

352070

P.- 37.997

p 1625 Sp.

Memoria descriptiva



11 ABR. 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V.

entidad / de nacionalidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION
DE UNA O MAS BETA-PROPIOLACTONAS" (Clase Internacio-
nal C08g).

Prioridad: Gran Bretaña, 14 de abril de 1967 números
17.196/67 y 17.197/67.



Es conocido que los poliésteres que consisten en unidades estructurales derivadas de una o más beta-propiolactonas, teniendo al menos el 50% de dichas unidades la fórmula: $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, es decir derivadas de alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona, también conocida como pivalolactona, son productos valiosos que pueden ser empleados para varios fines, incluyendo, por ejemplo, la fabricación de hilos, fibras y películas, y el moldeo de objetos. Se han obtenido resultados particularmente buenos con polímeros al 100%, los denominados homopolímeros de pivalolactona. Sin embargo, los copolímeros de pivalolactona que no tienen más de 50% en moles y preferiblemente no más de 10% en moles, de otras beta-propiolactonas, incluyendo, por ejemplo, beta-propiolactona, alfa, alfa-diethyl-beta-propiolactona y alfa-metil-alfa-etil-beta-propiolactona, también pueden ser empleados como regla general muy ventajosamente.

El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para la polimerización en suspensión en un diluyente hidrocarbonado líquido de una o más beta-propiolactonas, siendo al menos 50% en moles de las mismas de alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona, conocida también como pivalolactona. El invento se refiere además a poliésteres obtenidos por medio de este procedimiento. El invento se refiere también a un procedimiento para

25
26.3.68.

1 ABR



preparar catalizadores apropiados para ser utilizados en dicha polimerización en suspensión, y a catalizadores preparados por medio de este procedimiento.

5 La expresión "polimerización en suspensión" indica una reacción de polimerización, en la que al menos 10% en peso del material de partida monomérico está disuelto en el diluyente líquido, mientras que como máximo solo es soluble 1% en peso del material polimérico resultante, de manera que precipita y provoca el "estado de
10 suspensión" de la mezcla de reacción de polimerización. Con polimerizaciones de este tipo, se pueden utilizar, en calidad de diluyente, hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como por ejemplo heptano. Desde luego, también se pueden emplear mezclas de dichos hidrocarburos.
15 ros.

Los solicitantes han encontrado que en polimerizaciones en suspensión de una o más beta-propiolactonas, siendo al menos 50% en moles de las mismas de pivalolactona, se requieren proporciones de diluyente a
20 lactona o lactonas relativamente altas, por ejemplo una proporción de 10:1, con el fin de asegurar suficiente fluidez de la mezcla de polimerización. Ciertamente, esto no es atractivo. Además, los productos de polimerización tienden a tener bajas densidades aparentes, a saber de aproximadamente 0,1. A estos respectos, las poli-
25
26.3.68.



merizaciones en suspensión efectuadas en un medio líquido, tal como por ejemplo aceites hidrocarbonados viscosos de alto punto de ebullición en los que tanto el monómero como el polímero son sustancialmente insolubles, son más convenientes (véase la patente anterior de la firma solicitante núm. 332.295). Sin embargo, por otro lado, el material hidrocarbonado viscoso no puede ser eliminado con facilidad desde el polímero por medios simples, tales como, por ejemplo, evaporación súbita. Por ejemplo, puede ser separado por lavado con un disolvente volátil, tal como, por ejemplo, heptano si se requiere un poliéster exento de aceite. Los vestigios del disolvente volátil que quedan en el poliéster después de la operación de lavado pueden ser eliminados acto seguido por evaporación. Esta es una operación bastante laboriosa.

El procedimiento mejorado de polimerización en suspensión del presente invento puede realizarse con menores proporciones de diluyente a lactona o lactonas, tales como por ejemplo 2:1, al mismo tiempo que se pueden obtener altas densidades aparentes (desde 0,3 a 0,6 o incluso superiores) del polímero. Además, la polimerización transcurre a una mayor velocidad, y como regla general se obtiene un mayor grado de estabilidad térmica del poliéster. La ventaja general de la polimerización

26.3.68.



en suspensión, la de que los diluyentes de bajo punto
de ebullición empleados en ella son evaporados súbita-
mente con facilidad y no necesitan ser lavados en una
operación de tratamiento adicional, se mantiene, desde
5 luego, totalmente.

De acuerdo con el invento, la polimeriza-
ción de la lactona o lactonas se efectúa en un diluyente
hidrocarbonado líquido que destila, al menos en un 90%
en peso, a la presión atmosférica por debajo de la tem-
10 peratura de 300°C, y en la presencia de un iniciador só-
lido que contiene aniones derivados de uno o más ácidos
carboxílicos, siendo dicho iniciador sustancialmente in-
soluble en el diluyente hidrocarbonado, es decir solu-
ble como máximo hasta 1% en peso, estando libre de hi-
15 drógeno activo, y estando seleccionado de la clase que
consiste en (A) betainas que tienen un peso molecular
inferior a 10.000, (B) los denominados polímeros previos
"vivos", que pueden ser o no ser betainas, con un peso
molecular entre 200 y 10.000 y obtenidos haciendo reac-
20 cionar una beta-lactona con un agente nucleofílico en
una proporción molar entre 20:1 y 1:40, y (C) mezclas de
dos o más iniciadores que pertenecen a la subclase (A)
y/o a la subclase (B).

Se prefiere la utilización como diluyente de
25 un hidrocarburo líquido o de una mezcla líquida de hidro
26.3.68.



carburos con un punto de ebullición o un margen de ebullición (a la presión atmosférica) entre -50 y 200°C, en particular entre 60 y 125°C. Se deberá apreciar que el término "líquido" se refiere al estado del diluyente

5 hidrocarbonado bajo las condiciones de la reacción de polimerización. Compuestos hidrocarbonados apropiados para ser utilizados solos o en combinación son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos saturados tales como pentano, heptano, ciclohexano, 1,4-di

10 metilciclohexano, isooctano, y los productos conocidos como "alcoholatos de aviación". Cuando se utilizan hidrocarburos de punto de ebullición muy bajo, tales como por ejemplo propano o butano, se requerirán como regla general presiones superiores a la atmosférica durante

15 --la-polimerización.

En la práctica, el iniciador de polimerización, que en cualquier caso debe tener una solubilidad que no pase de 1% en peso, tendrá normalmente una solubilidad demasiado pequeña para ser susceptible de ser

20 medida. El peso molecular está preferiblemente entre 1.000 y 8.000, en lo que concierne a los iniciadores de la subclase (B), y entre 100 y 300, en lo que concierne a los iniciadores de la subclase (A). Desde luego, existe una relación entre la solubilidad de los iniciadores

25 de la subclase (B) y sus pesos moleculares. La solubili

26.3.68.



dad tiende a ser demasiado alta con dichos iniciadores si estos tienen bajos pesos moleculares, mientras que con pesos moleculares crecientes de los polímeros previos, sus actividades iniciadoras tienden a disminuir.

5 En general, la actividad iniciadora es inactivamente baja con pesos moleculares superiores a 10.000.

La condición de que el iniciador debe estar libre de hidrógeno activo ha de ser satisfecha teniendo en cuenta el riesgo de que de lo contrario los extremos "vivos" de las cadenas poliméricas en crecimiento, en que existe un grupo aniónico $-COO^-$, serían desactivados con facilidad.

La polimerización de beta-propiolactona no sustituida en la presencia de betaina ha sido descrita en la memoria de la patente británica número 1.016.394, la cual, sin embargo, no sugiere de ninguna manera que se han de obtener importantes ventajas utilizando el procedimiento del presente invento.

La polimerización de pivalolactona en diluyentes hidrocarbonados en la presencia de agentes nucleofílicos, por ejemplo fosfinas o aminas terciarias o compuestos de fosfonio o de amonio, ha sido descrita y reivindicada en la patente británica anterior 1.028.928 de la firma solicitante. Sin embargo, las ventajas proporcionadas por los iniciadores que han de ser empleados

25
26.3.68.



en el procedimiento del presente invento no han sido indicadas en la descripción concerniente a dicha solicitud de patente anterior. Se admite que durante la polimerización de pivalolactona por ejemplo con bromuro de tetrabutilfosfonio o trifenilfosfina se formarán como
5 productos intermedios polímeros previos que tienen pesos moleculares entre 200 y 10.000, pero estos polímeros previos de menor peso molecular apenas tienen ninguna posibilidad de precipitar.

10 La primera operación de la polimerización de pivalolactona o de la copolimerización de pivalolactona con una o más de otras beta-propiolactonas, es invariablemente la formación de un aducto de una molécula del iniciador y una molécula de pivalolactona. Este aduc
15 to tiene, por un lado, un grupo aniónico -COO^- , y la propagación de la polimerización tiene lugar por la adición de una segunda molécula de pivalolactona a este grupo aniónico. Este tipo de adición puede proseguir, ya que en cada operación existe de nuevo un grupo aniónico
20 -COO^- en el extremo "vivo" de la cadena. Con pivalolactona, o con pivalolactona con 50% en moles como máximo de otras beta-propiolactonas, la propagación, es decir la adición de nuevas moléculas de lactona, es mucho más rápida que la iniciación, es decir la primera operación
25 de adición. La alta velocidad de la propagación es pro-
26.3.68.

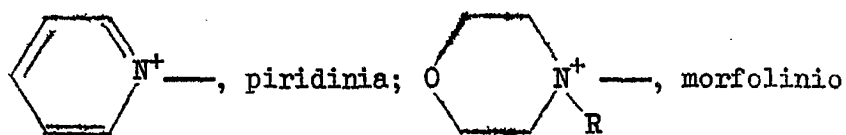


bable que provoque las densidades aparentes indeseable-
mente bajas cuando están presentes polímeros previos
"vivos" en estado disuelto. Cualquiera que pueda ser la
veracidad de esta explicación teórica, es una realidad
5 el hecho de que es conveniente que, de acuerdo con el
presente invento, la propagación ulterior se efectúe
sobre polímeros previos de bajo peso molecular que no
estén disueltos sino presentes en estado sólido.

Los iniciadores de la subclase (A) del pre-
sente invento, es decir betainas, tales como por ejem-
plo $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, ya son suficientemente insolubles
en el diluyente, lo cual puede explicar porque propor-
cionan también buenos resultados cuando se emplean tal
como están para iniciar la polimerización.

15 El término "betainas" designa compuestos
que pueden ser considerados como sales internas, y que
tienen en sus moléculas un grupo aniónico $-\text{COO}^-$ y lo
que puede ser denominado un catión "onio" tal como por
ejemplo R_3N^+ , amonio;

20



R_3P^+ , fosfonio; R_3As^+ , arsonio; R_3Sb^+ , estibonio; y
25 R_2S^+ , sulfonio (en que R designa un radical orgánico

26.3.68.



con la posibilidad de que dos grupos R pueden estar conec-
tados también para formar una estructura de anillo). Ejem-
plos de iniciadores apropiados de este tipo son las sa-
les internas de (carboximetil)trimetilamonio (es decir
5 betaina en el sentido original restringido, que tiene
la fórmula: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$), (2-carboxietil)piridinio,
1-carboxiundecil)trimetilamonio, (1-carboxietil)tribu-
tilfosfonio, (carboximetil)dimetilsulfonio y 3-carboxi-
1-metilpiridinio.

10 Sin embargo, los iniciadores preferidos son
los polímeros previos de la subclase (B), que pueden te-
ner o no tener la estructura de betaina. Se ha encontra-
do que dichos polímeros previos son preparados conve-
nientemente haciendo reaccionar una o más alfa,alfa-dial-
15 cohil-beta-propiolactonas con un agente nucleofílico,
que está libre de hidrógeno activo, en una proporción
molar entre 20:1 y 1:40, y separando después el polímero
previo formado desde la mezcla de reacción. Si el ini-
ciador ha de ser empleado para producir un homopolímero
20 de pivalolactona, solo se deberá emplear en su prepara-
ción esta alfa,alfa-dialcohol-beta-propiolactona parti-
cular. En general, se han de emplear preferiblemente
las mismas alfa,alfa-dialcohol beta-propiolactonas que
han de entrar en el polímero o copolímero final, siendo
25 también preferiblemente iguales las proporciones. Sin
26.3.68.



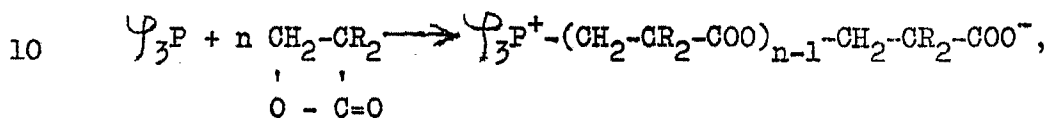
embargo, en principio, se pueden emplear todos los polímeros previos derivados de una o más beta-lactonas como iniciadores de la subclase (B) en el procedimiento de polimerización en suspensión del invento.

5 La formación de polímeros previos de beta-propiolactona no sustituida ha sido descrita, por ejemplo, por Gresham y colaboradores en J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), pag. 1371, y en la memoria de la patente francesa número 1.326.423. En la página 5 de esta memoria de patente se dice que, aunque se pueden aislar con
10 facilidad aductos de peso molecular inferior de beta-propiolactona no sustituida y de aminas, esto no ocurre con aductos análogos derivados de una alfa,alfa-dialcohol-beta-propiolactona. Sin embargo, se ha encontrado
15 ahora que se pueden aislar dichos polímeros previos de peso molecular inferior, con la condición de que se seleccionen apropiadamente las proporciones molares de los reaccionantes. Las alfa,alfa-dialcohol-beta-lactonas a partir de las que se ha de preparar el polímero previo
20 tienen la fórmula $\text{CH}_2-\text{CR}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \text{O}$, en que los R representan grupos alcohol, que pueden ser o no ser idénticos, y que, preferiblemente, tienen como máximo 4 átomos de carbono. Ejemplos de dichas lactonas son alfa-metil-
25 alfa-etil-beta-propiolactona, alfa,alfa-dietil-beta-pro
26.3.68.

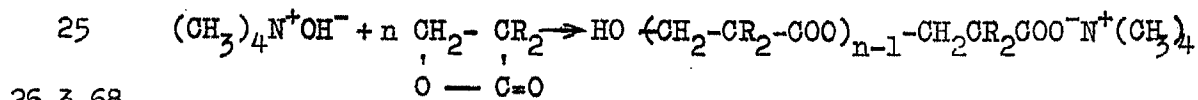


piolactona, alfa,alfa-dibutil-beta-propiolactona y alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona, también conocida como pivalolactona.

Si se utilizan como agentes nucleofílicos fosfinas, estibinas, arsinas, aminas, sulfuros o sulfóxidos terciarios, se obtendrán polímeros previos del tipo de la betaina a partir de la reacción con una alfa, alfa-dialcohol-beta-propiolactona, por ejemplo por medio de una reacción del siguiente tipo:



en que Y representa un grupo fenol. Sin embargo, si el agente nucleofílico es un compuesto de metal alcalino, por ejemplo un hidróxido, sulfhidrato, fenolato, tiofenolato, alcoholato o mercaptida de metal alcalino, una sal de metal alcalino de un ácido orgánico o inorgánico, o un compuesto organometálico tal como un compuesto alcoholico o arílico de metal alcalino o si el agente nucleofílico es una sal cuaternaria de fosfonio, estibonio, arsonio, amonio o una sal terciaria de sulfonio de un ácido orgánico o inorgánico, se puede formar un polímero previo que no sea una betaina, por ejemplo por medio de una reacción del siguiente tipo:





Ejemplos de dichos agentes nucleofílicos son bromuro de litio, yoduro de potasio, acetato de sodio, estearato de sodio, pivalato de potasio, hidróxido de sodio, sulfhidrato de litio, cresolato de potasio, sulfuro de dibutilo, sulfóxido de dimetilo, yoduro de trimetilsulfonio, trimetilamina laurato de tetrametilamonio, tributilfosfina, trifenilarsina, metildietil estibina, bromuro de tetrabutilfosfonio, butil-litio y naftaleno de sodio. Se prefieren entre estos agentes nucleofílicos las fosfinas, estibinas y arsinas terciarias.

Se ha encontrado que con el fin de obtener el polímero previo deseado, la alfa, alfa-dialcohol-beta-propiolactona y el agente nucleofílico han de ser hechos reaccionar en una proporción molar entre 20:1 y 1:40, y preferiblemente en una proporción molar entre 4:1 y 1:10. Convenientemente, la lactona es añadida al agente nucleofílico para asegurar que durante todo el tiempo de reacción nunca sea demasiado alta la proporción molar.

La reacción se efectúa apropiadamente en un diluyente líquido inerte aunque se pueden utilizar, si así se desea, diluyentes gaseosos, por ejemplo en un reactor del tipo de lecho fluidificado. Se apreciará que el término "líquido" se refiere de nuevo al estado del diluyente bajo las condiciones de reacción. Diluyentes

26.3.68.



apropiados son, por ejemplo, hidrocarburos, ésteres, ésteres e hidrocarburos halogenados. Sin embargo, se apreciará que con la utilización de agentes nucleofílicos fuertemente básicos, tales como por ejemplo NaOH, los
5 ésteres e hidrocarburos halogenados pueden no ser inertes cuando se utilizan como diluyentes. Se prefiere generalmente la utilización como diluyentes, de hidrocarburos que hierven por debajo de 300°C a la presión atmosférica.

10 La presencia de agua y otros disolventes próuticos tales como, por ejemplo, alcoholes, fenoles y ácidos, es indeseable, aunque se pueden tolerar en la mezcla de reacción cantidades secundarias de agua o alcoholes, por ejemplo hasta 5% en peso. El término "disolven
15 tes próticos" designa a disolventes que son capaces, bajo condiciones apropiadas, de suministrar protones a otras moléculas, iones o radicales presentes en el medio.

Las temperaturas preferidas para la reacción
20 entre la lactona o lactonas y el agente nucleofílico están entre 0 y 200°C, y especialmente entre 10 y 150°C.

Quando se utiliza un diluyente líquido, el polímero previo precipitará después de algún tiempo, usualmente en la forma de un polvo fino. Preferiblemente,
25 te, se deja reposar a la mezcla de reacción durante un
26.3.68.



período entre 5 y 60 minutos después que se ha completa-
do la adición de los reaccionantes, para asegurar una
precipitación sustancialmente completa del polímero pre-
vio. Puede ser conveniente que la mezcla de reacción sea
5 agitada suavemente durante este período. Si en ciertos
disolventes, tales como ésteres y cetonas, es demasiado
alta la solubilidad del polímero previo, la precipita-
ción puede ser activada por adición de otros líquidos,
por ejemplo uno o más éteres y/o hidrocarburos líquidos.
10 El polímero previo puede ser aislado por medios convencio-
nales tales como, por ejemplo, filtración, centrifuga-
ción, decantación o secado por pulverización. Subsiguien-
temente, puede ser lavado, si es necesario o se desea,
por ejemplo con un disolvente volátil, tal como por
15 ejemplo pentano. Como regla general es muy deseable el
lavado si el polímero previo no es del tipo de betaina.
Ocasionalmente, puede ser admisible abstenerse de sepa-
rar el polímero previo y el diluyente, y utilizar la
mezcla global de diluyente y polímero previo para ini-
20 ciar una reacción de polimerización adicional.

La cantidad del iniciador que se ha de uti-
lizar en la reacción de polimerización del invento está
preferiblemente entre 0,01 y 10% en peso, y más preferi-
blemente entre 0,1 y 2% en peso, basado en el peso del
25 monómero o monómeros. La polimerización se lleva a cabo
26.3.68.



preferiblemente a una temperatura dentro del margen entre 0 y 150°C, y lo más preferiblemente dentro del margen entre 60 y 100°C. Preferiblemente, la proporción en peso de monómero a diluyente hidrocarbonado no pasa de 0,7:1, y lo más preferiblemente está dentro del margen entre 0,2:1 y 0,5:1.

EJEMPLO I

A. Preparación del iniciador polímero previo.

A una solución hirviente de 157 g (0,6 moles) de trifenilfosfina en 540 ml de 1,2-dimetoxietano se añadieron 10 g (0,1 moles) de pivalolactona. La mezcla fue calentada a reflujo durante 1,75 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, el polímero previo fue filtrado, lavado con éter y secado. El rendimiento fue de 8,5 g, el contenido de fósforo fue de 0,35%, correspondiente a un peso molecular de 8.600. El peso molecular, determinado con la ayuda de una cromatografía por permeación o penetración a través de gel, fue de 7.200.

20 B. Polimerización.

A una suspensión agitada de 1 g de este polímero previo en 200 ml de alcoholato de aviación (punto de ebullición 100 a 170°C) se añadieron gota a gota, durante 2 horas a 100°C, 100 g de pivalolactona. La mezcla fue mantenida a 100°C durante 18 horas. La filtración

25
26.3.68.



ción produjo 88 g de polímero, densidad aparente 0,40 g/ml, viscosidad intrínseca 4,3 dl/g (medida en ácido trifluoroacético a 25°C). No tuvo lugar ensuciamiento del reactor, ni se encontraron dificultades con la agita-
5 ción de la mezcla de polimerización.

C. Experimento comparativo.

Cuando, bajo las mismas condiciones, se efectuó un experimento de polimerización comparativo en que el iniciador de polímero previo fue reemplazado por
10 1 g (0,004 moles) de trifenilfosfina, la viscosidad de la mezcla de reacción se hizo demasiado alta para la agitación después de 3 a 4 horas, impidiendo un trabajo adecuado. Con el fin de obtener una mezcla de reacción apta para ser agitada, la cantidad de pivalolactona
15 hubo de ser reducida desde 100 g a 15 g. Bajo las mismas condiciones, (empleando 150 mg de trifenilfosfina) resultó un polímero que tenía una densidad aparente de 0,1 g/ml y una viscosidad intrínseca de 4,0 dl/g. El agitador y las paredes del reactor estaban cubiertas
20 con polímero, el cual solo pudo ser eliminado con dificultad.

EJEMPLO II

Bajo las mismas condiciones que se describen en el Ejemplo I (B), se realizó un experimento en
25 el que la totalidad de la lactona fue añadida al siste-
26.3.68.



ma de reacción al comienzo. Después de 20 horas, el rendimiento de polímero era de 94 g, la densidad aparente era de 0,29 g/ml y la viscosidad intrínseca era de 5,9 dl/g.

5 EJEMPLO III

A. Preparación del iniciador polímero previo.

10 A una solución de 60,6 g (0,3 moles) de tri-
butilfosfina en 180 ml de dimetoxietano se añadieron 30
g (0,3 moles) de pivalolactona a la temperatura ambien-
te, después de lo cual la mezcla fue agitada durante 3
horas. Después de almacenar durante la noche a -10°C, se
separaron por filtración 30 g de polímero previo, que
tenía un contenido de fósforo de 0,49% en peso, que co-
rresponde a un peso molecular de 6.300.

15 B. Polimerización.

20 A una suspensión agitada de 1 g de este po-
límero previo en 200 ml de alcoholato de aviación se añ-
dieron gota a gota, durante 2 horas, 100 g de pivalolac-
tona a 100°C. Después de 20 horas de tiempo de reacción
total, el polímero fue filtrado. El rendimiento era de
100 g, la densidad aparente era de 0,42 g/ml, y la vis-
cosidad intrínseca era de 4,3 dl/g.

EJEMPLO IV

25 A una suspensión de 0,25 g del polímero pre-
vio preparado tal como se describe en el ejemplo III (A)
26.3.68.



5 en 200 ml de alcoholato de aviación, se añadieron, a 80°C durante 1 hora, 100 g de pivalolactona. El tiempo total de reacción fue de 20 horas; la filtración produjo 95 g de polímero con una densidad aparente de 0,39 g/ml y una viscosidad intrínseca de 4,7 dl/g.

EJEMPLO V

A. Preparación del iniciador polímero previo.

10 A una solución hirviente de 1,4 g de pivalato de potasio anhidro en 90 ml de dimetoxietano se añadieron 10 g (0,1 moles) de pivalolactona. La mezcla fue calentada a reflujo durante 2 horas, y fue enfriada hasta la temperatura ambiente. La filtración produjo 4 g de polímero previo.

B. Polimerización.

15 A una suspensión de 1 g de este producto en 200 ml de alcoholato de aviación se añadieron 100 g de pivalolactona en 2 horas a 100°C. Después de 20 horas de tiempo de reacción total, la filtración produjo 83 g de polímero que tenía una densidad aparente de 0,68 g/ml y una viscosidad intrínseca de 1,50 dl/g.

EJEMPLO VI

A. Preparación del iniciador polímero previo.

25 A una solución de 15,8 g (0,05 moles) de bromuro de tetrabutilfosfonio en 84 ml de dimetoxietano se añadieron a la temperatura ambiente 9,3 g (0,093 moles) de pivalolactona. El tiempo total de reacción fue de 20 horas; la filtración produjo 95 g de polímero con una densidad aparente de 0,39 g/ml y una viscosidad intrínseca de 4,7 dl/g.

26.3.68.



les) de pivalolactona. La mezcla fue agitada durante 80 minutos, reposó durante la noche a -10°C y fue filtrada. El rendimiento del polímero previo fue de 14,7 g y el peso molecular, determinado por el método de la presión de vapor fue de 420.

5 **B. Polimerización.**

De acuerdo con el método descrito en el ejemplo V (B), se polimerizó pivalolactona con este polímero previo. Rendimiento: 92 g, densidad aparente 0,19, viscosidad intrínseca: 3,2 dl/g.

10 **EJEMPLO VII**

A. Preparación del iniciador polímero previo.

A una solución hirviente de 92,5 g (0,5 moles) de tri-n-butilamina en 95 ml de dimetoxietano se añadieron 10 g (0,1 moles) de pivalolactona. La mezcla fue calentada a reflujo durante 1 hora, enfriada hasta la temperatura ambiente y filtrada. Rendimiento de polímero previo: 5 g; contenido de nitrógeno: 0,39%, correspondiente a un peso molecular de 3.600.

15 **B. Polimerización.**

De acuerdo con el método del ejemplo V (B) se polimerizó pivalolactona con este polímero previo. Rendimiento: 40 g de polímero, densidad aparente: 0,40 g/ml, viscosidad intrínseca 2,4 dl/g.

26.3.68.



EJEMPLO VIII

A. Preparación del iniciador polímero previo.

A una solución hirviente de 2,6 g (0,03 moles) de LiBr en 270 ml de dimetoxietano se añadieron 30 g (0,3 moles) de pivalolactona, después de lo cual la solución fue calentada a reflujo durante 1 hora. Después de reposar durante la noche a -10°C , el polímero previo fue filtrado; el rendimiento fue de 4,9 g y el peso molecular, determinado con la ayuda del método de la presión de vapor, fue de 1.830.

B. Polimerización.

La polimerización con este polímero previo, de la manera descrita en el ejemplo V (B), dio como resultado 18 g de polímero que tenía una densidad aparente de 0,38 g/ml y una viscosidad intrínseca de 0,25.

EJEMPLO IX

A. Preparación del iniciador polímero previo.

Una solución de 26,3 g (0,1 moles) de trifetilfosfina y 8,35 g (0,12 moles) de beta-propiolactona en 90 ml de 1,2-dimetoxietano fue calentada a reflujo durante 2,5 horas. Después de reposar durante la noche, se obtuvieron 6,5 g de polímero previo que tenía un peso molecular de 1.900.

B. Polimerización.

La polimerización de pivalolactona con este



polímero previo, de la manera descrita en el Ejemplo V (B), produjo 96 g de polímero que tenía una densidad aparente de 0,32 g/ml y una viscosidad intrínseca de 5,3 dl/g.

5 EJEMPLO X

A. Preparación del iniciador polímero previo.

Una mezcla de 505 mg (2,5 milimoles) de tri-
butilfosfina, 0,25 g (0,25 milimoles) de pivalolactona
y 20 ml de alcoholato de aviación fue calentada hasta
10 el punto de ebullición y mantenida a reflujo durante 1
hora, después de lo cual precipitó el polímero previo.

B. Polimerización.

Se añadieron 280 ml de alcoholato de aviación
a la mezcla de reacción, se llevó la temperatura hasta
15 60°C y se añadieron 100 g de pivalolactona durante 2 ho-
ras. Después de un tiempo total de reacción de 3 horas,
el polímero fue filtrado para dar 95 g de producto que
tenía una viscosidad intrínseca de 2,2 dl/g y una densi-
dad aparente de 0,28 g/ml.

20 Los siguientes ejemplos XI a XV se refieren
solo a la preparación de polímeros previos. No contienen
descripciones de reacciones de polimerización.

EJEMPLO XI

A una solución hirviente de 524 g (2,0 moles)
25 de trifenilfosfina en 1800 ml de 1,2-dimetoxietano se
26.3.68.



añadieron 20 g (0,2 moles) de pivalolactona, después de lo cual el líquido fue calentado a reflujo durante 1,75 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, el polímero previo fue filtrado y lavado con éter para dar 17,5 g de producto con un contenido de fósforo de 0,46%, que corresponde a un peso molecular de 6740.

EJEMPLO XIII

A una solución de 30 g (0,115 moles) de tri-
fenilfosfina en 50 ml de cloroformo se añadieron gota
a gota, a la temperatura ambiente en un tiempo de 0,5
horas, 2 ml (0,02 moles) de pivalolactona. Después de
reposar a -10°C durante 2 días, el polímero previo ha-
bía precipitado, y fue filtrado y lavado con CS_2 . El
rendimiento fue de 1,5 g; el peso molecular de acuerdo
con el contenido de fósforo (1,60%) era de 1900.

EJEMPLO XIII

A una solución de 323 g (1,6 moles) de tri-
butilfosfina en 960 ml de dimetoxietano se añadieron a
la temperatura ambiente 20 g (0,2 moles) de pivalolacto-
na, después de lo cual el líquido fue agitado durante 3
horas. Después de reposar durante la noche a -10°C , el
polímero previo fue filtrado y lavado con pentano; ren-
dimiento 21 g. El contenido de fósforo era de 1,29%,
que corresponde a un peso molecular de 2.400. El peso
molecular, determinado por el método de cromatografía
26.3.68.



por penetración a través de gel, era de 3.200.

EJEMPLO XIV

5 Una mezcla de 2,62 g de trifenilfosfina (0,01 moles), 1 g (0,01 moles) de pivalolactona y 9 ml de alcoholato de aviación, fue agitada bajo reflujo durante 20 minutos. La filtración produjo 1 g de polímero previo.

EJEMPLO XV

10 Una solución de 3 g (0,03 moles) de pivalolactona en 50 ml de cloroformo fue añadida gota a gota, en un tiempo de 0,5 horas, a una solución de 55 g (0,2 moles) de trifenilfosfina en 50 ml de cloroformo a la temperatura ambiente, con agitación. Después de reposar durante la noche a la temperatura ambiente, la mitad
15 del cloroformo fue evaporada sobre el baño de vapor de agua y, después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se añadieron 200 ml de éter. El precipitado fue filtrado, lavado con éter y secado. Rendimiento 2,7 g; contenido de fósforo 6,7%, correspondiente a un peso molecular de 460; peso molecular, de acuerdo con el método
20 de la presión de vapor: 405.

26.3.68.

1 ABR. 1968



REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la polimerización en suspensión de una o más beta-propiolactonas, de las cuales al menos el 50% en moles es de pivalolactona, caracterizado por que la polimerización de la lactona o
5 lactonas se lleva a cabo en un diluyente hidrocarbonado líquido, el cual destila, al menos en un 90% en peso, a la presión atmosférica por debajo de la temperatura de 300°C, y en la presencia de un iniciador sólido que contiene aniones derivados de uno o más ácidos carboxílicos, siendo dicho iniciador sustancialmente insoluble en
10 el diluyente hidrocarbonado, es decir soluble como máximo en 1% en peso, estando libre de hidrógeno activo y estando seleccionado de la clase que consiste en (A) betainas que tienen un peso molecular inferior a 10.000,
15 (B) los denominados polímeros previos "vivos" que pueden ser o no ser betainas, con un peso molecular entre 200 y 10.000, y obtenidos haciendo reaccionar una beta-lactona con un agente nucleofílico en una proporción molar entre 20:1 y 1:40, y (C) mezclas de dos o más iniciadores que pertenecen a la subclase (A) y/o a la subclase
20 (B).

22
26.3.68.

2.- Un procedimiento según la reivindicación



1, caracterizado porque al menos el 90% en moles de las beta-propiolactonas que han de ser polimerizadas es de pivalolactona.

5 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la pivalolactona es homopolimerizada.

10 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el diluyente hidrocarbonado tiene un punto de ebullición entre -50 y 200°C.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el diluyente hidrocarbonado tiene un punto de ebullición entre 60 y 125°C.

15 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el diluyente hidrocarbonado es un hidrocarburo alifático o cicloalifático saturado.

20 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se utiliza un iniciador de la subclase (A), que tiene un peso molecular entre 100 y 300.

25 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se utiliza un iniciador de la subclase (B) que tiene un peso molecular entre 1000 y 8000.

26.3.68.

11 ABR. 1968



5 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes con la excepción de la reivindicación 7, caracterizado por que el iniciador es un polímero previo de la subclase (B), que tiene una estructura de betaina.

10 10.- Un procedimiento para la preparación de un polímero previo "vivo" que se puede emplear como iniciador de la subclase (B) en un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes con la excepción de la reivindicación 7, caracterizado por que se hacen reaccionar una o más alfa, alfa-dialcohol-beta-propiolactonas con un agente nucleofílico, que está libre de hidrógeno activo, en una proporción molar entre 20:1 y 1:40, y después se separa el polímero previo formado desde la mezcla de reacción.

15 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la lactona o lactonas tienen la fórmula $\text{CH}_2-\text{CR}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \text{O}$, en que los R representan un grupo alcohol que no tiene más de 4 átomos de carbono.

20 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que se hace reaccionar pivalolactona con el agente nucleofílico.

25 13.- Un procedimiento según una cualquiera
26.3.68.



de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que el agente nucleofílico utilizado es una fosfina, estibina o arsina terciaria.

5 14.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que la lactona y el agente nucleofílico son hechos reaccionar en una proporción molar entre 4:1 y 1:10.

10 15.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que durante la reacción la lactona es añadida al agente nucleofílico.

15 16.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en un diluyente inerte líquido.

17.- Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que el diluyente es un hidrocarburo que hierve por debajo de 300°C.

20 18.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo entre 10 y 150°C.

25 19.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 18, caracterizado por que la mezcla de reacción es dejada reposar durante al menos 5 minutos.
26.3.68.



20.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 19, caracterizado por que el polímero previo es lavado después de su separación.

5 21.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 con la excepción de la reivindicación 7, caracterizado por que se utiliza un iniciador de la subclase (B), que ha sido obtenido por reacción de una beta-lactona con una fosfina, estibina o arsina terciaria.

10 22.- Un procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por que se utiliza un iniciador de la subclase (B) obtenido según las reivindicaciones 10 a 20.

14 23.- Un procedimiento según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, 21 y 22, caracterizado por que se utiliza el iniciador en una cantidad entre 0,1 y 2% en peso, basado en el monómero o monómeros.

20 24.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, 21, 22 y 23, caracterizado por que la polimerización se efectúa a una temperatura entre 60 y 100°C.

25 25.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9 y 21 a 24, caracterizado por que la proporción en peso de monómero a diluyente hidrocarbonado es de 0,2 a 0,7.

26.- Un procedimiento para la polimerización en suspensión de una o mas beta-propiolactonas.

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

30



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

11 ABR. 1968

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizabeta
Alberto de Elizabeta

9.4.68 LJM.