

332295

P- 33.322



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar  
PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V.  
entidad holandesa establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,  
La Haya, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE BETA-ISOTONAS  
EN SUSPENSION".

=====

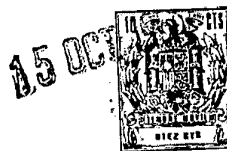
El presente invento se relaciona con un procedimiento  
para la polimerización de beta-lactonas en suspensión, em-  
pleando como medio de suspensión un diluyente inerte líqui-  
do en que tanto el monómero como también el polímero son in  
solubles.

5

Es conocido que beta-lactonas pueden polimerizarse pa-  
ra la obtención de poliésteres lineales con un alto peso mo-  
lecular en presencia de un diluyente líquido inerte. Esta  
polimerización puede llevarse a cabo en una suspensión.

10

Para este propósito pueden usarse diluyentes inertes



en que el monómero y el polímero formado son ambos insolubles.

5 Cuando las polimerizaciones se llevan a cabo en una suspensión, la estabilidad de la suspensión es de gran interés para un curso favorable de la reacción de polimerización y para obtener buenas propiedades del producto. Si la suspensión es insuficientemente estable, la reacción  
10 procede desparejamente y la aglomeración de partículas de polímero se produce bajo la influencia de los altos esfuerzos de desplazamiento causados por las usuales velocidades de agitación altas. Resultarán productos engrumidos en lugar de los gránulos separados bien formados deseados de tamaño uniforme. Frecuentemente se requieren medidas técnicas especiales para mantener una estabilidad satisfactoria  
15 de la suspensión durante la polimerización.

Se ha comprobado ahora, en cuanto a la estabilidad de la suspensión, que no se experimenta ningún trastorno en la polimerización de suspensión de beta-lactonas cuando el medio de suspensión es un hidrocarburo alifático saturado que tiene una viscosidad de por lo menos 7,5 centistokes.  
20

Consiguientemente, el presente invento comprende un procedimiento para la polimerización de beta-lactonas en suspensión en presencia de un diluyente inerte líquido en que tanto el monómero como el polímero son insolubles, caracterizado por el hecho de que el medio de suspensión usado es un hidrocarburo alifático saturado que tiene una viscosidad de por lo menos 7,5 centistokes, a la temperatura de relación adoptada.  
25

30 El término "insoluble" no ha de usarse en esta opor-



tunidad en un sentido estrictamente limitador; el procedimiento de acuerdo con el invento también comprende la aplicación de hidrocarburos alifáticos saturados en que tanto el monómero como el polímero son solubles en una medida de no más de 10 por ciento por el peso a la temperatura de polimerización adoptada.

Ejemplos adecuados de los hidrocarburos alifáticos viscosos que se contemplan son aceites parafínicos, como ser los aceites blancos medicinales o técnicos, "RISELLA" - 27, - que tiene viscosidades de 95 y 21 centistokes a 20 y 50° C, respectivamente, y "ONDINA" - 17, -29 y 33 con viscosidades de 30, 130 y 230 centistokes, respectivamente, a 20°C y de 10, 30 y 50 centistokes a 50° C. Estos aceites blancos son aceites lubricantes altamente refinados que han sido tratados con ácido sulfúrico humeante al efecto de la remoción de constituyentes aromáticos y no saturados.

En principio, el medio de suspensión a usarse en el procedimiento de acuerdo con el presente invento también puede ser un hidrocarburo que en sí tenga una viscosidad de menos de 7,5 centistokes a la temperatura de reacción deseada, siempre que la viscosidad del medio de suspensión se aumente hasta los valores deseados por la adición de compuestos que incrementan la viscosidad, por ejemplo, silicones, aceites o sustancias macromoleculares, como ser poliisobuteno, polietileno o copolímeros semejantes a caucho de estireno y butadieno. Preferentemente, sin embargo, sólo se aplican de acuerdo con el invento aquellos hidrocarburos que como tales tienen la viscosidad mínima requerida, de manera que no es necesaria la adición subsiguiente de sustancias que incrementen la viscosidad.



El procedimiento de polimerización de acuerdo con el invento se realiza en suspensiones que tienen una estabilidad muy elevada. No ocurre o apenas ocurre la acumulación de polímero en la pared del reactor ni la aglomeración de partículas de polímero. La acción estabilizante de los hidrocarburos viscosos en cuestión es tan favorable que incluso se emplean relaciones ponderales muy altas de monómero diluyente, es decir, relaciones de más de 0,2, el procedimiento de acuerdo con el invento proporciona suspensiones muy estables.

Las beta-lactonas a polimerizarse de acuerdo con el invento es preferentemente una beta-propiolactona con un átomo de carbón alfa terciario o cuaternario. Las beta-propiolactonas deben entenderse en esta oportunidad con inclusión de beta-lactonas en que los dos átomos de hidrógeno agregados al átomo de carbón no son reemplazados por otros átomos o grupos. Se obtienen polímeros con excelentes propiedades especialmente por la polimerización de alfa, alfa-dialquil-beta-propiolactonas en que cada uno de los grupos alquilo tiene a lo sumo cuatro átomos de carbón. Ejemplos de estos monómeros son alfa-etil-alfa-metil-beta-propiolactona, alfa-metil-alfa-isopropil-beta-propiolactona, alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona y alfa-etil-alfa-n-butil-beta-propiolactona.

Por regla, la polimerización se realizará con ayuda de un catalizador. Estos catalizadores con cuya ayuda las lactonas pueden fácilmente polimerizarse para dar poliésteres lineales con un alto peso molecular ya son conocidos como tales. Catalizadores muy apropiados son trifenilamina, trietilenodiamina, tetrafenilfosfonioamida, trifenilbutil-



fosfoniobromuro o trifenilfosfina. Generalmente el catalizador se mezcla con el monómero antes de dispersarse este último en el diluyente.

5 Aparte de los catalizadores, el monómero a polimerizarse puede, si se desea, contener también uno o más aditivos que son inertes con respecto a la reacción de polimerización, como ser antioxidantes, leves estabilizadores, agentes de nucleación, pigmentos y similares.

10 En general, la temperatura a que se realiza la reacción de polimerización puede convenientemente variar entre 20 y 120°C, entendiéndose que deben evitarse temperaturas a las cuales el monómero o polímero es soluble en el diluyente hasta una medida de más de 10 por ciento por el peso. La presión más adecuada durante la polimerización es la presión atmosférica, pero no se excluye la operación a presiones más altas o más bajas.

15 Las relaciones ponderales del monómero usado con el monto de diluyente pueden generalmente seleccionarse entre 0,05 y 0,5, preferentemente entre 0,2 y 0,4. Según se establece, estas últimas relaciones ponderales altas no dan origen a dificultades en el procedimiento del invento con respecto a la estabilidad de la suspensión.

20 Los polímeros de las beta-lactonas son aptos para la fabricación de fibras, hilados, películas y otros artículos configurados.

25 EJEMPLO I.  
Alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona purificada fué mezclada a una temperatura de - 10°C con 0,001 % de bromuro de butiltrifenilfosfonio y subsiguientemente dispersada en "ORDINA" - 33. Este diluyente tenía una temperatura  
30 de 90°C, y la viscosidad a esta temperatura era de 12 cen-



tistokes.

El tamaño medio de las gotas de monómero dispersadas se mantuvo por debajo de un valor medio de 2 mm mediante agitación enérgica. La alimentación de monómero a la dispersión fué continuada hasta que el monto definitivo de monómero consumido era de 33 % por el peso, calculado sobre la base del peso del diluyente. El experimento continuó luego por algunos minutos más.

Después de transformarse la dispersión se obtuvo un producto que consistía en gránulos separados con una densidad a granel de 0,65 kg/l. El polímero tenía una viscosidad intrínseca de 5,5 dl/g, midiéndose en ácido trifluoroacético a 25 ° C. Durante el experimento no se observaba ninguna aglomeración de partículas de polímero en la dispersión, mientras, además, la acumulación de polímero en la pared del reactor resultó insignificante.

A los efectos de la comparación, el experimento que acaba de describirse fué repetido con n-decano como diluyente y una temperatura de reacción de 35°C. A esta temperatura, la viscosidad de dicho medio de suspensión era de 0,5 centistoke. Ahora se comprobó la aglomeración de partículas de polímero después de haberse agregado 5 % por el peso de monómero, al diluyente, y cuando el experimento fué continuado hasta haberse introducido en el medio de suspensión un 20% por el peso de monómero, bien más del 70 % del número de partículas de polímero presentes en la dispersión se había engrumido.

#### EJEMPLO II:

Alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona fué mezclada con 0,05 % por el peso de tetrametil-tiuramdisul -



furo, un estabilizador de alta temperatura para el polí-  
mero. La solución obtenida fué mezclada con dos veces su  
volumen de "ONDINA"-33 en que se dispersó 0,01 % por el  
peso de bromuro de butil-trifenilfosfonio. Después de 4  
5 horas de calentamiento a 40°C, bajo agitación, la rea -  
cción había terminado. El polímero obtenido tenía una vis-  
cosidad intrínseca de 8,6 dl/g, midiendo en ácido trifluoro  
acético. Ninguna aglomeración de partículas de polímero  
fué observada durante la reacción, y no se encontró ningun-  
10 na acumulación de polímero en la pared del reactor.

**EJEMPLO III:**

Varias polimerizaciones de alfa, alfa-dimetil-  
beta-propiolactona se realizaron en suspensión en "ONDINA"  
33 a tres temperaturas y con diferentes cantidades de  
15 bromuro de butil-trifenilfosfonio como catalizador. En to-  
dos los casos el polímero se obtuvo en gránulos separados.  
La tabla ilustra la viscosidad intrínseca de los políme-  
ros obtenidos, midiendo en ácido trifluoroacético.



TABLA

| 5  | Concentración<br>del iniciador<br>(%m sobre alfa-<br>alfa-dimetil-be<br>ta-propiolactona) | Viscosidad intrínseca (dl/g) medida en<br><u>ácido trifluoroacético</u> |                     |                      |
|----|---|---|---------------------|----------------------|
|    |   | temperatura<br>60°C   | temperatura<br>80°C | temperatura<br>100°C |
| 10 | 0,00005   | 13,1  | 14,2                | 15,5                 |
|    | 0,001   | 10,8  | 11,7                | 13,0                 |
|    | 0,002   | 8,3   | 10,2                | 11,5                 |
|    | 0,003   | 7,0   | 9,2                 | 9,5                  |
| 15 | 0,004   | 5,7   | 7,9                 | 8,4                  |
|    | 0,006   | 5,0   | 6,8                 | 7,4                  |

20

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de pa-  
tente de invención en España por VEINTE años son los si-  
guientes:

25



19.- Un procedimiento para la polimerización de beta-isotonas en suspensión, empleando como medio de suspensión un diluyente inerte líquido en que tanto el monómero como el polímero son insolubles; caracterizado por el hecho de que el medio de suspensión es un hidrocarburo alifático saturado que tiene una viscosidad de por lo menos 7,5 centistokes a la temperatura de polimerización adoptada.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la viscosidad del hidrocarburo es por lo menos de 10 centistokes.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, ó 2, caracterizado por el hecho de que la beta-lactona es un alfa, alfa-dialquil-beta-propiolactona en que cada uno de los grupos alquino tiene a lo sumo cuatro átomos de carbón.

4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por el hecho de que bromuro de butiltrifenilfosfonio es usado como catalizador.

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por el hecho de que la temperatura es entre 20° y 120°C.

6.- Un procedimiento para la polimerización de beta-isotonas en suspensión.

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



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

Madrid, 10 OCT. 1969

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Fdo.