

321450

321450

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lu-
cius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frank-
furt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMERIZADOS DE BETA-
LACTAMAS".

Memoria descriptiva

En la polimerización aniónica de lactamas se adiciona
por procedimientos conocidos, la lactama con un catalizador
alcalino y eventualmente con un iniciador de cadena. A con-
tinuación, a una temperatura determinada, que depende de los
monómeros iniciales, empieza la polimerización y se desarro-
lla hasta cierto grado determinado, llegada al cual la reac-

321450



10 ción cesa. En general se polimerizan por el mismo principio -
también beta-lactamas en fase homogénea o en dispersión. Para
ello, se trabaja corrientemente con adición de disolventes en
los cuales se disuelve la lactama y que hinchan o disuelven -
el polimerizado que se forma. Con este procedimiento, sin em-
bargo, es a menudo difícil dominar la polimerización, que se
verifica con desarrollo de calor. Ante todo, es sólo difícil-
mente posible influir en la distribución del peso molecular.

15 Por los procedimientos conocidos, no es particularmente
posible obtener a voluntad, de varias beta-lactamas, sólo co-
polimerizados con distribución estadística de los monómeros o
sólo copolimerizados por bloques. Más bien, la naturaleza de
los copolimerizados que pudieron obtenerse hasta aquí fué de-
20 terminada sólo por las propiedades, y especialmente las veloci-
dades de polimerización de los monómeros iniciales. Así, de -
varios monómeros de velocidades de polimerización muy simila-
res, se formaban copolimerizados de distribución estadística
de las unidades de monómeros, mientras que con monómeros de -
25 velocidades de polimerización muy distintas el componente más
capaz de reacción se polimerizaba prevalentemente por sí só-
lo, por lo cual se obtenían copolímeros o mezclas de polímeros
heterogéneas siempre con abundante formación de bloques .

30 Ahora bien, se ha comprobado que pueden evitarse estos in-
convenientes y obtenerse, independientemente de las propieda-
des de los monómeros, copolímeros de beta-lactama con dis-
posición en forma de bloques de las unidades de los monómeros

321450 18



35

en la molécula de la cadena si se añaden cuando menos dos -
beta-lactamas, alternativa y sucesivamente, a la solución o
dispersión de un catalizador básico en un disolvente indife-
rente.

40

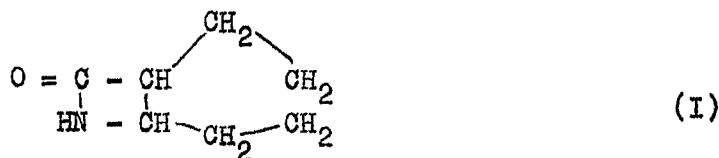
Según el procedimiento de la invención, pueden polimeri-
zarse todas las beta-lactamas que no lleven sustituyentes en
el nitrógeno y que lleven hasta cuatro sustituyentes en po-
sición alfa y beta con respecto al grupo carbonilo, sustituy-
entes que contienen juntos no más de doce átomos de carbo-
no enlazados alifáticamente o un resto aromático, y no más
de nueve átomos de carbono enlazados alifáticamente, pudien-
do los sustituyentes constituir también por pares los elemen-
tos de un anillo.

45

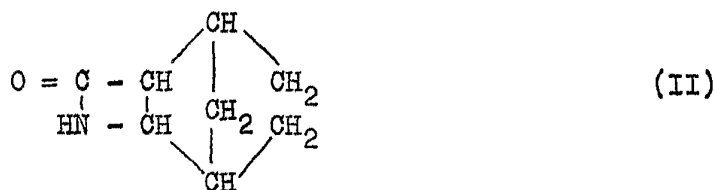
50

Son adecuadas, por ejemplo, la acetidinona, la 4-metil-
acetidinona, la 4-isopropil-acetidinona, la 4-vinil-acetidi-
nona, la 4-fenil-acetidinona, la 4-metil-4-fenoximetil-aceti-
dinona, la 4-clorofenil-acetidinona, la 3,3-dimetil-acetidi-
nona, la 3,4-dimetil-acetidinona, la 4,4-dimetil-acetidinona,
la 4-metil-4-neopentil-acetidinona, la 3,3,4,4-tetrametil-
acetidinona, la 4-(4'-isopropil-ciclohexil)-acetidinona o -
lactamas policíclicas de la constitución siguiente :

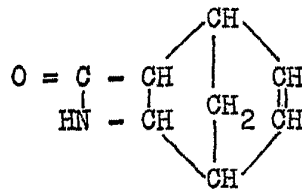
55



60



321450, 8 JUN 1954



(III)

65 También para la copolimerización de beta-lactamas con hasta un 50% de lactamas superiores, como por ejemplo alfa-pirrolidona, puede emplearse el procedimiento de la invención.

70 La polimerización es ejecutada por el mecanismo aniónico. La misma es catalizada de manera conocida mediante adición de compuestos de reacción alcalinas que producen aniones de lacta
 ma en la carga de polimerización. Son adecuados, por ejemplo, los compuestos alcalinos de beta-lactamas, de pirrolidona-pota
 sio, de epsilon-caprolactama-sodio, de fenil-sodio, de hidruro de litio y de otros catalizadores corrientes en la polimeriza
 75 ción aniónica de lactamas.

80 Como iniciadores de cadena pueden emplearse, como de cos-
 tumbre, compuestos de N-acilo o N-sulfonilo de lactamas, pudién
 dose también producir el iniciador de cadena mediante adición
 de reactivos acilantes o sulfonantes a la carga de polimeriza
 ción.

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

85 El grado de polimerización y la distribución de peso mole
 cular pueden ser modificados por el procedimiento de la inven
 ción con mucha más intensidad que por los procedimientos nono
 cidos. Se puede, por ejemplo, obtener una distinta distribución
 de los pesos moleculares cuando una vez se introduce una acil
 lactama activa como iniciador de cadena juntamente con la solu

321450



90 ción del catalizador en el recipiente de reacción, y cuando
otra vez se añade dicha acil-lactama a gotas con los monóme-
ros. Por este último método mencionado pueden obtenerse pro-
ductos de una distribución de peso molecular particularmente
amplia. Si al propio tiempo, se añade a gotas con las lactamas
un aniciador de cadena y una cantidad dosificada de interrup-
95 tor de cadena (Por ejemplo, agua), se obtienen productos de una
distribución de peso molecular menos amplia. También modificando
do la velocidad de goteo y la cantidad de catalizador, pueden
modificarse las propiedades de los polímeros formados. Es ven-
tajoso regular las velocidades de goteo de modo que en el reci-
100 piente de la reacción no se acumulen cantidades importantes -
del monómero cada vez añadido.

Por el procedimiento de la invención es posible, por ejem-
plo, producir copolimerizados en los cuales se alternen en la
relación que se quiera sectores cristalinos con sectores amor-
105 fos, o sectores reticulables con otros no reticulables.

El procedimiento de polimerización según la invención -
puede ser ejecutado en disolventes orgánicos indiferentes. -
Sin embargo, resultan más ventajosos los disolventes suscepti-
bles de hinchar o disolver el polímero que se forma, por ejem-
110 plo sulfóxido de dimetilo, tetrametilensulfona, tris-dimetila-
mida de ácido fosfórico, dimetilformamida o metilpirrolidona.
En estos disolventes se obtienen los más altos grados de poli-
merización.

Como la mezcla de reacción se hace cada vez más viscosa
115 hacia el final del goteo y puede por fin solidificarse en for

321450

8.

ma de gel, una uniforme mezcla de la masa de polimerización -
requiere considerables medios mecánicos para distribuir uni-
formemente en la carga los monómeros añadidos a gotas. Para -
evitar en la polimerización ésta y otras dificultades, se
120 emulsiona convenientemente la solución de catalizador en un -
disolvente con el cual no es miscible. Como fase exterior pue-
den emplearse, por ejemplo, los disolventes que no son prácti-
camente miscibles, o sólo son miscibles incompletamente, con
lactama y con el disolvente de la solución de catalizador. Co-
125 mo entre las gotitas de una emulsión existe un equilibrio di-
námico, la lactama añadida a gotas se propaga poco a poco y -
en forma dispersa por la entera fase interior y es así por -
fín polimerizada también por completo.

Sin embargo, como ésta operación de distribución se veri-
130 fica a veces con demasiada lentitud, especialmente en el caso
de beta-lactamas que se polimerizan más rápidamente, las goti-
tas en las que se verifica la polimerización pueden empobre-
cerse en monómeros, de modo que luego - según la velocidad de
agitación y el tamaño de las gotitas - pueden formarse produc-
135 tos muy distintos. Por fín, después de cierto grado de transfor-
mación, el intercambio de material en las gotitas de una emul-
sión de polimerización puede cesar del todo (Houben-Weyl, Me-
thoden der Organ. Chemie, 4ª edición, tomo 14/1, pág. 409).

Por lo tanto, es particularmente ventajoso emplear como
140 fase exterior aquellos disolventes miscibles incompletamente
con la solución de catalizador, pero miscibles completamente
con las lactamas o mezclas de lactamas para polimerizar. La -
lactama añadida a gotas se difunde en tal caso en dispersión



321450



145 molecular por la fase exterior y en las gotitas de la solución de catalizador, de modo que el equilibrio de la solución se establece muy rápidamente. De este modo, pueden por ejemplo conseguirse viscosidades particularmente elevadas.

150 Como disolventes de la solución de catalizador que constituye corrientemente la fase interior, son particularmente adecuados el sulfóxido de dimetilo y la tetrametilensulfona. Estos son incompletamente miscibles con todos los disolventes reivindicados de la fase exterior. Cuando como fase exterior se emplean hidrocarburos alifáticos, pueden emplearse también dimetilformamida y metilpirrolidona para la solución de catalizador.

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

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

- 165
- 1) Eteres alifáticos con 1-3 átomos de oxígeno de éter y 4-24 átomos de carbono en la molécula;
 - 2) Eteres aralifáticos con 1-3 átomos de oxígeno de éter, 6-24 átomos de carbono enlazados alifáticamente y 1-3 anillos de fenilo en la molécula;
 - 170 3) Hidrocarburos aralifáticos con 1-3 anillos de fenilo y 3-24 átomos de carbono enlazados alifáticamente en la molécula.

321450

8



También pueden emplearse mezclas de los disolventes mencionados.

175

Para tener una emulsión lo más fina posible, particularmente favorable para la polimerización, se añaden ventajosamente a las cargas de polimerización unos agentes auxiliares de emulsificación, como emulgentes, coloides protectores o espesadores.

El procedimiento según la invención es explicado más detalladamente con referencia a los Ejemplos siguientes :

180

Ejemplo 1

185

En una solución de 0,6 ml de 4,4-dimetil-acetidinona, - 0,3 g de pirrolidona-potasio, 0,02 g de oxalilpirrolidona y 200 ml de tetrametilensulfona, se hacen gotear agitando energicamente a 30° C., alternativamente en 6 porciones cada una, las soluciones de 10 g de 4-fenil-acetidinona en 40 ml de tetrametilensulfona y de 30 g de 4,4-dimetil-acetidinona en 20 ml de tetrametilensulfona. El tiempo total de adición por goteo es de 2 horas. Por fin, la mezcla de reacción que se pone cada vez más viscosa se gelifica. Se pulveriza, frotando con agua el gel obtenido y se seca a 100° C. Se obtienen 32 g de un copolimerizado de una viscosidad relativa de 9,2, medida en 1 g de substancia, disuelta en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20° C.

190

Ejemplo 2

195

Se emulsiona una solución de 0,6 ml de 4,4-dimetil-acetidinona y 0,3 g de pirrolidona-potasio en 70 ml de sulfóxido de dimetilo en 100 ml de éter isopropílico al que se ha añadido un 0,5% de la dimetilsulfamida de un copolimerizado de eti

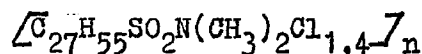
321450

8 J



leno y propileno de la composición

200



205

A ésta emulsión se añaden a gotas en 1 hora, agitando enérgicamente a 20° C., desde dos embudos de goteo, alternativamente en 3 porciones de 10 ml cada una, las soluciones de 15 g de 4-vinil-acetidinona y 15 mg de oxalilpirrolidona en 15 ml de éter isopropílico y de 15 g de 4-metil-acetidinona y 15 mg de oxalilpirrolidona en 15 ml de éter isopropílico. Después de hacer hervir el producto de reacción en agua, se obtienen 30 g de polimerizado de una viscosidad relativa de 13,3, medida en una solución de 1 g de sustancia en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20° C. El producto forma con ácido fórmico al 98% una solución que se pone fuertemente opalina.

210

215

Si se añaden a gotas las soluciones de las dos lactamas no alternativamente y sucesivamente, sino que se mezclan una con otra antes de la adición en gotas, se obtiene un copolimerizado estadístico no bloqueado claramente soluble en ácido fórmico.

Se obtienen los mismos resultados si, en lugar de éter isopropílico, se emplea como disolvente benzol dodecílico.

Ejemplo 3

220

225

Se emulsionan una solución de 0,4 ml de 4,4-dimetil-acetidinona y 0,2 g de pirrolidona-potasio en 60 ml de sulfóxido de dimetilo en 70 ml de éter isopropílico que contiene un 0,5% de un agente auxiliar de emulsificación, análogamente a lo indicado en el Ejemplo 2. En ésta emulsión se hacen gotear desde dos embudos de goteo alternativa y sucesivamente, en 2 ho-

321450



230 ras y a 20° C., agitando enérgicamente, en 6 porciones cada una, las soluciones de 10 g de 4-metil-acetidinona, 5 g de 4-fenoximetil-4-metil-acetidinona y 8 mg de oxalilpirrolidona en 15 ml de éter isopropílico, y la solución de 10 g de 4-vinil-acetidinona y 5 mg de oxalilpirrolidona en 10 ml de éter isopropílico. Después de hacer hervir el producto finamente granuloso con agua, se obtienen 22 g de polimerizado de una viscosidad relativa de 19,6 medida en la solución de 1 g de sustancia en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20° C.

235 En este copolimerizado puede todavía demostrarse el retículo de cristales del homopolimerizado de vinilacetidinona. Los otros dos componentes monómeros están polimerizados en mezcla estadística de acuerdo con el método de obtención. El retículo cristalino de sus homopolimerizados no es demostrable, 240 sino que el producto contiene más bien partes considerables de zonas amorfas, lo que corresponde al comportamiento de un copolimerizado estadístico de 4-fenoxi-metil-4-metil-acetidinona y de 4-metil-acetidinona.

245 Si, por el contrario, se hacen gotear los tres monómeros sucesivamente y alternativamente en correspondientes porciones desde tre embudos de goteo, se obtiene un polimerizado que contiene bloques de homopolimerizado de cada lactama individual.

Ejemplo 4

250 Se emulsiona una solución de 3 g de pirrolidona-potasio y 6 ml de 4,4-dimetil-acetidinona en 600 ml de sulfóxido de dimetilo en 900 ml de bencina pesada que contiene un 0,5% de

321450



255 un agente auxiliar de emulsificación, como en el Ejemplo 2, y un 0,05% de poliisobutileno. Agitando enérgicamente, se añaden a gotas a 20° C., en 4 horas, a dicha emulsión, desde dos embudos de goteo, alternativa y sucesivamente, en porciones - de 15 ml cada una, 150 g de 3,4-dimetil-acetidinona y 150 g - de 4,4-dimetil-acetidinona. Después de otras dos horas, se filtra por aspiración el producto finamente granuloso obtenido, 260 se libera por ebullición con agua de los disolventes adheridos y se seca a 100° C. Se obtienen 270 g de un copolimerizado muy en bloques.

265 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 7 de Enero de 1.965, bajo el número F 44 891 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4° del convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

- 270 1). Procedimiento para la obtención de copolimerizados de beta-lactamas que llevan en el átomo de nitrógeno un átomo de hidrógeno, con disposición a modo de bloques de las unidades de monómeros en la molécula de la cadena, caracterizado por añadirse alternativa y sucesivamente cuando menos dos beta-lactamas a la solución o dispersión de un catalizador básico en un disolvente indiferente.
- 275 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emulsionarse la solución o dispersión del catalizador en otro disolvente con el cual es miscible sólo limitadamente.
- 280 3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por emulsionarse la solución o dispersión del catalizador en otro disolvente que es miscible con aquella sólo limitadamente, pe-

321450

18



ro que es miscible ilimitadamente con la mezcla de beta-lactamas para polimerizar.

285

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por emplearse como disolvente para el catalizador sulfúrico de dimetilo o tetrametilensulfona.

5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por emplearse como disolvente para el catalizador dimetilformamida o N-metilpirrolidona.

290

6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por emplearse para la solución de catalizador mezclas - de cuando menos dos de los disolventes mencionados en las reivindicaciones 4) y 5).

295

7). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado - por emulsionarse la solución o dispersión del catalizador básico en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen en la molécula de 5 a 25 átomos de carbono.

300

8). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por emulsionarse la solución o dispersión del catalizador básico en éteres alifáticos o aralifáticos que contienen en la molécula de 1 a 3 átomos de oxígeno de éter, de 4 a 24 átomos de carbono enlazados alifáticamente y a lo sumo 3 anillos de fenilo.

305

9). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado - por emulsionarse la solución o dispersión del catalizador - en hidrocarburos aralifáticos que contienen en la molécula de 1 a 3 anillos de fenilo y de 3 a 24 átomos de carbono enlazados alifáticamente por cada anillo de fenilo.

10). Procedimiento según las reivindicaciones 2) y 3), carac-

321450 18



310 terizado por emulsionarse la solución o dispersión del catalizador en mezclas de cuando menos dos de los disolventes mencionados en las reivindicaciones 7) a 9).

11). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMERIZADOS DE BETA-LACTAMAS".

Esta Memoria consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 4 de Enero de 1966,