme de la masa de polimerización exige un gasto considerable de

321449



energía mecánica para poder distribuir el monómero incorpora
do a gotas, uniformemente, en la mezcla de reacción. Con el
fín de evitar en la polimerización estas y otras, dificultades,
120 des, ventajosamente, la solución de catalizador se emulsiona
en un disolvente con el cual no sea miscible. Como fase exte
rior se pueden emplear, por ejemplo, aquellos disolventes -
que no son prácticamente miscibles, o lo son sólo de un modo
incompleto, con la lactama y con el disolvente de la solución
125 de catalizador. Como entre las gotitas de una emulsión exis
te un equilibrio dinámico, la lactama añadida a gotas en for
ma dispersa atraviesa gradualmente toda la fase interior y,
así, se polimeriza finalmente también por completo. Sin em
bargo, como este proceso de distribución, en especial cuando
130 se trata de beta-lactamas que polimerizan rápidamente transcu
rre con demasiada lentitud en ciertos casos, las gotitas en
que está teniendo lugar la polimerización pueden empobrecerse
en monómero de manera que entonces -según la velocidad de agi
tación y el tamaño de las gotitas- pueden obtenerse productos
135 muy diferentes. Finalmente, después de alcanzado cierto grado
de transformación, el intercambio de materiales entre las go
titas de una emulsión en polimerización puede cesar en abso
luto (Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chemie, 4ª edición, -
volumen 14/1, página 409).

140 Es, por consiguiente, especialmente ventajoso emplear co
mo fase exterior aquellos disolventes que son incompletamente
miscibles con la solución del catalizador pero que lo son por
completo con las lactamas o mezclas de lactamas a polimerizar.

321449



145

La lactama añadida a gotas se difunde en este caso en dispersión molecular a través de la fase exterior en las gotitas de la solución de catalizador de manera que el equilibrio de la solución se ajusta muy rápidamente. De esta manera pueden conseguirse, por ejemplo, viscosidades especialmente altas.

150

Como disolventes de la solución de catalizador, que forma ordinariamente la fase interna, son apropiados en especial el sulfóxido de dimetilo y la tetra-metilen-sulfona. Estos disolventes son incompletamente miscibles con todos los disolventes reivindicados de la fase exterior. Si, como fase exterior, se emplean hidrocarburos alifáticos, también pueden emplearse para la solución del catalizador dimetil-formamida y metil-pirrolidona.

155

Como disolventes de la fase exterior que no son miscibles con las beta-lactamas que mencionamos luego ni con los disolventes de la solución del catalizador, son apropiados hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con 5 a 25 átomos de carbono.

160

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

165

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

170

321449



3) hidrocarburos aralifáticos con 1 a 3 anillos de fenilo y 3 a 24 átomos de carbono unidos alifáticamente en la molécula.

175

También pueden emplearse mezclas de los mencionados disolventes.

Para conseguir una emulsión lo más fina posible especialmente favorable para la polimerización, se añaden a las mezclas de polimerización auxiliares de la emulsión, como emulgentes, coloides protectores o espesantes.

180

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

Ejemplo 1

185

En una dispersión de 0,3 g de pirrolidona-potasio en 200 c.c. de tetrametilensulfona se añaden 0,02 g de oxalilpirrolidona y se incorpora lentamente a gotas entonces, en el espacio de 1 hora, a 30°C., una mezcla de 10 g de 4-fenilazetidionona, 30 g de 4,4-dimetil-azetidionona y 20 ml de tetrametilensulfona, manteniéndose constante la temperatura por agitación vigorosa con refrigeración. La mezcla de la reacción se vuelve cada vez más viscosa y, después de terminada la adición a gotas, se solidifica para formar un gel a modo de goma. Después de triturar este gel con agua se lava con agua y se seca a 100°C. Se obtienen 30 g de un copolímero con una viscosidad relativa de 10, medida en 1 g de sustancia disuelto en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20°C.

190

195

Ejemplo 2

Se incorpora a gotas una mezcla de 30 g de 4,4-dimetil-

321449



200 azetidina, 10 g de 4-metil-azetidina, 0,025 g de oxalilpi
rrolidona y 100 ml de sulfóxido de dimetilo, en el espacio de
1 hora, a 20°C., con agitación vigorosa, en la dispersión de
1 g de pirrolidona-potasio en 100 ml de sulfóxido de dimetilo.
Después de terminada la adición a gotas, se solidifica la mez
cla. Después de triturar con agua y secar se obtienen 35 g de
205 polímero de una viscosidad relativa de 13,0, medida en 1 g de
sustancia disuelto en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a
20°C. El producto forma con tris-dimetilamida de ácido fosfó-
rico una solución transparente que se seca para dar una pelí-
cula transparente. Un homopolímero de 4-metil-azetidina, por
el contrario, es insoluble en tris-dimetilamida de ácido fosfó
210 rico.

Como disolvente y en lugar de sulfóxido de dimetilo, pue
de emplearse también en la polimerización tris-dimetilamida -
de ácido fosfórico, obteniéndose el mismo resultado.

Ejemplo 3

215 Se incorpora a gotas una mezcla de 7,5 g de 4,4-dimetil-
azetidina, 7,5 g de 4-metil-4-propil-azetidina y 20 ml de
sulfóxido de dimetilo con adición de 0,03 g de oxalilpirroli-
dona en el espacio de 1 hora a 20°C. a una solución de 0,4 g
de pirrolidona-potasio y 1 ml de 4,4-dimetil-azetidina en -
220 130 ml de sulfóxido de dimetilo. La solución se vuelve cada -
vez más viscosa. Al cabo de 4 horas se incorpora en agua agitan
do, se filtra con succión y se seca. Se obtienen 10 g de un -
polímero con una viscosidad relativa de 4,5, medida en 1 g de
sustancia disuelto en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado -

321449



225 :a 20°C., que forma una solución transparente con metanol. Un homopolímero de 4,4-dimetil-azetidina, por el contrario, es insoluble en metanol.

230 Si en lugar de sulfóxido de dimetilo se emplea como disolvente N-metil-pirrolidona, se obtiene un polímero con una viscosidad relativa de 4,0.

Ejemplo 4

235 Una mezcla de 7,5 g de 4,4-dimetil-azetidina, 7,5 g de 4-metil-4-propil-azetidina, 5 g de la lactama insaturada de la fórmula III y 20 ml de sulfóxido de dimetilo, se incorpora a gotas en el espacio de 2 horas a una solución de 240 0,4 g de pirrolidona-potasio, 1 ml de 4,4-dimetil-azetidina y 0,03 g de oxalilpirrolidona en 180 ml de sulfóxido de dimetilo. Se obtienen 13 g de un copolímero de la viscosidad relativa de 7,5 medida en 1 g de sustancia disuelto en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20°C., que se disuelve en me-
245 tanol para dar una solución transparente. Por el contrario, si todos los componentes de la reacción son reunidos rápidamente, en el espacio de 1 minuto, se obtiene en metanol una solución muy turbia de polímero. Los homopolímeros de la 4,4-dimetil-azetidina y de la lactama de la fórmula III son in-
solubles en metanol.

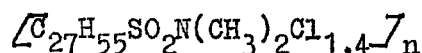
Ejemplo 5

250 Una mezcla de 150 g de 3,4-dimetil-azetidina y 150 g de 4,4-dimetil-azetidina y 0,15 g de oxalilpirrolidona se incorpora a gotas en el espacio de 2 horas a 20°C. en la emul-
sión vigorosamente agitada de una solución de 6 ml de 4,4-di-

321449



255 metil-azetidionona, 3 g de pirrolidona-potasio y 600 ml de sul-
fóxido de dimetilo en 900 ml de bencina pesada con una gama de
ebullición de 160 a 180°C., a la que, como auxiliar de la emul-
sión, se añadieron 5 g de polietilen-propilen-dimetilsulfamida
de la composición



260 y 0,5 g de poliisobutileno. El polímero granulado, después de
filtrar con succión, se liberta de los disolventes empleados
adheridos, por ebullición con agua y se seca a 100°C. Se ob-
tienen 270 g de copolímero con una viscosidad relativa de 11,5
medida en 1 g de sustancia disuelto en 100 ml de ácido sulfú-
rico concentrado a 20°C.

265 Si se emplea dimetilformamida en lugar del sulfóxido de
dimetilo como disolvente, se obtiene un polímero con una vis-
cosidad relativa de 10,2.

Ejemplo 6

270 Una mezcla de 90 g de 4,4-dimetil-azetidionona, 210 g de
4-metil-azetidionona, 0,15 g de oxalilpirrolidona, 0,2 ml de -
agua y 300 ml de éter isopropílico, se incorpora a gotas en -
el espacio de 1 hora, a 20°C., en una emulsión vigorosamente
agitada de una mezcla de 600 ml de sulfóxido de dimetilo, 12
ml de 4,4-dimetil-azetidionona, 6 g de pirrolidona-potasio, por
una parte, y 1,4 l de éter isopropílico, al que se habia añadi-
275 do 3,7 g de polietilen-propilen-dimetilsulfamida como auxiliar
de la emulsión, por otra. Después de hervir con agua el produc-
to de reacción granular, se obtienen 270 g de copolímero con -
una viscosidad relativa de 9,8 medida en 1 g de sustancia di-
suelto en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20°C. El ana-
280 lisis de la estructura por rayos X y el termo-análisis diferen

321449



cial muestran que el producto de reacción es un copolímero -
real, aunque ambos monómeros de beta-lactama se polimerizan
de por sí con velocidades muy diferentes. Si, por el contra-
rio, se reúnen todos los componentes de la reacción en el es-
285 pacio de 1 minuto, se obtienen un polímero no uniforme.

Ejemplo 7

Se incorpora a gotas una solución de 10 g de 4-metil-
azetidionona, 5 g de 4-fenoximetil-4-metil-azetidionona en 15
ml de dodecilbenceno, a 20°C., en el espacio de 1 hora, en la
290 emulsión de una solución de 0,4 g de pirrolidona-potasio, 1
ml de 4,4-dimetil-azetidionona y 50 ml de sulfóxido de dimeti-
lo en 75 ml de dodecilbenceno, a la que se habían añadido 0,6
g de un auxiliar de la emulsión como en el Ejemplo 6. Se obtie-
ne un copolímero en el que la rejilla cristalina del homopo-
295 límero de 4-metil-azetidionona no está ya presente.

Ejemplo 8

Se incorpora a gotas una mezcla de 15 g de 4-vinil-azeti-
dinona, 15 g de 4-metil-azetidionona y 30 ml de éter isopropí-
lico en el espacio de 45 minutos a 20°C. en la emulsión de -
300 una solución de 70 ml de sulfóxido de dimetilo, 0,6 ml de -
4,4-dimetil-azetidionona, 0,3 g de pirrolidona-potasio y 7 mg
de oxalilpirrolidona en 90 ml de éter isopropílico, a la que
se había añadido 0,5% del auxiliar de la emulsión empleado en
el ejemplo 7. Después de depurar de los disolventes adheridos,
305 se obtienen 25 g de un copolímero con una viscosidad relati-
va de 12,4 medida en 1 g de sustancia disuelto en 100 ml de
ácido sulfúrico concentrado a 20°C., con punto de fusión de
334°C. Los homopolímeros de ambos componentes individuales -
poseen puntos de fusión más altos. El copolímero se disuelve

321449



310 en ácido fórmico del 98% para dar una solución transparente.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 7 de Enero de 1.965 bajo el número F 44 890 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.

REIVINDICACIONES

- 1). Procedimiento para la preparación de copolímeros de beta-lactamas con distribución estadística de las unidades monómeras en la cadena, caracterizado porque al menos dos beta-lactamas, que en el átomo de nitrógeno llevan un átomo de hidrógeno, se añaden, sea al mismo tiempo, sea en mezcla, con lentitud, a la solución o dispersión de un catalizador básico en un disolvente indiferente.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la solución o dispersión del catalizador se emulsiona en otro disolvente con el cual es miscible sólo de manera limitada.
- 3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado porque la solución o dispersión del catalizador se emulsiona en otro disolvente que sólo es miscible limitadamente con ella, pero que es miscible sin limitación con las mezclas de beta-lactamas a polimerizar.
- 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque como disolvente para la solución del catalizador se emplea sulfóxido de dimetilo o tetrametilensulfona.

321449



- 340 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).
- 345 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.
- 350 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 a 24 átomos de carbono unidos alifáticamente y, -
- 355 a lo sumo, 3 anillos de fenilo.
- 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 a 3 anillos de fenilo y 3 a 24 átomos de
- 360 carbono unidos alifáticamente por anillo de fenilo.
- 10). Procedimiento según las reivindicaciones 2) y 3), - caracterizado porque la solución o la dispersión del ca-

321449



1966

365

talizador se emulsiona en mezclas de al menos dos de los disolventes mencionados en las reivindicaciones 7) a 9).

11). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS DE BETA-LACTAMAS".

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

Madrid, 4 de Enero de 1966