

357356

P.-39.283

P 1641 Sp

Memoria descriptiva



1968

29 SEP. 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~denacionalidad~~ holandesa

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CONTINUA EN
MASA DE BETA-LACTONAS"



El invento se refiere a un procedimiento para la polimerización en masa de beta-lactonas con un átomo de carbono-alfa terciario o cuaternario en la presencia de un catalizador de polimerización.

5 Las beta-lactonas con un átomo de carbono alfa-terciario o cuaternario pueden ser polimerizadas en masa en presencia de catalizadores para formar poliésteres lineales con un alto peso molecular (vease por ejemplo la memoria de Patente británica 1.028.928)

10 Como la polimerización de beta-lactonas es una reacción exotérmica, la temperatura de la masa de polimerización aumenta intensamente durante la polimerización en masa. Debido a este aumento de temperatura, aumenta la velocidad de polimerización, y por esta razón, una vez se ha iniciado la reacción de
15 polimerización, conduce rápidamente a una polimerización total o casi total del monómero disponible, a menos que se adopten medidas especiales para controlar la temperatura. Si no se emplea un control especial de temperatura, el polímero formado en un
20 procedimiento de polimerización en masa es un líquido con una alta viscosidad, ya que el calor liberado durante la reacción de polimerización es suficiente para calentar el polímero formado hasta por encima de su punto de fusión.

Si la polimerización se ha de llevar a cabo de manera continua sin control de temperatura o sin suficiente control de
25 temperatura para evitar un gran aumento de la velocidad de poli



merización con formación de polímero fundido, se ha de superar dos dificultades: (a) la masa polimerizada viscosa debe ser transportada a través del reactor y retirada del mismo, y (b) se debe evitar transferencia de calor liberado durante la polimerización al monómero en el sistema de suministro de monómero, ya que esto puede dar lugar a una polimerización a destiempo del monómero en dicho tema de suministro.

El invento proporciona una solución para estos problemas en la polimerización continua en masa de beta-lactonas.

De acuerdo con el invento, la polimerización continua en masa de beta-lactonas con un átomo de carbono alfa terciario o cuaternario, en presencia de un catalizador de polimerización se lleva a cabo por un procedimiento que comprende efectuar la polimerización en el espacio de trabajo de una bomba alternativa o de una bomba de engranajes.

El espacio de trabajo de una bomba alternativa o de una bomba de engranajes dentro del alcance de este invento es el espacio en el cual una cierta cantidad del material que ha de ser bombeado es separado de la masa de este material con el fin de ser transportado por medio de las partes móviles de la bomba. Así, en una bomba alternativa, el espacio de trabajo de esta bomba comprende el máximo espacio de la bomba entre la válvula de entrada y la válvula de salida, que puede ser llenado con material que ha de ser bombeado, mientras que en una bomba de engranajes el espacio de trabajo comprende el espacio entre



los engranajes y el espacio entre los engranajes y la pared interior de la bomba.

En general, las bombas de engranajes son preferidas - a las bombas alternativas, ya que las últimas pueden dar lugar a dificultades debidas a la presencia de válvulas. Los líquidos que han de ser transportados por la bomba de acuerdo con el invento consiste en beta-lactona y polímero fundido, teniendo el último en general alta viscosidad, lo cual plantea fuertes exigencias sobre dichas, válvulas. Además, en casos de mal funcionamiento en que el polímero podría solidificarse parcialmente en la bomba, se pueden inhibir los movimientos de las válvulas, dando lugar a un transporte inadecuado y a una polimerización - correspondientemente incontrolable de la beta-lactona.

El término "bomba engranajes", tal como se utiliza dentro del alcance de este invento, comprende no solamente bombas que consisten básicamente en un par de ruedas en engrane constante, sino también las denominadas bombas de lóbulos, que contienen rotores especialmente configurados con dos o mas lóbulos en lugar de dientes de engranajes.

En la clase de bombas de engranajes que comprende bombas de engranajes externos y bombas de engranajes internos, se prefieren las bombas de engranajes externos, que consisten en un par de ruedas en engrane constante en una envolvente o caja bien ajustada.

En una realización preferida del invento, la polimerización



zación se conduce en la bomba de tal manera que la masa que -
contiene polímero que sale de la bomba está en el estado líquido
y tenga una temperatura de como máximo 100°C, preferible-
mente 50°C, por encima del punto de fusión del polímero puro.

5 Cuando se utilizan en esta Memoria las palabras po-
limerizar, polimerización y polímero, se deberá entender que
estos términos incluyen copolimerizar, copolimerización y copo-
límico. Por copolimerización se entiende la polimerización -
conjunta de diferentes betas-lactonas con un átomo de carbono
10 alfa-terciario o cuaternario entre ellas, o de una o más de ta-
les beta-lactonas con uno o más compuestos polimerizables de
otra clase. Ejemplos de compuestos que pueden ser copolimeriza-
dos son beta-lactonas con un átomo alfa secundario, compuestos
epoxídicos tales como óxido de etileno, óxido de propileno, epi-
15 clorhidrina y éteres y ésteres glicidílicos.

En esta Memoria, la polimerización en masa se ha de
de entender que es la polimerización del monómero en la ausen-
cia de más de 10% en peso de disolventes o de otros diluyentes
líquidos inertes. Sin embargo, como regla general, los disol-
20 vientes o diluyentes líquidos inertes estarán completamente au-
sentes, aunque se pueden tolerar pequeñas cantidades de disol-
ventes y por ejemplo, se pueden utilizar apropiadamente para -
dosificar el catalizador.

Catalizadores eficaces por medio de los cuales pue-
25 den ser polimerizadas las lactonas a polímeros con un alto peso



molecular son compuestos orgánicos de un elemento del grupo Va del sistema periódico (N, P, As, Sp, ó Bi). Catalizadores muy activos comprenden los grupos de las aminas y fosfinas terciarias y compuestos de amonio y fosfonio cuaternarios.

5 Entre las aminas terciarias, son muy apropiadas en las aminas o poliaminas en las que cada uno de los átomos de nitrógeno está unido a tres grupos alcohol que en conjunto tienen como máximo 9 átomos de carbono.

10 Entre los catalizadores que contienen fósforo, se prefieren las fosfinas tri-sustituidas, por ejemplo trietilfosfina, tri-sustituidas, por ejemplo trietilfosfina, trimetilfosfina, tripropilfosfina, triisopropilfosfina, triisobutilfosfina, dimetilheptilfosfina, diisopropil-n-butilfosfina, trifenilfosfina tribencilfosfina y tritoluylfosfina. Se prefiere especialmente
15 la tri-n-butilfosfina.

20 Las cantidades de catalizador que han de ser utilizados pueden variar dentro de límites relativamente amplios. Se prefieren cantidades desde 0,001 a 10% en moles calculados con relación a los monómeros, siendo las más preferidas cantidades de 0,0001 a 0,5% en moles.

25 Entre las beta-lactonas que pueden ser polimerizadas por medio del procedimiento de acuerdo con el invento, son muy apropiadas beta-lactonas que tienen un átomo de carbono alfa sustituido por dialcoholo, tal como alfa-etil-alfa-metil-beta-propiolactona, alfa-alfa-dietil-beta-propiolactona, prefiriéndose -



la alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona (también denominada pivalolactona).

5 La temperatura de la masa de polimerización y de la masa que deja la bomba puede ser regulada por caldeo o por enfriamiento de la envolvente de la bomba, y si se desea la temperatura de la bomba puede ser mantenida casi constante.

Este caldeo o enfriamiento puede lograrse por medio de caldeo eléctrico de la envolvente de la bomba, o por caldeo o enfriamiento de la bomba por circulación de un fluido.

10 La bomba es mantenida preferiblemente a una temperatura de al menos 80°C, y más preferiblemente a una temperatura desde 100°C por debajo hasta 100°C por encima del punto de fusión del polímero puro que se ha de preparar.

15 Por ejemplo, la temperatura preferida de la bomba para la polimerización de alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona es desde 140°C hasta 340°C, ya que el punto de fusión del polímero puro formado a partir de este monómero es de aproximadamente 240°C.

20 Si se desea, el lado de salida de la bomba puede ser enfriando con el fin de impedir la descomposición térmica del polímero formado, pero en la mayor parte de los casos no es necesarios dicho enfriamiento.

25 La temperatura de la masa de polimerización puede ser regulada también por el tiempo de permanencia de la masa de polimerización en el espacio de trabajo de la bomba. Se ha encon-



trado que son apropiados tiempos de permanencia relativamente cortos. En general, los tiempos de permanencia están preferiblemente entre 2 y 60 segundos, siendo los más preferidos tiempos de permanencia entre 5 y 30 segundos.

5 La beta-lactona y el catalizador de polimerización pueden ser suministrados a la bomba separadamente o en mezcla. En el primer caso el catalizador puede ser suministrado en un disolvente apropiado, que puede ser el monómero de lactona. Si la cantidad total de la beta-lactona que ha de ser polimerizada y del catalizador es suministrada en forma de una mezcla, es aconsejable enfriar esta mezcla antes de que penetre en la bomba, con el fin de impedir una indebida polimerización en el sistema de suministro a la bomba. La formación de polímero en este sistema puede dar lugar a una inhibición parcial o total de suministro a la bomba y consiguientemente puede perturbar la formación del polímero deseado en la bomba. Es apropiado en la mayor parte de los casos enfriar la mezcla que ha de ser alimentada a la bomba hasta una temperatura desde -15°C hasta $+10^{\circ}\text{C}$.

15 Con el monómero que ha de ser polimerizado se pueden mezclar uno o más compuestos que tengan influencia sobre el peso molecular del polímero que se ha de formar. Como ejemplos de estos denominados "agentes de transferencia de cadena" se pueden mencionar ácidos carboxílicos o sus anhídridos o halogenuros de ácido piválico, ácidos hidroxipivalico, ácido alfa-bloropropiónico, cloruro de acetilo) fenoles o tiofenoles (por ejemplo fenol)



mercaptanos, (por ejemplo nonil mercaptanos) compuestos crio-
lizables (por ejemplo acetyl-acetona, éster etílico del ácido ac-
etilacético), alfa-halocetonas (por ejemplo 1,1,1-tricloro-2-pro-
panona, 3-cloro-2-butanona), alfa-halo-aldehidos (por ejemplo tri-
5 cloro acetaldehido).

Con la beta-lactona que ha de ser polimerizada se pue-
den mezclar compuestos que estabilizan la beta-lactona contra
una indebida polimerización; estos estabilizadores no necesitan
ser eliminados del monómero antes de que este último sea poli-
10 merizado en el espacio de trabajo de la bomba de acuerdo con el
invento, Como ejemplos de estos estabilizadores se pueden mencionar
trinitro fenoles (por ejemplo, ácido pícrico), ácidos sulfónicos
aromáticos (por ejemplo, ácido para-toluen-sulfónico), complejos
de BF_3 (por ejemplo complejo de BF_3 y tribencilamina) y sales de
15 diazonio (por ejemplo hexafluorofosfato de para-clorobenceno-
diazonio).

También es posible alimentar la bomba con una mezcla
la cual además de monómero y catalizador de polimerización y si
se desea los aditivos antes mencionados, ya contiene algo de po-
20 límero. Con el fin de evitar una viscosidad demasiado alta de
dicha mezcla de monómero y polímero en el sistema de suministro
a la bomba (en cuyo sistema de suministro es mantenido baja la
temperatura), la cantidad de polímero presente está en general
por debajo de 25% en peso, en particular por debajo de 15% en -
25 peso de la masa total que ha de ser suministrada a la bomba.



Dicha mezcla de monómero y polímero puede ser preparada convenientemente por el polimerización de la beta-lactona bajo condiciones de temperatura rigurosamente controladas bajo la influencia de los mismos tipos de catalizadores de polimerización que se mencionan para la polimerización en el espacio de -
5 trabajo de la bomba, hasta que se haya polimerizado la cantidad doseada de beta-lactona. Con el fin de evitar un aumento incontrolable de velocidad de polimerización, esta denominada "proprepolimerización" (o "polimerización previa") se lleva a cabo a una -
10 temperatura por debajo de 80°C, en particular entre 20 y 50°C. La mezcla de beta-lactona y de polímero así obtenida puede ser suministrada a la bomba. Se sobreentenderá que la cantidad de calor generado durante la polimerización en la bomba por unidad de peso de la alimentación será algo menor en alimentaciones que
15 contienen polímeros que en casos en que la alimentación no contiene polímero dando lugar a una temperatura algo inferior de la masa después de polimerización. Dicha temperatura inferior de la masa después de polimerización en la bomba puede ser importante en los casos en que la estabilidad térmica del polí-
20 mero del monómero utilizado deja algo que desear y puede tener lugar descomposición del polímero o monómero a temperaturas superiores hasta un grado desfavorable.

En el monómero o en el catalizador o en la mezcla de monómero y catalizador que ha de ser polimerizada se pueden in-
25 corporar diversos aditivos que son inertes con relación a la reaco



ción de polimerización. Ejemplos de tales aditivos son materia-
les de carga, pigmentos, colorantes, estabilizadores térmicos
(por ejemplo fosfito de trinonilfenilo, disulfuro de tetramo-
tiltiuram), antioxidantes, estabilizadores frente a la luz ul-
travioleta, negro de humo, agentes formadores de nucleos, agen-
tes anticstáticos y compuestos mejoradores de la tingibilidad.

5

El procedimiento de acuerdo con el invento en este -
caso tiene la ventaja especial de que los compuestos utilizados
están mezclados muy homogeneamente con el polímero, no siendo
necesario un mezclado subsiguiente.

10

El polímero que deja la bomba puede ser conducido -
dentro de un líquido inerte (por ejemplo agua o metanol) con el
fin de enfriarlo, pero la solidificación puede lograrse también
enfriando el polímero en la atmósfera. También es posible uti-
lizar los polímeros formados en la bomba para hilar en fusión
a la forma de fibras e hilos, sin aislar previamente el polí-
mero sólido. Esto puede lograrse disponiendo en la salida de
la bomba una hilera apropiada para hilar fibras o hilos.

15

Los polímeros obtenidos de acuerdo con el invento tie-
nen excelentes propiedades. Son resistentes a altas temperatu-
ras y tienen en muchos casos un punto de fusión muy alto; el
polímero obtenido a partir de alfa, alfa-dimetil-propiolactona
por ejemplo, tiene un punto de fusión dentro del margen desde
240 a 250°C.

20

25

Los polímeros obtenidos son termoplásticos que pueden



ser configurados por métodos conocidos (por ejemplo extrusión moldeo por inyección, moldeo por soplado) a la forma de películas, láminas, placas, perfiles, tubos, fibras, hilos, cuerpos moldeados macizos o huecos, y similares.

5 EJEMPLO I. Mezclas líquidas de alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona (pivalo-lactona) y diversas cantidades de trifenilfosfina fueron enfriadas hasta -12°C y fueron suministradas a una presión de 20 atmósferas a una bomba de engranajes externos con un espacio de trabajo de 1,2 ml. El envoltorio de la
10 bomba de engranajes fué calentada eléctricamente hasta una temperatura de 240 a 250°C . El tiempo de permanencia de las mezclas que habían de ser polimerizadas en el espacio de trabajo de la bomba de engranajes fue regulada variando la velocidad de los engranajes. La temperatura de los polímeros en el lado de salida de la bomba de engranajes varió desde 250 a 280°C . Los polí-
15 meros que salían de la bomba de engranajes fueron enfriados rápidamente en metanol a la temperatura ambiente.

20 La tabla 1 muestra el rendimiento porcentual de polímero obtenido (calculado con relación a la entrada de monómero) referente a la concentración de catalizador y al tiempo de permanencia.

25



TABLA I

	Moles de trifenilfosfi						
5	na por 100 moles de pivalolactona	0,005	0,01	0,02	0,04	0,08	0,16 0,32
	Tiempo de permanencia, segundos						
10	13-14		72,5	77,5	82	84	86 92
	15-17	65	70	75	83		91
	19-21	73	79	81		90	91
15	26-28	78	86			88	

EJEMPLO II Mezclas líquidas de alfa, Alfa-dimetil-beta propiolactona (pivalolactona) y tri-n-butyl fosfina fueron enfriadas hasta -12°C y fueron suministradas, a una presión de 20 atmósfera a una bomba de engranajes externos con un espacio de trabajo de 1,2 ml. La temperatura de la envolvente de la bomba de engranajes, el tiempo de permanencia y la concentración de tri-n-butyl fosfina fueron hechos variar. La temperatura de los polímeros en el lado de salida de la bomba de engranajes era 20°C a 40°C superior a la temperatura de la envolvente de la bomba de engranajes. Los



polímeros que saltan de la bomba de engranajes fueron enfriados rápidamente en metano a la temperatura ambiente.

La tabla II muestra el rendimiento porcentual de polímero obtenido (calculado en relación a la entrada de monómero) referente a la temperatura, la concentración de catalizador y el tiempo de permanencia.

	Moles de tri-n-butilfosfina por 100 moles de pivalolactona	Temperatura de la bomba de engranajes °C.	0,02	0,05	0,01	0,02	0,04	0,08
10	7-8	240-250	79	88	90	94	96	
	9-10	240-250			92			
15	10-12	200-210			94	95		
	14-16	200-210	87	91	94		95	
	10-12	180-190				96		
	8-10	150-160				94		

20 EJEMPLO III

Una mezcla de pivalolactona, tri-n-butilfosfina, (0,02 en moles) y fosfito de trionifenilo (0,05% en peso sobre el total) fué polimerizada tal como se describe en el ejemplo III a una temperatura de la envolvente de la bomba de engranajes de 200 a 210°C y un tiempo de permanencia de 11 segundos. El rendimiento-



to de polímero fué de 94% calculado sobre monómero.

EJEMPLO IV Mezclas de pivalolactona, tri-n-butilfosfi-
nay opcionalmente hexafluorofosfato de para-clorobencenodiazonio
(un estabilizador del monómero) fueron enfriadas hasta -10°C y
5 fueron alimentadas de manera continua a una bomba de engranajes
externos. La bomba fué mantenida a una temperatura de 240 a 265°C
el tiempo de permanencia de las mezclas en el espacio de trabajo
de la bomba de engranajes fué de 14 segundos.

10 En los experimentos citados en la tabla III se utili-
zaron dos bombas de engranajes externos, la bomba I tenía un -
espacio de trabajo de 1,2 ml y la bomba II uno de 20 ml.

El IVL índice de viscosidad limitada que es una modi-
da del peso molecular de los polímeros, fué determinado en alco-
hol bencílico a 150°C.

15

TABLA III

Bomba de en- gronajes	% en moles de tributilfosfi- na.	Estabilizador x	Rendi- miento%	IVL(dl/g)
I	0,04	-	94	1.38
I	0.02	-	90	1.36
I	0.01	-	88	2.0
20 I	0.005	-	79.5	2.2
II	0.1	-	97.5	1.0
II	0.05	-	94	1.16
II	0.004	-	76	2.5
II	0.05	+	94	0.90)
II	0.05	+	95	0.95)
II	0.04	+	91.5	1.00
25 II	0.015	+	86	1.05)
II	0.015	+	87	1.10) -
II	0.015	+	87	1.13)



x + = 0,007% en peso de hexafluorofosfato de para-clorobencendiazonio
- = nada de estabilizador.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el día 11 de septiembre de 1.967, bajo el No. 41.319/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

1.- Un procedimiento para la polimerización continua en masa de beta-lactonas con un átomo de carbono alfa terciario o cuaternario en presencia de un catalizador de polimerización, que comprende efectuar la polimerización en el espacio de trabajo de una bomba alternativa o de una bomba de engranajes.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa en el espacio de trabajo de una bomba de engranajes.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 caracterizado porque la bomba de engranajes es una bomba de engranajes externos.

4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la beta-lactona con un átomo de carbono alfa terciario o cuaternario es una beta-lactona un átomo de carbono alfa sustituido por dialcohol.

5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la beta-lactona es alfa, alfa-dimetil-



beta-propiolactona.

5 6.-Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la masa que contiene polímero que sale de la bomba está en estado líquido y tiene una temperatura de como máximo 100°C por encima del - punto de fusión del polímero puro.

10 7.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque la masa que contiene polímero que sale de la bomba tiene una temperatura de como máximo 50°C por encima del punto de fusión del polímero puro.

8.-Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de 1 las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador de polimerización es un compuesto orgánico de un - elemento del grupo Va del sistema periódico.

15 9.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el catalizador de polimerización es un amina o fosfina terciaria, o un compuesto de amonio o de fosfonio cuaternarios.

20 10.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador de polimerización es una fosfina trisustituida.

11.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque la fosfina trisustituida es tri-n-butilfosfina.

25 12.Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de



las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador de polimerización se utiliza en una cantidad de 0,0001 a 10% en peso calculado con relación al monómero.

5 13.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque se utiliza 0,001 a 0,5% en peso.

14.-Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la bomba es mantenida a una temperatura de al menos 80°C.

10 15.-Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la bomba es mantenida a una temperatura entre 100°C por debajo y 100°C por encima del punto de fusión del polímero que se ha de preparar.

15 16.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque la temperatura de la bomba es mantenida a una temperatura entre el punto de fusión del polímero que se ha de preparar y 100°C por encima de dicho punto de fusión.

20 17.-Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de permanencia de la masa en polimerización en el espacio de trabajo de la bomba está entre 2 y 60 segundos.

18.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el tiempo de permanencia está entre 5 y 30 segundos.

25 19.-Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla



que se ha de alimentar a la bomba es enfriada hasta una temperatura entre -15°C y $+ 10^{\circ}\text{C}$.

20.- Un procedimiento para la polimerización continua en masa de beta-lactonas.

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

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

29 SEP. 1963

Alberto de Alencar
Per. Poder