



340251

C086 17/017

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

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, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE LACTONAS CON
AYUDA DE UN CATALIZADOR EN PRESENCIA DE UN DILUYENTE"

25.4.67



P.- 35.024

P 1180 Sp

Son conocidos procedimientos mediante los cuales se pueden polimerizar lactonas con ayuda de un catalizador para obtener poliesteres lineales de alto peso molecular, en presencia de un diluyente líquido inerte (se hace referencia, por ejemplo, a las memorias de las patentes francesas números 1.231.163, y 1.341.074, y a la memoria de la patente belga número 649.828). Dichos diluyentes líquidos pueden ser empleados en ciertas técnicas de polimerización, tales como polimerización en suspensión o por precipitación.

El presente invento crea ahora un nuevo método para realizar la polimerización de lactonas, que posee ventajas sobre las técnicas en las que se emplean diluyentes líquidos inertes.

El invento se refiere a un procedimiento para la polimerización de lactonas con ayuda de un catalizador en presencia de un diluyente inerte, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un diluyente inerte gaseoso, en el cual la lactona monomérica está dispersada como una fase líquida discontinua.

En una realización apropiada del procedimiento de acuerdo con el invento, la polimerización se lleva a cabo haciendo pasar una o más corrientes de gotitas de monómero por el diluyente gaseoso, con lo cual

25
25.4.67.



las gotitas se mueven a través del diluyente bajo la influencia de la diferencia de densidad y se forman partículas de polímero predominantemente esféricas o con forma de gotitas, siendo convertida cada gotita de monómero en una partícula de polímero durante su paso a través del diluyente.

Esta realización del procedimiento ha mostrado ser factible, ya que las lactonas - en particular las beta-lactonas - son sustancias inestables que se pueden polimerizar de forma relativamente rápida, de manera que se puede haber formado una delgada película de polímero sobre las gotitas de monómero bastante pronto después que éstas han sido puestas en contacto con el gas diluyente. Esta película puede proteger eficazmente a las gotitas contra la deformación indeseable durante su paso ulterior a través del gas diluyente, de manera que cada gotita puede ser convertida en su totalidad en una partícula de polímero esférica o con forma de gotita. Por lo tanto será evidente que el procedimiento de acuerdo con el invento puede dar resultados particularmente buenos si se emplean catalizadores que puedan acelerar mucho la reacción de polimerización. Dichos catalizadores se describen seguidamente con más detalle.

25
25.4.67.

Otra ventaja de emplear los catalizadores



muy activos en cuestión es el hecho de que hacen posible lograr una conversión completa de monómero a polímero en un tiempo muy corto, por ejemplo de 10 segundos o menos.

5 En la práctica real, cuando el procedimiento funciona de acuerdo con la realización preferida, el monómero puede ser alimentado en el gas diluyente de manera muy apropiada en la parte superior de un reactor alargado colocado verticalmente, tal como un
10 tubo o una torre, por dosificación de gotitas con un diámetro entre 0,5 y 5 mm. Esto se puede efectuar, por ejemplo, dosificando el monómero uniformemente, y a una velocidad de circulación relativamente baja, dentro del gas diluyente con la ayuda de un distribuidor
15 eficaz, tal como un pulverizador provisto de uno o más orificios que tienen un diámetro de al menos 0,2 mm. Las gotitas de monómero así obtenidas precipitan entonces a través del gas y son convertidas, durante su caída, en gránulos duros de polímero.

20 A causa del contacto entre las gotitas de monómero que se polimerizan y el diluyente gaseoso, se puede disipar convenientemente el calor de reacción liberado durante la polimerización muy exotérmica. Si se desea, se puede incrementar todavía más la acción eliminadora del calor del gas diluyente haciendo pasar es
25
25.4.67.



te gas a través del reactor en contracorriente con las gotitas. Sin embargo, se deberá hacer observar aquí que habrá de evitarse la utilización de velocidad de circulación excesivamente altas, que puedan causar una deformación o aglomeración indeseable de las gotitas que se polimerizan.

Aunque la anterior realización práctica del procedimiento es claramente preferida, el nuevo método de polimerización encontrado no está ciertamente limitado por esta restricción.

Así, se pueden aplicar también métodos en los cuales, por ejemplo, el monómero es dosificado en el gas diluyente, no en forma de gotitas con un diámetro mayor de 0,5 mm, sino en gotitas más pequeñas con la ayuda de técnicas conocidas de dispersión, tales como nebulización o atomización. Además, el monómero puede ser alimentado al gas diluyente, en lugar de serlo desde la parte superior de un tubo o una torre vertical, en otros dispositivos de contacto entre gas y líquido, tales como un ciclón o un tubo de Venturi.

Tal como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de acuerdo con el invento posee ventajas con relación a las técnicas que utilizan diluyentes líquidos inertes. Las desventajas unidas con estas técnicas, que se refieren a la necesidad inherente de separar el gas del líquido, se evitan en el procedimiento de acuerdo con el invento.

25
25.4.67.



rar el polímero y el diluyente líquido cuando se elabora el producto, están eliminadas completamente en el nuevo procedimiento. Una importante ventaja del nuevo procedimiento, en particular en lo que se refiere a la técnica de polimerización en suspensión, consiste en que hace posible controlar de una simple manera el tamaño de los gránulos deseados de polímero. Esto se puede efectuar haciendo variar el tamaño de las gotitas de monómero que son alimentadas en el gas diluyente. El tamaño de las gotitas escogidas determina también entonces el tamaño de los gránulos deseados de polímero. De esta manera, se pueden obtener fácilmente productos con un tamaño uniforme de gránulos, por ejemplo de 1 a 2 mm, dosificando gotitas que tienen un diámetro uniforme ligeramente mayor de 1 a 2 mm, teniendo en cuenta la reducción de volumen que aparece durante la polimerización. En general, será fácilmente posible hacer variar el tamaño de las gotitas entre 0,5 y 3,0 mm, y - si se escogen gotitas dentro de este margen, de tamaño igual entre ellas - se pueden obtener, sin ninguna dificultad, siempre productos de un tamaño uniforme de gránulos. Con el método de suspensión, sin embargo, no es fácil controlar el tamaño de las partículas, y la obtención de productos con un tamaño uniforme de gránulos o preparar productos con una anchura deseada o pe-

25
25.4.67.

340251



queño diámetro medio de gránulos, frecuentemente da lugar a complicaciones técnicas. Además, la evitación de la formación de depósitos sobre las paredes del reactor y la aglomeración de partículas de polímeros en la polimerización en suspensión implica frecuentemente especiales dispositivos técnicos, mientras que, en el procedimiento de acuerdo con el invento, la evitación de dichas desventajas no presenta ningún problema extraordinario.

En comparación con la polimerización por precipitación de lactonas, por la cual se entiende la polimerización en presencia de diluyentes líquidos en los cuales es soluble el monómero, pero no el polímero, de manera que el polímero formado precipita a partir de la solución de monómeros en forma de un polvo fino, el procedimiento de acuerdo con el invento tiene la ventaja de que los productos así formados tienen una mayor densidad aparente y una forma más atrayente de partículas, lo cual es de particular importancia especialmente en lo que se refiere al almacenamiento, transporte y tratamiento adicional con ayuda, por ejemplo, de técnicas de extrusión, moldeo por inyección o hilatura.

El procedimiento de acuerdo con el invento es particularmente importante para la polimerización de beta-lactonas, especialmente beta-propiolactonas. Se

25.4.67.



5 pueden obtener polímeros con propiedades particularmen
te favorables utilizando, en calidad de beta lactona,
una alfa, alfa-dialcohol-beta-propiolactona en la que
cada uno de los grupos alcoholo contiene como máximo 4
5 átomos de carbono. Ejemplos de los grupos de lactonas
mencionados últimamente son alfa, alfa-dimetil-beta-pro
piolactona, alfa-etil-alfa-metil-beta-propiolactona,
alfa-metil-alfa-terbutil-beta-propiolactona, alfa, alfa-
-diisopropil-beta-propiolactona, alfa, alfa-dietil-beta
10 -propiolactona y alfa-etil-alfa-isopropil-beta-propio-
lactona.

Se deberá interpretar también que los tér-
minos polimerizar, polimerización, polímero y monómero,
cuando se utilizan en esta memoria, cubren copolimeri-
15 zar, copolimerización, copolímero y comonómero. Por co
polimerización se entiende que las beta-lactonas son
polimerizadas conjuntamente entre sí o con otros com-
puestos que puedan ser polimerizados. Ejemplos de com-
puestos que pueden ser copolimerizados con beta-lacto-
20 nas son, por ejemplo, compuestos epoxídicos tales como
óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina y
éteres y ésteres de glicidilo.

Catalizadores eficaces, con la ayuda de
los cuales se pueden polimerizar las lactonas en polí-
25 meros con un peso molecular muy alto, son compuestos
25.4.67.



orgánicos de un elemento del grupo Va del sistema periódico.

5 Tal como se ha indicado ya anteriormente, el procedimiento de acuerdo con el invento puede conducir a resultados particularmente buenos si se emplean catalizadores muy activos. En general, se pueden indicar que este grupo está formado por las aminas y fosfinas terciarias y por los compuestos de amonio y fosfonio cuaternarios.

10 Aminas terciarias muy apropiadas son trimetilamina, trietilamina, tripopilamina, trietilenodiamina, hexametenotetramina, dimetilbencilamina, dietilmetilamina, dietil-n-butilamina y triisobutilamina. Ejemplos de compuestos de amonio cuaternarios y de fosfinas terciarias eficaces son bromuro de tetrapropilamonio, bromuro de etiltriisopropilamonio, bromuro de trilaurilbutilamonio o betaínas, trietilfosfina, trimetilfosfina, tripropilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butil fosfina, triisobutilfosfina, dimetilhexilfosfina, dietil-n-pentilfosfina y diisopropil-n-butilfosfina, trifenilfosfina, tribencilfosfina y tritolilfosfina.

25 Los más preferibles son los compuestos de fosfonio cuaternarios, tales como bromuro de tetrabutil fosfonio, bromuro de trifenil butil fosfonio, hi-
25.4.67.



8

dróxido de tetraetil fosfonio, bromuro de etil triisopropil fosfonio, bromuro de trioctil isopropil fosfonio, bromuro de trilauril butil fosfonio, bromuro de tris-tearil etil fosfonio, bromuro de tripalmitil hexil fosfonio, hidróxido de tritolil hexil fosfonio y bromuro de tetralauril fosfonio.

Sin embargo, el procedimiento de acuerdo con el invento no está limitado a la utilización de los grupos preferidos de catalizadores antes descritos. Se pueden emplear también otros compuestos que son conocidos, como tales, como catalizadores para la polimerización de beta-lactonas, por ejemplo aminas secundarias o primarias tales como dibutilamina, dietilamina, n-propilamina, isopropilamina, isobutilamina y fenilamina. Además, se pueden escoger también, como catalizadores apropiados, iones carboxilato, arsinas, estibinas y sulfuros orgánicos, sulfóxidos o compuestos de sulfonio.

En general, el catalizador se puede emplear en concentraciones ampliamente variables, por ejemplo en concentraciones entre 0,0001 y 10 moles %, calculado con relación al monómero. Ordinariamente, sin embargo, se pueden elegir concentraciones entre 0,001 y 1 moles %. El catalizador será aplicado preferiblemente en la forma de una solución o dispersión en el monómero; en



este caso, se recomienda enfriar el monómero que contiene catalizador hasta temperaturas por debajo de 10°C antes de ponerlo en contacto con el gas diluyente. Sin embargo, catalizadores de volatilidad suficiente, tales como trietilamina o trimetilamina pueden ser incorporados completamente o parcialmente en el diluyente gaseoso en lugar de en el monómero.

La temperatura a la que tiene lugar la polimerización está usualmente entre 50 y 180°C, preferiblemente entre 80 y 150°C. La presión permanecerá generalmente por debajo de 10 atmósferas absolutas, por ejemplo a la presión atmosférica, aunque en algunos casos puede mostrar ser ventajoso un trabajo a presiones más altas o más bajas. Sin embargo, se deberá hacer observar aquí que se deberán evitar lo más posible la utilización de condiciones de reacción en las que puedan aparecer pérdidas indeseables de monómero debidas a la evaporación. Esto significa generalmente que la temperatura máxima permisible en el reactor de polimerización puede no sobrepasar un nivel de 10°C por debajo del punto de ebullición del monómero a la presión reinante. Sin embargo, es preferible adoptar una temperatura dentro del margen de al menos 30°C por debajo del punto de ebullición.

25
25.4.67.

De manera básica, el gas diluyente que ha



de ser empleado en el procedimiento de acuerdo con el invento puede ser cualquier gas o mezcla de gases que sea inerte con relación a los compuestos que toman parte en la reacción de polimerización. Ejemplos de gases inertes apropiados son dióxido de carbono, nitrógeno o aire. En particular, han mostrado ser muy apropiados hidrocarburos alifáticos saturados volátiles con un punto de ebullición por debajo de 50°C, tales como propano, butano o isobutano o 2-metil butano.

10 En el monómero se pueden incorporar diversos aditivos que sean inertes con relación a la reacción de polimerización. Ejemplos de tales aditivos son materiales de carga, pigmentos, colorantes, estabilizadores del calor, antioxidantes, estabilizadores de la luz, negro de humo, compuestos formadores de núcleos, compuestos antiestáticamente activos, mejoradores de la aptitud para teñir y similares. En este caso, el procedimiento de acuerdo con el invento tiene la ventaja particular de que los compuestos utilizados ya están mezclados de manera muy homogénea con el polímero mientras este se forma, con lo cual es superfluo un subsiguiente mezclado.

Ejemplo I

25 Se mezcló alfa-etil-alfa-metil-beta-propio
25.4.67. lactona con 0,5 moles % de bromuro de butil trifenil



amonio a una temperatura de -5°C . El monómero enfriado fue alimentado gota a gota desde un embudo separador a un tubo vertical con una longitud de 12 m. Este tubo contenía aire que había sido calentado hasta una temperatura de 120°C por medio de elementos de caldeo eléctricos. Las gotitas, que eran de 2 mm de diámetro, cayeron a través del tubo en 4,5 segundos. En el fondo del tubo se recogieron gránulos duros y redondos de polímero, que tenían un diámetro correspondiente al tamaño de las gotitas de monómero. La conversión a polímero ascendió hasta un 100%; la viscosidad intrínseca del polímero ascendió a 0,9 dl/g, medida en ácido trifluoroacético.

Ejemplo II

Se repitió el experimento descrito en el Ejemplo I bajo condiciones similares, excepto que el monómero fue mezclado esta vez con 0,3 moles % de tri-fenilfosfina a una temperatura de -10°C .

El polímero, obtenido también en forma de gránulos duros y redondos, tenía una viscosidad intrínseca de 1,8 dl/g.

Ejemplo III

Se empleó un reactor tubular vertical con un diámetro de 20 cm y una longitud de 20 m. La parte más superior del tubo contenía un cierto número de ro-

25.4.67.



ciadores por medio de los cuales se pulverizaron en el reactor, a una temperatura de 10°C, gotitas de 1 mm de diámetro de alfa, alfa-dimetil beta-propiolactona mezcladas con 0,05 moles % de bromuro de trilauril butil fosfonio. La situación y dirección de flujo de los chorros del rociador eran tales que se impedía completamente cualquier contacto de las gotitas entre ellas o con la pared del reactor.

El reactor contenía gas butano que circulaba desde la parte inferior hasta la parte superior a través del tubo. Por medio de un sistema de circulación con un intercambiador de calor, el gas era reciclado de manera continua a través del reactor.

Al comienzo del ensayo, el butano era alimentado en el reactor a una temperatura de 110°C, con el fin de precipitar las gotitas de monómero a través del reactor a la temperatura deseada. Sin embargo, ya que la polimerización es muy exotérmica y el reactor no era enfriado exteriormente, la temperatura del butano que penetraba en el reactor podía ser disminuída considerablemente después de algún tiempo. El calor requerido para calentar las gotitas de monómero era retirado entonces de los gránulos descendentes de polímero por el gas que circulaba en contracorriente, transportado hacia arriba, y era suministrado a las gotitas de

25
25.4.67.



monómero. Después de abandonar el reactor, el gas era enfriado en el sistema de circulación.

El ensayo se realizó de manera continua durante 6 horas, bajo las siguientes condiciones:

5	temperatura del monómero durante la pulverización	10°C
	temperatura del butano en la parte superior del reactor	105°C
	temperatura del butano en la parte inferior del reactor	70°C
10	presión	3 atmósferas absolutas
	dosis del monómero	4 g/s
	caudal del butano	0,3 m/s
	tiempo de precipitación de las gotitas	12 segundos

15 El polímero recogido en la parte inferior del reactor era retirado del reactor cada minuto. De esta manera se produjeron 14,4 kg por hora de un polímero con una viscosidad intrínseca de 3,5 dl/g. El polímero consistía en gránulos de polímero uniformemente esféricos de 1 mm de diámetro.

20 Ejemplo IV

Se repitió el experimento descrito en el Ejemplo III, aplicando como catalizador 0,001 moles % de bromuro de triestearilbutilfosfonio, pero por lo demás bajo condiciones idénticas.

25 El producto obtenido consistía en gránulos
25.4.67.

340251



esféricos uniformes de un polímero con una viscosidad intrínseca de 6,5 dl/g.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 9 de Mayo de 1.966, bajo el núm. 66-06273, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25.4.67.

340251

REIVINDICACIONES



5 1.- Un procedimiento para la polimerización de lactonas con ayuda de un catalizador en presencia de un diluyente, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un diluyente gaseoso inerte, en el cual la lactona monomérica es dispersada como una fase líquida discontinua.

10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo haciendo pasar una o más corrientes de gotitas de monómero por el diluyente gaseoso, con lo cual las gotitas se mueven a través del diluyente bajo la influencia de la diferencia de densidades, y se forman partículas de polímero predominantemente esféricas o configuradas en forma de gotitas, siendo convertida ca
15 da gotita de monómero en una partícula de polímero durante su paso a través del diluyente.

20 3.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el monómero es dispersado en el diluyente gaseoso pulverizándolo en forma de gotitas de 0,5 a 5 mm de diámetro en la parte superior de un reactor alargado colocado verticalmente.

23 4.- Un procedimiento según una cualquiera
25.4.67.



de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el diluyente gaseoso es hecho pasar a través del reactor en contracorriente con el movimiento del monómero.

5 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el monómero es una beta-lactona.

10 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la beta-lactona es una alfa,alfa-dialcohol-beta-propiolactona, en que cada uno de los grupos alcohol contiene como máximo 4 átomos de carbono.

15 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador es un compuesto orgánico de un elemento del grupo Va del sistema periódico.

8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador es una amina terciaria o un compuesto de amonio cuaternario.

20 9.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el catalizador es una fos fina terciaria.

25 10.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el catalizador es un compuesto de fosfonio cuaternario.

25.4.67.



11.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se utiliza como diluyente gaseoso un hidrocarburo alifático saturado que tiene un punto de ebullición por debajo de 50°C.

12.- Un procedimiento para la polimerización de lactonas con ayuda de un catalizador en presencia de un diluyente.

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

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

Madrid, 26 MAY. 1967

P.A. *Alberto del Encina*

G.D.S.
25-4-67

340251