



30 NOV 1967

347073

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS
ET LUBRIFIANTS.

Residencia: 1 & 4, Avenue de Bois-Préau, 92-RUEIL MALMAISON
(Hauts de Seine), Francia

Enunciado: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZA-
DOR DE POLIMERIZACION DE ETERES CICLICOS".

Prioridad: de la solicitud de patente francesa No. P.V.
86.080 del 2 de Diciembre de 1.966.

tm.

30 NOV



El presente invento se refiere a nuevos catalizadores de polimerización de óxidos de alquilenos y sus procedimientos de preparación.

5 Se han propuesto ya, para realizar este tipo de polimerización, numerosos catalizadores, entre los cuales citaremos en particular los compuestos que responden a la fórmula $M'[M(OR)_4]_2$ (más conocidos bajo el nombre de complejos de Meerwein) en los cuales M y M' representan respectivamente metales trivalentes y bivalentes, representando R un radical monovalente de hidrocarburo.

10 Los productos de hidrólisis de los compuestos $Al(OR)_3$ o $Fe(OR)_3$ son susceptibles igualmente de catalizar las reacciones de polimerización.

15 Estos diferentes catalizadores no han proporcionado sin embargo resultados satisfactorios. En efecto, los porcentajes de conversión de monómero en polímero, obtenidos por estos catalizadores, no fueron muy elevados; además, fue necesario operar a temperaturas superiores a los 70°C; por otra parte, las masas moleculares de los polímeros así obtenidos no fueron tampoco satisfactorias.

20 Se ha descubierto ahora que, gracias a los catalizadores del invento, pueden obtenerse grados de conversión superiores a un 75% operando con todo a temperaturas inferiores o iguales a 50°C y durante periodos de polimerización muy inferiores a los que hasta ahora eran necesarios con los catalizadores clásicos.

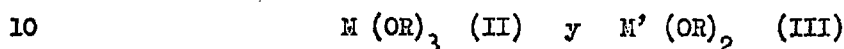
25 Se ha comprobado igualmente que pueden utilizarse estos catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxi y también como catalizadores de politransesterificaciones (por ejemplo en la síntesis del politereftalato de etilenglicol a partir de tereftalato de metilo y de etileno glicol).

30



El procedimiento de preparación de los catalizadores del invento consiste en someter un alcoholato doble que responda a la fórmula $M' [M(OR)_4]_2$ (I) a una hidrólisis parcial por medio de agua destilada en cantidad comprendida entre 10% y 400% (en moles) de la cantidad de complejo sometida a hidrólisis).

En lugar del complejo de fórmula (I) puede someterse de la misma forma al tratamiento de hidrólisis una mezcla de los alcoholatos de los dos metales, es decir, los que responden a la fórmula siguiente:



En las fórmulas (I) a (III), M es un metal trivalente de los grupos III a VIII, o bien arsénico, antimonio o bismuto.

En caso de empleo de los alcoholatos (II) y (III), la relación molar preferida M/M' estará comprendida entre 0,5 : 1 y 3 : 1, especialmente 2 : 1.

No obstante se obtienen resultados satisfactorios con relaciones tan bajas como 1 : 100 y tan elevadas como 100 : 1.

Como ejemplos de metales trivalentes M, mencionaremos con preferencia aluminio, galio, indio y talio.

20 Otros metales utilizables son los de número atómico de 21 a 27, 40 a 45 y 72 a 77 de esta misma clasificación periódica de los elementos.

Bien entendido, cuando el metal perteneciente a los grupos citados anteriormente presenta varias valencias, se utilizará solamente el compuesto del metal en estado trivalente.

25 M' es un metal bivalente seleccionado del grupo II_a y II_b, así como entre los metales de número atómico 22 a 29. También en este caso solo podrá utilizarse el compuesto de M' en estado bivalente para la preparación del sistema catalítico que constituye el objeto del invento.

30



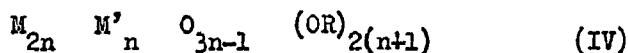
Como metales bivalentes preferidos mencionaremos el cobalto y el cinc.

5 El radical monovalente R que interviene en las fórmulas (I) a (III) y contiene con preferencia de 1 a 30 átomos de carbono podrá escogerse entre los radicales alquilos, cicloalquilos, alqueni-
10 los, cicloalqueni-
los, arilos, aralquilos, alquilari-
los, así como entre los radicales citados anteriormente en los cuales se ha reemplazado un átomo de hidrógeno por un halógeno o el agrupamiento - OR', siendo R' un radical monovalente de hidro-
carburo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Debe quedar bien entendido que en las fórmulas (I) a (III), los radicales R pueden ser idénticos o diferentes.

15 La preparación de los complejos de Meerwein ha sido descrita ampliamente en las publicaciones, por ejemplo en "Methoden der organischen Chemie" de Houben-Weyl, 4ª edición, volumen VI/2, páginas 30 a 32.

20 La hidrólisis parcial del complejo de Meerwein o de la mezcla de alcoholatos de los dos metales conduce a complejos que, en el estado actual de las investigaciones, parecen responder a la fórmula:



en la cual n es un número entero de 1 a 32 y con preferencia de 1 a 4.

25 La hidrólisis puede realizarse sobre los compuestos de fórmulas (I) o mezcla (II + III) presentes en forma sólida o en solución en un disolvente, por ejemplo un hidrocarburo o un disolvente halogenado.

30 En el primer caso, se podrá hacer pasar por ejemplo vapor de agua, diluido o no por un gas inerte, sobre el compuesto en estado sólido.



En el segundo caso, si bien puede introducirse agua pura, es preferible diluir previamente ésta en un disolvente hidrófilo, por ejemplo un alcohol de bajo peso molecular (que contenga por ejemplo de 1 a 5 átomos de carbono) tal como alcohol etílico, propílico, isopropílico, butílico, pentílico, o en disolventes tales como éter etílico, dioxano, tetrahidrofurano, acetona, no siendo esta lista limitativa; se obtiene así un catalizador más activo.

Puede también utilizarse una mezcla de los disolventes mencionados anteriormente, o, juntamente con el disolvente hidrófilo, un co-disolvente tal como por ejemplo benceno, tolueno, xilenos, clorobenceno, ortodichlorobenceno, heptano, octano.

No obstante será preferible operar en medio alcohólico.

La hidrólisis puede efectuarse a temperaturas variables comprendidas entre -10°C y $+230^{\circ}\text{C}$ y con preferencia comprendidas entre $+20^{\circ}$ y $+180^{\circ}\text{C}$.

Se recupera el complejo o el alcoholato doble hidrolizado por cualquier procedimiento clásico, por ejemplo por destilación generalmente a presión reducida o por filtración si el catalizador no es muy soluble en el disolvente de hidrólisis.

Puede eventualmente efectuarse un desecado final del catalizador por ejemplo por liofilización.

Se entiende que podrán utilizarse en mezcla varios complejos hidrolizados de la fórmula IV, presentando cada uno de ellos una cifra n diferente, como sistemas catalíticos de polimerización.

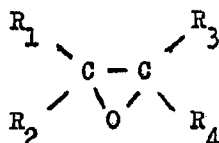
El sistema catalítico que constituye el objeto del invento se utilizará con preferencia para la polimerización de óxidos de alquileno y más particularmente de éteres cíclicos cuyo ciclo comprenda 3 o 4 átomos de carbono, es decir, esencialmente los

30 NOV 1957



epóxidos -1,2 y los epóxidos -1,3 (oxetanos u oxaciclobutanos).
Estos compuestos contienen generalmente de 2 a 20, con prefe-
rencia de 3 a 12 átomos de carbono por molécula.

5 Entre los epóxidos, citaremos más particularmente
los que responden a la fórmula general:



10 en la cual los radicales R_1 a R_4 representan átomos de hidrógeno
y/o radicales de hidrocarburos eventualmente sustituidos por áto-
mos o radicales que no se ven perturbados por la polimerización.
Citaremos más particularmente los radicales alquilos, cicloalquí-
los, arilos, alqueniilos, cicloalqueniilos y haloalquilos.

15 Entre los epóxidos -1,2 citaremos, a título de ejemplos,
los compuestos siguientes: epoxietano, epoxipropano -1,2 epoxibuta-
no -1,2, epoxisobutano, epiclorhidrina, estireno óxido, m. cloro-
estireno óxido, α -metilestireno óxido, ciclohexeno óxido, fenilgli-
cidiléter, los clorofenilglicidiléteres, los metoxifenilglicidil-
20 éteres, metilglicidiléter, isopropilglicidiléter, alilglicidiléter,
butadieno monóxido, vinilciclohexeno monóxido, dicitlopentadieno
monóxido, ciclooctadieno monóxido, isoocteno óxido.

Entre los oxetanos, citaremos más particularmente a tí-
tulo de ejemplos: 3,3 bis (clorometil) - oxaciclobutano, 1,3 -epoxi-
25 propano, 2,4-epoxibutano, 2-metiloxetano, 3,3-bis (cianometil) oxe-
tano, 3,3-dietiloxetano, 3-metil - 3 - propiloxetano, 3-etil - 3-
butil oxetano, etc.

Los diversos monómeros citados anteriormente pueden
utilizarse solos o en mezcla. En particular podrán copolimerizarse
30 dos, tres, cuatro monómeros o más, y obtener así copolímeros dotados



de propiedades particulares.

Las polimerizaciones pueden efectuarse con un amplio margen de temperaturas, por ejemplo entre -80° y $+200^{\circ}\text{C}$, y con preferencia entre 20 y 120°C .

5 Se opera con preferencia en ausencia prácticamente total de oxígeno y de agua o de humedad, según las técnicas generales conocidas en la industria.

10 La proporción de catalizador puede estar comprendida por ejemplo entre $0,001$ y 30 átomos-gramos (totalidad de $\text{M+M}'$) por 100 moles de monómeros. Depende de la velocidad de polimerización deseada, así como de la pureza de los monómeros. Puede añadirse el catalizador antes o después del monómero.

15 Bien el catalizador o bien el monómero pueden añadirse de una sola vez, o en pequeñas cantidades o en continuo. Una de las realizaciones preferidas del invento consiste en añadir aproximadamente 2 a 15% de la totalidad del monómero (o una mezcla de monómeros) a una solución diluida de catalizador, y tras conversión en polímero de 10 a 30% aproximadamente, en añadir a continuación el resto del (o de los) monómero (s).

20 La polimerización puede efectuarse bien en masa bien en solución. A veces es conveniente hacerla en solución. Pueden utilizarse todos los diluentes exentos de agua, de la función alcohol, aldehído, ácido y acetona. Entre los diluentes preferidos pueden citarse a título de ejemplo heptano, hexano, pentano, butano, éter de petróleo, ciclohexano, benceno, tolueno, dioxano, éter etílico, éter isopropílico, cloruro de metileno, cloruro de etileno, etc.

25 Los ejemplos siguientes, facilitados a título no limitativo, ilustran el invento (las temperaturas se expresan en $^{\circ}\text{C}$).

EJEMPLO 1

30 En un matraz purgado con argón seco, se introduce $21,1\text{g}$



30 Oct. 1967

de di-n-butóxido de cinc $(\text{Bu O})_2\text{Zn}$ y 49,2g de tri-n-butóxido de aluminio $(\text{BuO})_3\text{Al}$ lo cual corresponde respectivamente a 0,1 y 0,2 mol de estos dos compuestos organometálicos.

Se añade igualmente 60 cm^3 de xileno.

5 Se lleva la solución a ebullición agitando el medio reaccional.

Se vierte entonces, con un caudal de $0,5\text{ cm}^3$ por minuto, 200 cm^3 de alcohol-n-butílico que contiene 3,6 g de agua.

10 La relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn} [\text{Al} (\text{Bu O})_4]_2$ es igual a 2. La mezcla $2\text{ Al} (\text{Bu O})_3 + \text{Zn} (\text{Bu O})_2$ se conduce en efecto como el complejo de Meerwein ya formado con respecto a la hidrólisis.

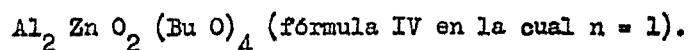
El matraz está cubierto por un refrigerante para condensar los vapores que se escapan del medio reaccional.

15 Se prosigue el caldeo a reflujo durante una hora más después de haber añadido los 200 cm^3 de alcohol.

20 Se destila entonces a presión reducida el alcohol butílico y el xileno. Se obtiene un residuo que se toma en 200 cm^3 de benceno y se seca por liofilización. Se recoge un compuesto organometálico hidrolizado A muy activo como catalizador de polimerización.

25 El análisis de los agrupamientos OR del catalizador A por cromatografía en fase vapor tras hidrólisis con ácido sulfúrico del catalizador y desecado por el sulfato de sosa conduce a la relación alcohol n-butílico/aluminio igual a 1,98. La relación atómica Al/Zn es igual a 2.

Estos dos análisis permiten atribuir al producto hidrolizado A la fórmula:



30 Se utiliza $1/3$ de milimol de este producto hidrolizado A (o sea 1 miliatomo de Al + Zn) para polimerizar $1,4\text{ cm}^3$ de epoxi-



propano - 1,2 en 18 cm³ de heptano a la temperatura de 50°C.

Después de 90 minutos de polimerización, se detiene la reacción por 1 cm³ de isopropilamina.

5 Se disuelve el polímero bruto en el tolueno en cantidad suficiente para obtener una solución poco viscosa. A esta solución se le añade 10 mg de antioxidante.

10 Se lava esta solución de polímero, para desembarazarla de los residuos de catalizadores, por medio de una solución acuosa de ácido clorhídrico y después por una solución de bicarbonato de sosa y finalmente por agua.

Tras evaporación del tolueno en una corriente de aire, se recupera 0,870 de poliepoxiopropano que corresponde a una conversión de 75% con relación al monómero.

15 La viscosidad intrínseca del polímero determinada según el método de P.J. Flory "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, 1953, páginas 309-310, es igual a 6,7 dl/g.

20 A título de comparación, se polimerizó la misma cantidad de epoxipropano por la mezcla (Bu O)₂ Zn y 2 (Bu O)₃ Al no hidrolizado según el procedimiento del invento, utilizando, de la misma forma, 1 miliátomo del conjunto de los dos metales Al + Zn.

Permaneciendo idénticas todas las otras condiciones, la conversión al cabo de 5 días no excedió del 15%.

EJEMPLO 2

25 Se repite el ejemplo 1 haciendo variar la cantidad de agua introducida en el curso de la hidrólisis.

La forma operatoria de la hidrólisis permanece idéntica a la del ejemplo 1 (volumen de alcohol n-butílico introducido en el medio reaccional, temperatura de hidrólisis, etc.)

Los resultados se relacionan en la tabla 1.



Nº de prueba	Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}[\text{Al}(\text{BuO})_4]_2$	Bu OH/Al #	Composición del producto hidrolizado
2 A	3,0	1,5	$\text{Al}_4\text{Zn}_2\text{O}_5(\text{Bu O})_6$
2 B	4,0	1,35	$\text{Al}_6\text{Zn}_3\text{O}_8(\text{Bu O})_8$
2 C	6,7	1,22	$\text{Al}_{10}\text{Zn}_5\text{O}_{14}(\text{Bu O})_{12}$

La relación entre el alcohol butílico y el aluminio ha sido determinada por cromatografía en fase vapor tras descomposición del sistema catalítico según el ejemplo 1.

Se polimeriza $1,4 \text{ cm}^3$ de epoxipropano -1,2 en 18 cm^3 de n-heptano al 50% durante 90 minutos utilizando, como en el ejemplo 1, 1 miliátomo (Al + Zn) de los diferentes catalizadores así obtenidos.

En la tabla II a continuación se relacionan los resultados obtenidos.

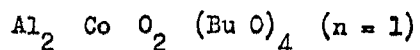
Catalizador	Conversión %
2 A	80
2 B	63,5
2 C	38

En las pruebas 2 B y 2 C podrían haberse obtenido mejores rendimientos aumentando, por ejemplo, la duración de polimerización permaneciendo con todo en tiempos de reacción inferiores a los necesarios en los procedimientos clásicos (cf. ejemplo 1 comparativo).

EJEMPLO 3

Se repite el ejemplo 1 hidrolizando, en las mismas condiciones, 20 g de di-n-butóxido de cobalto $(\text{Bu O})_2\text{Co}$ y 49,2 g de tri-n-butóxido de aluminio $(\text{Bu O})_3\text{Al}$.

El producto hidrolizado analizado por complexometría y por cromatografía en fase gaseosa corresponde a la fórmula:



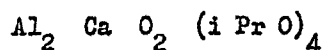
Se utiliza este catalizador para polimerizar epoxi-
propano 1,2 como en el ejemplo 1.

5 Después de 90 minutos de polimerización a 50°C la
conversión en polímero es de 80%. Este presenta una viscosidad
intrínseca de 5,4 dl/g.

EJEMPLO 4

Se prepara, según las condiciones del ejemplo 1, un
catalizador a partir de isopropóxido de calcio y de aluminio.

10 Según el análisis, el catalizador obtenido responde
a la fórmula :



en la cual iPr representa el radical isopropil $[(\text{CH}_3)_2$
CH -] .

15 Este catalizador se utiliza según las condiciones del
ejemplo 1.

Después de 20 horas de polimerización a 50°C la con-
versión en poliepoxipropano es de 20%.

EJEMPLO 5

20 Se copolimeriza 16 cm³ de epoxipropano - 1,2 con 2,3
cm³ de alilglicidiléter en 230 cm³ de heptano por medio de 2 mi-
lilmoles (o sea 6 miliátomos Al + Zn) del sistema catalítico obte-
nido en el ejemplo 1. Permaneciendo todas las demás condiciones
idénticas a las del ejemplo 1, se obtiene al cabo de 5 horas de
25 reacción 10 g de copolímero que presenta una viscosidad intrínse-
ca de 6,7 dl/g.

La dosificación del grado de insaturación del produc-
to según el método de Kempf (Kempf et Peters, Ind. Eng. Chem. anal.
Ed., 15, 453, 1943) muestra que el copolímero contiene 6,7% en mol
30 de alilglicidiléter.



Puede repetirse con éxito el ejemplo 1 sometiendo a hidrólisis, por ejemplo, los catalizadores siguientes, utilizándose los reactivos en las mismas proporciones molares:

- 5 - triisopropóxido de aluminio y dietóxido de titanio
- trietóxido de galio y dietóxido de vanadio
- tributóxido de titanio y dietóxido de manganeso
- tri-isopropóxido de circonio y dietóxido de hierro
- trietóxido de vanadio y dibutóxido de níquel
- trimetóxido de arsénico y dietóxido de magnesio
- 10 - tributóxido de antimonio y dibutóxido de bario
- tributóxido de bismuto y diisopropóxido de cinc
- trietóxido de molibdeno y difenóxido de cadmio
- tributóxido de cromo y di-n.decanóxido de cinc
- trietóxido de hierro y dibutóxido de calcio
- 15 - tributóxido de rodio y dietóxido de cinc
- trietóxido de iridio y diisopropóxido de cinc

Los catalizadores hidrolizados permiten polimerizar el epoxipropano.

20 Los alcoholatos utilizados según el invento pueden prepararse por cualquier método. Por ejemplo puede hacerse reaccionar un halogenuro anhídrido del metal considerado con un alcoholato de sodio o de potasio. Se añade a continuación el alcoholato del otro metal del catalizador. En ciertos casos puede hacerse reaccionar dicho alcoholato de metal alcalino en una mezcla de halogenuros de metal trivalente y de metal bivalente.

25

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

30



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un catalizador de polimerización de éteres cíclicos, caracterizado por el hecho de que se efectúa una hidrólisis parcial de una mezcla de
5 2 compuestos organometálicos de fórmulas $M(OR)_3$ y $M'(OR)_2$ en las cuales M es un metal en estado trivalente escogido de los grupos III a VIII de la clasificación periódica así como entre arsénico, antimonio y bismuto, M' es un metal en estado
10 bivalente escogido del grupo II de la clasificación así como entre los metales de número atómico 22 a 29, los radicales R son radicales monovalentes de hidrocarburos, pudiendo eventualmente sustituirse dichos radicales por halógenos o agrupamientos OR' , siendo R' un radical monovalente de hidrocarburo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los compuestos organometálicos se utilizan en forma de complejo de fórmula $M'[M(OR)_4]_2$.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que la cantidad de agua utilizada
20 en el curso de la hidrólisis está comprendida entre 10% y 400% (en moles) de la cantidad de mezcla de compuestos organometálicos sometidos a hidrólisis.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se efectúa la hidrólisis por
25 medio de agua disuelta en un alcohol de bajo peso molecular.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se efectúa la hidrólisis a una temperatura comprendida entre -10° y $+230^\circ C$.

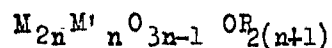
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4,
30 caracterizado por el hecho de que se efectúa la hidrólisis a una



temperatura comprendida entre 20° y 180° C.

7.- Procedimiento de preparación de un catalizador de polimerización de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 de fórmula:

5



en la cual M, M' y R se definen como en la reivindicación 1 y en que n es un número entero de 1 a 32.

10

8.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION DE ETHERES CICLICOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de catorce páginas mecanografiadas.

15

Madrid, 30 de noviembre de 1.967
BERNARDO UNCRIA
P.P.

20

25

30