

342128

P. 35.078

P 1191 Sp



342128

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

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, Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR O COPOLIMERIZAR BETA-LACTONAS,
CON AYUDA DE UN INICIADOR ANIONICO" (Clase Internacional C08g)



P.- 35.078

P 1191 Sp.

La memoria descriptiva de la patente francesa 1.419.642 describe un procedimiento para polimerizar beta-lactonas con ayuda de fosfinas, arsinas o estibinas. En general, los poliésteres resultantes poseen pesos moleculares muy altos. El uso de otros iniciadores aniónicos, en particular aminas terciarias, es conocido por la memoria descriptiva de la patente francesa 1.231.163. Para algunas aplicaciones, tal como la manufactura de hebras y fibras, el peso molecular resultante puede ser demasiado alto.

La presente invención permite polimerizar beta-lactonas a poliésteres de peso molecular adaptado al tipo de tratamiento. Al mismo tiempo se puede influir favorablemente sobre la distribución de pesos moleculares. Además, se ha hallado que los poliésteres obtenidos según la invención poseen una estabilidad térmica perfeccionada.

El procedimiento según la invención, para polimerizar o copolimerizar beta-lactonas con ayuda de un iniciador aniónico, se caracteriza porque la polimerización se efectúa en presencia de 0,0001 a 5,0, preferiblemente de 0,005 a 0,5, y en particular de 0,01 a 0,2% en moles (calculado sobre la lactona) de un ácido carboxílico, o un anhídrido o haluro de ácido del mismo, un fenol o tiofenol, un mercaptano o un compuesto enol.



zable, como agente de transferencia de ~~cadena~~, enten-
 diéndose que en el agente de transferencia de cadena no
 hay grupos nitro ni átomos de halógeno unidos como sus-
 tituyentes a los átomos de carbono situados en posición
 5 alfa respecto a los grupos carboxilo, anhídrido de áci-
 do, haluro de ácido, hidroxilo y mercapto.

La beta-lactona a polimerizar o copolimeri-
 zar según la invención es preferiblemente una beta-pro-
 piolactona que contiene un átomo de carbono en alfa ter
 10 ciario o cuaternario. En esta memoria descriptiva se de-
 be entender que las beta-propiolactonas son beta-lacto-
 nas en las que los dos átomos de hidrógeno unidos al
 átomo de carbono en beta no han sido reemplazados por
 otros átomos o grupos. En particular, se obtienen polí-
 15 meros de excelentes propiedades por homopolimerización
 de alfa, alfa-dialcohol-beta-propiolactonas en las que
 cada uno de los grupos alcoholilo contiene como máximo 4
 átomos de carbono. Son ejemplos de tales monómeros la
 alfa-etil-alfa-metil-beta-propiolactona, alfa-metil-al
 20 fa-isopropil-beta-propiolactona y alfa-etil-alfa-n-bu-
 til-beta-propiolactona. Se obtienen resultados muy bue-
 nos en la homopolimerización de alfa, alfa-dimetil-beta-
 propiolactona (pivalolactona).

En las memorias descriptivas de las paten-
 25 tes francesas antes mencionadas se indican algunos ejem-
 19.5.67.



plos de iniciadores aniónicos adecuados, tal como trimetilamina, trietiléndiamina, bromuro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilbutilfosfonio, trifenilfosfina, betaínas y similares.

5 La concentración de iniciador en la mezcla de reacción puede variar en intervalo muy amplio, pero, por lo general, está comprendida entre 0,0001 y 1% en moles, preferiblemente entre 0,001 y 0,5% en moles, calculado sobre la lactona.

10 Eligiendo la cantidad y tipo de los agentes de transferencia de cadena antes mencionados, se puede influir sobre el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la estabilidad térmica, y las demás propiedades físicas del poliéster así obtenido. También puede ser ventajoso aplicar mezclas de dos o más de dichos agentes de transferencia de cadena.

15 Los ácidos carboxílicos que se pueden emplear según la invención son, por ejemplo, el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido beta-
20 -cloropropiónico, ácido isobutírico, ácido cinnámico, ácido ftálico, ácido benzoico, ácido alfa-naftoico, ácido adípico, y, en particular, también el ácido piválico. Algunos ejemplos de anhídridos de estos ácidos, que pueden ser elegidos, son el anhídrido acético, anhídrido isobutírico y anhídrido ftálico. De entre los halu-
25 19.5.67.

21 JUN. 1964



ros de ácido, se prefiere el uso de los cloruros de ácido, tales como cloruro de acetilo, cloruro de propionilo y cloruro de benzoílo. Son ejemplos de fenoles, tiofenoles y mercaptanos adecuados el fenol, p-cresol, 5 hidroquinona, alfa-naftol, tiofenol, m-tolilmercaptano, etilmercaptano, n-butylmercaptano y n-nonilmercaptano. Son ejemplos de compuestos enolizables que se pueden mencionar la acetilacetona y ésteres acetilacéticos.

10 En estos agentes de transferencia de cadena, los átomos de carbono situados en posición alfa respecto a los grupos carboxilo, anhídrido de ácido, haluro de ácido, hidroxilo y mercapto, no tienen átomos de halógeno ni grupos nitro unidos a los mismos como susti-
tuyentes.

15 Se ha hallado que los compuestos que sí con tienen tal grupo en la posición alfa, tal como el ácido alfa-cloropropiónico, pueden ser adecuados para regular el peso molecular, pero que el producto poliéster resul-
tante no tiene una estabilidad térmica satisfactoria.

20 La temperatura a que tiene lugar la polimerización está comprendida generalmente entre 0 y 350°C, preferiblemente entre 20 y 280°C. La polimerización se puede efectuar mejor a presión atmosférica, pero no se excluye el trabajo a presiones mayores o menores. Las
25 presiones mayores se emplearán, en particular, cuando

19.5.67.

27 JUN 1967



el procedimiento de polimerización se efectúe a altas temperaturas,

Aunque la polimerización según la invención se puede efectuar en ausencia de diluyentes, a menudo es deseable su uso, ya que facilita considerablemente la elaboración del polímero. Son ejemplos de diluyentes apropiados el isooctano, ciclohexano, tolueno, dioxano, tetrahidrofurano y acetato de isopropilo. En un método adecuado de polimerización en suspensión se usa un hidrocarburo saturado que tiene una viscosidad, a la temperatura de polimerización, al menos igual a 7,5 cs, por ejemplo aceites blancos parafínicos, medicinales o técnicos. La relación en peso entre lactona y diluyente está comprendida, por lo general, entre 0,05 y 0,5; en el caso de los aceites parafínicos últimamente mencionados, preferiblemente, entre 0,2 y 0,4.

Se recomienda que los componentes de reacción y recipientes de reacción contengan la menor cantidad de agua posible. La lactona se puede purificar de forma muy adecuada por destilación, después de haberse calentado con un isocianato.

La polimerización según la invención puede tener lugar de forma continua o discontinua, por ejemplo en un reactor tubular o en uno o más reactores en los que se mantenga constante la composición de la mezcla.

19.5.67.



cla de reacción. Puede ser ventajoso añadir los agentes de transferencia de cadena continuamente o en porciones, durante la polimerización. Si se desea, además de los componentes antes mencionados, la mezcla de reacción puede contener también uno o más aditivos que sean inertes respecto a la reacción de polimerización, tal como antioxidantes, estabilizadores a la luz, agentes de nucleación, pigmentos y similares, que de esta forma se incorporan a la mezcla de reacción de forma muy homogénea.

10

Ejemplo 1

Se calentó pivalolactona junto con 2% en peso de tosililéndiisocianato y 0,01% en peso de nitrato de bismuto, durante 90 min a 115°C, bajo presión atmosférica, y luego se aisló por destilación. Después, la lactona purificada fue polimerizada, con agitación, con 0,4% en moles de trifenilfosfina, calculado sobre la lactona, en isooctano (15 partes en volumen por parte en peso de lactona), durante 40 horas a 95°C. La conversión fue virtualmente cuantitativa. La polimerización se repitió después en presencia de diversas cantidades de ácido pivalico como agente de transferencia de cadena.

15

20

Después, cuando se hubo mezclado el polímero resultante con 0,05% en peso de disulfuro de tetrametiluram y 0,2% en peso de fosfito de trisnónilfenilo, como estabilizadores, se determinó su estabilidad térmica.

25
19.5.67.

ca por molienda a 245°C. La reducción de la viscosidad intrínseca (VI, medida a 25°C en ácido trifluoroacético) se puede considerar como una medida de la estabilidad térmica. Los resultados de estos experimentos se presentan en la tabla siguiente.

5



342128

19.5.67.

19.5.67.

Tabla 1

Acido pivalico, % en moles	0	0,01	0,016	0,03	0,07
VI (dl/g) después de moler a 24,5°C:					
al cabo de 0 min	10,6 (0)*	8,5 (0)	7,6 (0)	6,3 (0)	4,1 (0)
al cabo de 2 min	6,9 (33)	6,9 (19)	6,3 (17)	5,7 (9)	3,9 (5)
al cabo de 3,5 min	5,4 (49)	6,4 (25)	5,9 (22)	5,3 (16)	3,9 (5)
al cabo de 4,5 min	4,0 (62)	6,2 (27)	5,7 (25)	5,2 (17)	3,8 (7)

* Los valores entre paréntesis indican el tanto por ciento de reducción de la viscosidad.

342128



342 128

Por una parte, estos datos muestran claramente la influencia reguladora del agente de transferencia de cadena sobre el peso molecular del poliéster producido, y por otra parte revelan que los productos obtenidos según la invención tienen una estabilidad térmica considerablemente perfeccionada. El hecho de que el ácido píválico, como tal, no posee acción estabilizadora, fué mostrado en un experimento en el que una mezcla (estabilizada) de polipivalolactona, preparada sin agente de transferencia de cadena, y 1% en peso de ácido píválico, fue molida a 240°C. La VI y reducción de la viscosidad que fueron medidas fueron las siguientes: al cabo de 0 min: 10,6 (0); al cabo de 1 min: 8,6 (19); al cabo de 3 min: 5,7 (46); y al cabo de 5 min: 3,5 (67). Ello muestra que las mezclas de polilactona y ácido carboxílico son casi tan inestables como la polilactona como tal.

Ejemplo 2

De forma similar a la descrita en el ejemplo 1, se polimerizó pivalolactona con 0,02% en moles ácido acético, ácido benzoico y (para comparar) ácido alfa-cloropropiónico, como agente de transferencia de cadena, y el producto polimerizado, después de añadir estabilizadores, fue molido a 245°C. Los resultados se relacionan en la siguiente tabla 2.

25
19.5.67.

19.5.67.

Tabla 2

VI después de moler, dl/g (y tanto por ciento de reducción de la viscosidad), a un tiempo de molienda (min) de:

	0	1	2	5
Agente de transferencia de cadena:				
Acido acético	6,9 (0)	6,3 (9)	5,7 (17)	5,4 (22)
Acido benzoico	6,9 (0)	6,3 (9)	5,7 (17)	5,4 (22)
Acido alfa-cloropropiónico	7,2 (0)	6,4 (11)	4,9 (32)	3,3 (54)

— II —

342 128





El alcohol resultó ser inactivo como agente de transferencia de cadena.

Ejemplo 3

De forma similar a la descrita en el ejemplo 1, se polimerizó pivalolactona con diversas cantidades de fenol, como agente de transferencia de cadena. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 3

10	<u>Fenol, % en moles</u>	<u>0,005</u>	<u>0,01</u>	<u>0,02</u>	<u>0,05</u>	<u>0,067</u>
	VI del polímero, dl/g	7,3	6,3	4,5	3,6	3,1

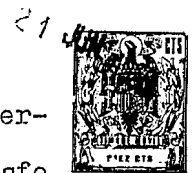
Después de estabilizar el poliéster, que se había preparado con 0,02% en moles de fenol, y que tenía una VI igual a 4,5, se molió a 245°C. La reducción de viscosidad fue la siguiente:

Tabla 4

20	<u>Tiempo de molienda, min</u>	<u>0</u>	<u>2</u>	<u>3,5</u>	<u>5</u>	<u>10</u>
	VI, dl/g	4,5	4,1	4,1	4,2	4,0
	Reducción de la viscosidad, %	0	9	9	7	11

Ejemplo 4

De forma similar a la descrita en el ejemplo 19.5.67.



1, se ensayó 0,02% en moles de otros compuestos diversos, para determinar su acción como agentes de transferencia de cadena. Los resultados se indican en la tabla 5.

5 Tabla 5

<u>Agente de transferencia de cadena</u>	<u>VI, dl/g</u>
Cloruro de acetilo	4,2
Acetilacetona	5,9
Ester etílico acetilacético	6,8
10 Nonilmercaptano	5,6

Una vez estabilizados, los poliésteres preparados con cloruro de acetilo y acetilacetona fueron envejecidos a 245°C en el molino. La reducción de viscosidad fue la siguiente:

15 Tabla 6

	Poliéster preparado con:	
	Cloruro de acetilo	Acetilacetona
	VI, dl/g (y tanto por ciento de reducción de la viscosidad) con un tiempo de molienda de:	
20	0 min	4,2 (0) 5,9 (0)
	2 min	4,1 (2,5) 5,2 (12)
	3,5 min	4,1 (2,5) 4,9 (17)
	5 min	4,0 (5) 4,8 (19)

19.5.67.

21 JUN 1966



Ejemplo 5

De forma similar a la descrita en el ejemplo 1, se polimerizó pivalolactona con 0,4% en moles de trifenilfosfina y 0,05% en moles de ácido piválico, o con 0,4% en moles de trifenilfosfina y 0,02% en moles de fenol, formando un poliéster A con una VI igual a 4,8, y un poliéster B con una VI igual a 4,5, respectivamente. Después se determinó en un reómetro Instron la viscosidad (η_o) de estos polímeros a 260°C; en ambos casos, η_o fue igual a $7,5 \times 10^4$ poises. Luego se determinó la viscosidad (η_a) a 260°C y con esfuerzo de cizalla de 1 kg/cm^2 . Para el poliéster A, la relación η_o / η_a fue igual a 7,8, y para el poliéster B fue igual a 4,2. Esto muestra que el uso de fenol como agente de transferencia de cadena conduce a un poliéster que tiene una distribución de pesos moleculares más estrecha que cuando se usa ácido piválico como agente de transferencia de cadena.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 23 de Junio de 1.966, bajo el número 6608706, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

19.5.67.

342128

REIVINDICACIONES



1.- Procedimiento para polimerizar o copolimerizar beta-lactonas, con ayuda de un iniciador aniónico, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de 0,0001 a 5,0% en moles (calculado sobre la lactona) de un ácido carboxílico, o un anhidrido o haluro de ácido del mismo, un fenol o tiofenol, un mercaptano, o un compuesto enolizable, como agentes de transferencia de cadena, entendiéndose que en el agente de transferencia de cadena no hay grupos nitro ni átomos de halógeno unidos como sustituyentes a los átomos de carbono situados en posición alfa respecto a los grupos carboxilo, anhidrido de ácido, haluro de ácido, hidroxilo y mercapto.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento se aplica a una beta-propiolactona que contiene un átomo de carbono en alfa terciario o cuaternario.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se homopolimeriza una alfa, alfa-dialcohol-beta-propiolactona en la que cada uno de los grupos alcohol contiene como máximo 4 átomos de carbono.

4.- Procedimiento según la reivindicación 23
19.5.67.



3, caracterizado porque se homopolimeriza pivalolactona.

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la concentración de iniciador empleada está comprendida entre 0,0001 y 1% en moles, calculado sobre la lactona.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la concentración de iniciador empleada está comprendida entre 0,001 y 0,5% en moles, calculado sobre la lactona.

15 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el agente de transferencia de cadena se emplea en cantidad de 0,005 a 0,5, en particular de 0,01 a 0,2% en moles, calculado sobre la lactona.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el agente de transferencia de cadena empleado es ácido pivalico.

20 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el agente de transferencia de cadena empleado es fenol.

25 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se emplean mezclas de dos o más de los agentes de transferencia de cadena antes mencionados.

19.5.67.

21 JUN



11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la temperatura de polimerización está comprendida entre 20 y 280°C.

5 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el material de partida es una lactona purificada con ayuda de un isocianato.

10 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un diluyente, estando comprendida entre 0,05 y 0,5 la relación en peso entre lactona y diluyente.

15 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el diluyente empleado es un hidrocarburo saturado que tiene una viscosidad, a la temperatura de polimerización, al menos igual a 7,5 cs, con una relación en peso entre lactona e hidrocarburo comprendida entre 0,2 y 0,4.

20 15.- Procedimiento para polimerizar o copolimerizar beta-lactonas, con ayuda de un iniciador aniónico.

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

25 La presente Memoria consta de dieciocho hojas

escritas a máquina por una sola de sus caras.



21 JUN 1967

Madrid,

P.A.

Alberto de Azabara
[Handwritten signature]