

377293

P.- 44.040 -8 AGO

P1718 Sp.



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
COMUNICACION I.P.C.
CLASE <u>Co8</u>
CAMB. LATA <u>g</u>

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 CONTINUA EN MASA DE UNA BETA-LACTONA" (Clase Internacional Co8 g)

ANULADO
PROHIBIDA LA CONSECUTA
Y LA EXPEDICION DE COPIAS
Y CERTIFICACIONES.

25.7.72

9 MAR



La invención se refiere a un procedimiento para la polimerización continua en masa de una beta-lactona que tiene un átomo de carbono alfa terciario o cuaternario. La invención se refiere también al polímero así producido y a un dispositivo para la polimerización continua en masa de dicha beta-lactona.

Se sabe que las beta-lactonas que tienen un átomo de carbono terciario o cuaternario pueden someterse a la polimerización en masa en presencia de catalizadores para dar poliésteres lineales que tienen un alto peso molecular (véase por ejemplo, la memoria descriptiva de la patente británica 1.028.928).

Como la polimerización de beta-lactonas es una reacción exotérmica la polimerización en masa irá acompañada de un brusco aumento en la temperatura del material que se polimeriza. Este aumento de temperatura hace que aumente la velocidad de polimerización y ésta es la razón por la cual la reacción de polimerización, una vez iniciada, lleva rápidamente a una polimerización completa del monómero disponible, siempre que no se tomen medidas especiales para controlar la temperatura. Cuando no se aplica un control especial de la temperatura, el polímero formado en la polimerización en masa será un líquido de alta viscosidad, debido a que el calor liberado durante la reacción de polimerización es suficiente para calentar el polímero formado por encima de su punto de fusión.

Por consiguiente, cuando la polimerización se lleva a cabo continuamente, la temperatura de la masa que se polimeriza tiende a alcanzar valores elevados. Se ha encontrado que mientras exista una cantidad importante de

9 MAR.



monómero de beta-lactona sin polimerizar, debe evitarse una temperatura demasiado alta, porque en tal caso la beta-lactona puede comenzar a descomponerse a una velocidad apreciable. En cambio, tales temperaturas altas no son perjudiciales, o lo son mucho menos, para el polímero formado.

5
10
15
20
Generalmente, se recomienda por tanto, mantener la temperatura de la masa que se polimeriza continuamente por debajo de 300°C en tanto que no se haya polimerizado un alto porcentaje de la beta-lactona originalmente presente en tal mezcla. Es especialmente importante que el reactor en el que se introduce la beta-lactona a polimerizar tenga una temperatura inferior a 300°C.

Los productos gaseosos formados a temperaturas altas debido a la descomposición de la beta-lactona (isobuteno y dióxido de carbono en el caso de la pivalo-lactona) dan lugar a perturbaciones en el transporte continuo de la masa que se polimeriza a través del reactor en el que tiene lugar la polimerización, al mismo tiempo que se pierde monómero sin haberse convertido en polímero.

25
30
Cuando se utilizan reactores pequeños, en muchos casos es posible ajustar la evacuación del calor mediante refrigeración, a fin de que no se produzca una descomposición inconveniente de la beta-lactona. Cuando se emplean reactores de mayor tamaño, como es normal en escala industrial, la superficie externa del reactor que puede enfriarse es tan pequeña en relación con la cantidad de material que se polimeriza presente en el reactor, que es muy difícil, si es que es posible, una refrigeración adecuada. Con tales reactores, por tanto la temperatura del material de



9 MAR. 1971

que está constituido el reactor es casi igual a la temperatura máxima del contenido del reactor.

La invención proporciona un procedimiento en el que se impide que se alcancen temperaturas demasiado altas en momentos inoportunos.

5

De acuerdo con la invención, entre el 50% y el 85% de la beta-lactona se polimeriza en un primer reactor a una temperatura de la masa de polimerización de 300°C como máximo, después de lo cual se continúa la polimerización de la beta-lactona todavía presente en uno o más reactores subsiguientes.

10

Así pues, la polimerización de acuerdo con la invención se lleva a cabo en un sistema de polimerización que comprende el primer reactor y uno o más reactores subsiguientes. Preferiblemente, como primer reactor se utiliza un aparato con el cual puede transportarse líquido en cantidades discontinuas, y en el cual la polimerización se efectúa en el espacio o espacios de trabajo de dicho aparato. Por espacio de trabajo se entiende el espacio en que una cierta cantidad discreta de líquido se separa de la masa principal de este líquido para ser transportada, lo cual en general será efectuado por las partes móviles del aparato. Ejemplos de este tipo de aparato son ciertos tipos de bombas, tales como bombas de pistón y bombas de engranajes. En una bomba de pistón, por ejemplo, el espacio de trabajo de la bomba está formado por el espacio máximo de la bomba comprendido entre la válvula de entrada y la válvula de salida que puede llenarse con el material a bombear, mientras que en una bomba de engranajes los espacios de trabajo comprenden los espacios comprendidos entre las

15

20

25

30

9 MAR



ruedas de engranaje y en particular los espacios comprendidos entre las ruedas de engranaje y la pared interior de la bomba.

5 Se prefieren las bombas de engranaje a las bombas de pistón debido a que las últimas pueden dar lugar a dificultades debido a la presencia de válvulas. Los líquidos a desplazar de acuerdo con la invención por la bomba están constituidos por beta-lactona y polímero fundido, teniendo usualmente el polímero una alta viscosidad, por lo que las válvulas están sometidas a exigencias severas. Aparte de ello, las válvulas pueden verse dificultadas en sus movimientos cuando, debido a un mal funcionamiento, el polímero se solidifica parcialmente en la bomba. Esto puede conducir a un desplazamiento insuficiente y por consiguiente a una polimerización incontrolable de la beta-lactona.

15 El término "bomba de engranajes" utilizado dentro del alcance de esta invención, se refiere no sólo a bombas que se componen esencialmente de un par de ruedas de engranaje en contacto constante, sino también a las denominadas bombas de lóbulos que contienen rotores de forma específica con dos o más lóbulos en lugar de dientes.

20 En el grupo de bombas de engranajes, que comprende bombas de engranajes internos y bombas de engranajes externos, se prefieren las bombas de engranajes externos constituidas por un par de engranajes en contacto constante alojados en una carcasa que ajusta estrechamente. En las bombas de engranajes externos, los dientes de las ruedas de los engranajes están dispuestos sobre la parte externa de dichas ruedas, mientras que en las bombas de en-

9 MAR. 1970



granajes internos al menos una de las ruedas dentadas tiene sus dientes dispuestos en el interior de dicha rueda.

Preferiblemente, se toman precauciones a fin de que la temperatura de la masa que se polimeriza en el primer reactor esté comprendida entre 200°C y 300°C.

Siempre que se menciona en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas a la misma, debe entenderse que la temperatura de la masa que se polimeriza en el primer reactor es la temperatura de la mezcla medida justamente antes de que la mezcla salga del reactor. Esta temperatura puede medirse con ayuda de un termopar que está unido a la pared del reactor de tal manera que está en contacto con la mezcla próxima al lado de salida del reactor.

Preferiblemente, se toman precauciones para que en el primer reactor se polimerice entre el 60 y el 85% de la beta-lactona suministrada.

La conversión porcentual de la beta-lactona en el primer reactor está determinada por la velocidad de paso de dicha beta-lactona a través de este reactor, y por la cantidad de catalizador de polimerización presente en dicha beta-lactona, mientras que la temperatura de la masa de polimerización en el primer reactor depende también de la temperatura de la mezcla suministrada al primer reactor y del grado de intercambio de calor con los alrededores.

Preferiblemente, se utiliza un segundo reactor. Este puede estar constituido por un aparato que sea adecuado para el transporte de líquido, por ejemplo una bomba de engranajes. Se da preferencia a un reactor tubular, debido a su simplicidad. Por supuesto, el transporte a través de

9 MAR



un tal reactor tubular debe efectuarse por medio de la presión que se aplica a la masa después que ésta ha salido del primer reactor; si el primer reactor es una bomba, la presión puede ser suministrada por dicha bomba. En el reactor o reactores subsiguientes se continúa la polimerización de la beta-lactona remanente. En éstos, la temperatura puede exceder de 300°C, debido a que la cantidad de monómero de beta-lactona que está todavía presente se ha hecho tan pequeña que la descomposición parcial de la misma ya no puede dar lugar a que se dificulte el transporte de la mezcla de polimerización o a que se produzcan pérdidas demasiado grandes de beta-lactona.

Preferiblemente, el primer reactor y el segundo reactor están aislados térmicamente uno del otro, de tal manera que cuando el segundo reactor tiene una temperatura más alta que la del primero, no se suministre una cantidad apreciable de calor al primer reactor, lo que sería causa de que la temperatura del primer reactor alcanzase valores indeseablemente altos. El aislamiento térmico puede efectuarse, por ejemplo, por aplicación de un material térmicamente aislante entre los reactores primero y segundo.

En la práctica, la masa de polimerización se transportará a través del primer reactor a una velocidad tan alta que se polimerice entre el 50% y el 85% de la beta-lactona y la temperatura se mantenga por debajo de 300°C; en el reactor o reactores subsiguientes resulta ventajoso dejar que transcurra la polimerización sin añadir producto químico alguno y/o sin aportar o retirar forzosamente calor.

Siempre que se utilizan en esta memoria descrip-

9 MAR 1970



5 tiva, debe entenderse que los términos "que se polimeriza",
"polimerización" y "polímero" abarcan también los de "que
se copolimeriza", "copolimerización" y "copolímero". Por
copolimerización se entiende la polimerización conjunta de
beta-lactonas que poseen un átomo de carbono alfa terciario
o cuaternario, bien sea entre sí o con otros compues-
tos polimerizables. Ejemplos de compuestos que pueden co-
polimerizarse son beta-lactonas con un átomo de carbono
10 alfa secundario, compuestos epoxídicos, tales como óxido
de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, y éteres
y ésteres de glicidilo.

15 En esta memoria descriptiva, el término "polime-
rización en masa" denota la polimerización del monómero en
ausencia de más de un 10% en peso, en particular de 1% en
peso, de disolventes u otros diluyentes líquidos inertes.
Por regla general, no obstante, estarán totalmente ausen-
tes los disolventes o diluyentes líquidos inertes, si bien
se permiten pequeñas cantidades de disolvente y pueden uti-
lizarse convenientemente, por ejemplo para dosificar el ca-
20 talizador.

Catalizadores eficientes, con ayuda de los cua-
les pueden polimerizarse las lactonas a polímeros que tie-
nen un alto peso molecular, son compuestos orgánicos de un
elemento del Grupo Va del Sistema Periódico. Se encuentran
25 catalizadores muy activos en los grupos de las aminas y
fosfinas terciarias, y de los compuestos de amonio y fos-
fonio cuaternarios.

De las aminas terciarias, son muy adecuadas aque-
llas aminas o poliaminas en las cuales cada uno de los áto-
30 mos de nitrógeno está unido a tres grupos alcoholilo que,

9 MAR



cuando se consideran juntamente, contienen como máximo nueve átomos de carbono.

En el grupo de los catalizadores que contienen fósforo, se da preferencia a las fosfinas tri-sustituídas, tales como trietilfosfina, trimetilfosfina, tripropilfosfina, triisopropilfosfina, triisobutilfosfina, dimetilhexilfosfina, diisopropil-n-butilfosfina, trifenilfosfina, tribencilfosfina y tritolilfosfina. Se da una preferencia particular a la tri-n-butilfosfina.

Las cantidades de catalizador a emplear pueden variar dentro de límites relativamente amplios. Son adecuadas cantidades comprendidas entre 0,0001 y 10‰m, calculadas sobre monómero; se da preferencia a cantidades comprendidas entre 0,001 y 0,5‰m.

Entre las beta-lactonas que pueden polimerizarse por medio del procedimiento de acuerdo con la invención, son muy adecuadas beta-lactonas con un átomo de carbono alfa dialcohol-sustituído, tales como alfa-etil-alfa-metil-beta-propiolactona y alfa-alfa-dietil-beta-propiolactona; se da preferencia a la alfa,alfa-dimetil-beta-propiolactona (llamada también pivalolactona).

La beta-lactona y el catalizador de polimerización pueden suministrarse al primer reactor bien sea por separado o en forma de mezcla. En el primer caso, el catalizador puede suministrarse en un disolvente adecuado, pudiendo ser dicho disolvente la propia lactona a polimerizar. Es ventajoso añadir el catalizador a la corriente de lactona inmediatamente antes de entrar en el primer reactor. Si las cantidades totales de beta-lactona a polimerizar y catalizador se suministran en forma de mezcla



es aconsejable enfriar esta mezcla antes de que entre en el primer reactor a fin de impedir una polimerización prematura en el sistema de entrada al primer reactor. La formación de polímero en este sistema puede impedir total o
5 parcialmente el suministro al primer reactor y, por tanto, puede interferir con la formación del polímero deseado en el primer reactor. En la mayoría de los casos es adecuado enfriar la mezcla que se suministra a este reactor a una temperatura comprendida entre -15°C y $+10^{\circ}\text{C}$. Como se ha
10 descrito anteriormente en esta memoria, la temperatura de la mezcla que contiene beta-lactona suministrada al primer reactor afecta, asimismo, a la temperatura que se alcanza durante la polimerización en el primer reactor para un cierto grado de polimerización de la beta-lactona.

15 Se prefiere que el sistema para el suministro de la mezcla al primer reactor esté térmicamente aislado de este primer reactor a fin de impedir la transferencia de calor al sistema de suministro y, por tanto, evitar que tenga lugar en éste una polimerización indeseable. Por
20 ejemplo, se puede utilizar para este propósito material térmicamente aislante. Es particularmente ventajoso suministrar la mezcla a polimerizar al primer reactor a través de uno o más tubos estrechos o capilares que atraviesan el material térmicamente aislante entre el sistema de suministro y el primer reactor a fin de reducir al mínimo el riesgo de una polimerización indeseada en el sistema de suministro.
25

La mezcla que contiene beta-lactona se introduce ventajosamente en el primer reactor a presión; esta presión puede ser ejercida sobre el líquido a introducir en
30



el primer reactor por cualquier procedimiento deseado, por ejemplo con ayuda de una bomba.

5 Es importante, que una vez que la mezcla a polimerizar se ha introducido en el primer reactor, se separe, instantáneamente después de la introducción de la masa a introducir, y se transporte; en otros términos, es preciso impedir en el primer reactor la formación de espacios muertos en los que pueda depositarse el polímero en forma sólida, porque en dicho caso sólo se podrá retirar con dificultad. 10 Por ello, se utiliza la bomba de engranajes para mantener un frente de polimerización en una posición dada, es decir, dentro de la masa de polimerización que es transportada por los dientes a través de la carcasa de la bomba. Puede ser útil lavar los cojinetes de la bomba con lactona.

15 Por ejemplo, es ventajoso, cuando se utiliza como primer reactor una bomba de engranajes, reducir el espacio muerto, que generalmente se produce en el lado de entrada de este tipo de bomba, insertando en él un suplemento metálico que llena en gran parte o por completo dicho espacio. A fin de reducir el aporte de calor al lado de 20 entrada, puede aplicarse un material térmicamente aislante en el interior del suplemento. La presencia de beta-lactona que no es transportada puede impedirse también introduciendo la mezcla que contiene beta-lactona, no en un solo punto de la bomba de engranajes, como es costumbre, sino 25 en dos puntos, a saber, en la carcasa de cada engranaje. Esta disposición hace que la masa introducida sea arrastrada directamente por el engranaje en rotación y evita los espacios muertos, en los cuales la mezcla introducida 30 no es transportada de manera inmediata.

9 MAR 1960



Para mantener en el reactor inicial una temperatura de la masa de polimerización de 300°C como máximo pueden aplicarse varias medidas de control. Así, se ha encontrado que la medición de la temperatura de la masa de polimerización, efectuada, por ejemplo, por medio de un termopar, en el lado de entrada de la carcasa o en dicho suplemento de la bomba de engranajes, proporciona un medio excelente para el control de la operación. Preferiblemente, dicha temperatura se mide en un punto situado aproximadamente a la mitad de la distancia entre las planchas posterior y anterior que limitan la carcasa de la bomba de engranajes. Con bombas de engranajes de una capacidad de 20-300 ml, dicha capacidad está comprendida usualmente entre 40 y 90°C, preferiblemente entre 55 y 85°C, en particular entre 70 y 80°C. Un aumento de dicha temperatura indica que la polimerización se inicia demasiado pronto, y una disminución indica que la polimerización comienza demasiado tarde. Tales fluctuaciones pueden regularse por una cualquiera o más de las siguientes medidas:

(a) variar la velocidad de la bomba de engranajes - una mayor velocidad de alimentación tiende a reducir la temperatura de la masa que se polimeriza en la bomba;

(b) variar la cantidad de catalizador - una menor cantidad de catalizador tiende a producir una polimerización más lenta y una temperatura más baja (pero también un peso molecular mayor) de la masa que se polimeriza;

(c) enfriar o calentar el exterior de la bomba de engranajes;

(d) regular la temperatura del monómero suministrado.

Un método adecuado de controlar la polimerización

9 MAY



con respecto a su velocidad pero en particular con respecto al peso molecular del polímero resultante, se basa en hacer que la cantidad de catalizador suministrado sea dependiente de la caída de presión a través de uno o más de los reactores subsiguientes. Una caída de presión mayor indica un mayor peso molecular del polímero, lo cual puede contrarrestarse aumentando la cantidad de catalizador.

En particular, cuando se emplea este último método de control es ventajoso mantener un suministro constante de monómero al sistema de polimerización. Esto puede conseguirse instalando, p. ej., un controlador-registrador de caudal en la tubería de suministro de monómero. La señal obtenida por este dispositivo se utiliza preferiblemente para regular la velocidad de rotación de la bomba de engranajes que constituye el primer reactor.

La presión requerida para transportar la masa de polimerización a través del sistema de polimerización, p. ej., 30 - 100 atm, es proporcionada usualmente por la bomba del primer reactor, p.ej., la bomba de engranajes. No obstante, una parte o la totalidad de esta presión puede proporcionarse por mediación del monómero. En este caso, puede ser ventajoso hacer que el primer reactor constituido por la bomba de engranajes opere en tales condiciones de movimiento que entre la entrada y la salida no exista diferencia de presión alguna o exista sólo una diferencia de presión de pequeña magnitud, p.ej., no más de 5 atm. De este modo, hay un menor riesgo de polimerización prematura en el lado de entrada del primer reactor. Si se desea, puede instalarse una segunda bomba de engranajes para ele-



var ulteriormente la presión hasta un nivel requerido para el transporte de la masa de polimerización a través de la parte restante del sistema de polimerización.

5 El monómero a polimerizar puede contener uno o más compuestos que afectan al peso molecular del polímero a formar. Ejemplos de estos denominados agentes de transmisión de cadena, son ácidos carboxílicos o anhídricos o haluros de ácido de los mismos (por ejemplo, ácido piválico, ácido hidroxipiválico, cloruro de acetilo), fenoles y tiofenoles (por ejemplo, el fenol), mercaptanos (por ejemplo, nonilmercaptano), compuestos enolizables (por ejemplo, acetilacetona, acetoacetato de etilo), alfa-halo cetonas (por ejemplo, 1,1,1-tricloro-2-propanona, 3-cloro-2-butanona), y alfa-halo aldehidos (por ejemplo, tricloroacetaldehido).

10

15

La beta-lactona a polimerizar puede contener compuestos que estabilizan la beta-lactona contra una polimerización prematura; estos estabilizadores no precisan ser separados del monómero antes de que éste se polimerice de acuerdo con la invención. Como ejemplos de estos estabilizadores pueden mencionarse trinitrofenoles (por ejemplo, ácido pícrico), ácidos aromático-sulfónicos (por ejemplo, ácido p-toluen-sulfónico), complejos de BF_3 (por ejemplo, complejo BF_3 -tribencilamina), sales de diazonio (por ejemplo, hexafluorofosfato de p-clorobencenodiazonio), complejos de BCl_3 (por ejemplo, complejo BCl_3 -tribencilamina).

20

25

En el monómero o en el catalizador, o en la mezcla de monómero y catalizador a polimerizar, pueden incorporarse diversos aditivos que inertes con respecto a la reacción de polimerización. Ejemplos de tales aditivos son

30



5 cargas, pigmentos (por ejemplo rutilo), colorantes, esta-
bilizadores frente al calor (por ejemplo, fosfito de tri-
nonilfenilo, disulfuro de tetrametiltiouram), anti-oxidan-
tes, estabilizadores contra la luz ultravioleta, hollín,
agentes formadores de núcleos, agentes antiestáticos, com-
puestos mejoradores de la susceptibilidad de tejido, etcé-
tera.

10 En este caso, el procedimiento de acuerdo con la
invención presenta la ventaja particular de que los com-
puestos utilizados se mezclan de manera muy homogénea con
el polímero, por lo que nose requiere mezclado adicional
alguno.

15 El polímero que sale del último reactor puede
introducirse en un líquido inerte (por ejemplo, agua o me-
tanol) para ser enfriada, pero puede producirse también
su solidificación enfriando el polímero en el aire. Es po-
sible utilizar los polímeros para extrusión en estado de
fusión en fibras y filamentos sin aislamiento previo del
polímero sólido. En este caso es ventajoso que se eliminen
20 primeramente los gases disueltos, por ejemplo, pasando el
polímero en estado fundido a través de un extrusor de tor-
nillo con una sección de desgasificación. La salida del
extrusor de tornillo va provista después de una cabeza ex-
trusora para la conformación de fibras y filamentos.

25 Los polímeros o composiciones polímeras obteni-
das de acuerdo con la invención poseen excelentes propie-
dades. Pueden soportar altas temperaturas y en muchos ca-
sos tienen un punto de fusión muy alto; por ejemplo, el
polímero obtenido a partir de la alfa, alfa-dimetilpropio-
30 lactona tiene un punto de fusión comprendido entre 240°C. y

9 MAR 1950

y 250°C. Se ha encontrado que estos polímeros tienen una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha. Para ciertas aplicaciones en las que se desea una distribución más amplia, puede ser ventajoso combinar dos tipos de polímero. Así, podrían hacerse trabajar en paralelo dos o más bombas de engranajes con alimentaciones de lactona que contuviesen cantidades diferentes de catalizador. Las masas de polimerización producidas por estas bombas pueden combinarse y continuarse la polimerización en uno o más de los reactores subsiguientes. Alternativamente, la polimerización de dichas masas de polimerización producidas en las bombas de engranajes iniciales puede continuarse por separado en reactores subsiguientes en paralelo, y combinarse después de ello los polímeros obtenidos.

Los polímeros obtenidos son materiales termoplásticos que se pueden convertir en películas, láminas, planchas, perfiles, tubos, fibras, hilos, molduras macizas o huecas, etcétera, con ayuda de métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, extrusión, inyección, moldeo normal, y moldeo por soplado).

La fig. 1 representa un diagrama esquemático de un dispositivo de utilización adecuada para la polimerización de beta-lactona de acuerdo con la invención. El monómero se suministra por el sistema de alimentación 1, que está separado del primer reactor 3 por un aislamiento térmico 2. El líquido que sale de este reactor se lleva, por la tubería 4, constituida por un tubo estrecho, al segundo reactor 6, que está separado del reactor 3 con ayuda de una pared térmicamente aislante 5. La mezcla que sale del reactor 6 se descarga por la tubería 7.



Preferiblemente, el primer reactor 3 se diseña en forma de bomba de engranajes. La fig. 2 es un dibujo en corte de una tal bomba de engranajes -externos-. Los números utilizados en el párrafo anterior representan los mismos componentes en esta figura y en las que la siguen. Aquí, 8 y 9 representan las dos ruedas dentadas en contacto constante, mientras que 10 indica la carcasa de la bomba. La mezcla a polimerizar se suministra por la zona 11, que preferiblemente está llena en su mayor parte con un suplemento metálico 12 a fin de mantener el espacio muerto lo más pequeño posible. La mezcla se descarga por la zona 13.

La fig. 3 representa el corte A-A de la bomba de engranajes de la fig. 2, si bien presenta además una parte del sistema de alimentación 1 (enfriado por un líquido de enfriamiento mediante el refrigerante 14), el aislamiento térmico 2 y el tubo capilar 15 que pasa a través del mismo para transportar la alimentación al primer reactor 10.

La fig. 4 muestra un diseño alternativo para el suministro de la alimentación al primer reactor que está constituido por una bomba de engranajes, en el cual dicha alimentación se suministra a través de dos tuberías de suministro 16 y 17 al interior de la carcasa de cada rueda dentada. Si se desea, esta zona 11 puede estar también total o parcialmente llena con un suplemento metálico 12.

EJEMPLO

Los experimentos se llevaron a cabo en un aparato consistente en una tubería de alimentación (0,5 cm de diámetro), una bomba de engranajes que desplaza 20 ml de



líquido por vuelta como primer reactor, y un tubo de 1,4
 cm de diámetro y 50 cm de longitud, acoplado a la salida
 del primer reactor, como segundo reactor. La mezcla que sa-
 lía del segundo reactor se enfriaba en agua. Por el lado
 5 de la tubería de alimentación, la bomba de engranajes es-
 taba provista de un material térmicamente aislante como
 el representado por 2 en la figura 3; la tubería de ali-
 mentación, estrechada a un diámetro de 0,15 cm, pasaba a
 través de este material aislante y terminaba en la zona de
 10 entrada de la bomba de engranajes. Esta zona de entrada es-
 taba ocupada aproximadamente en un 90% por un suplemento
 metálico. La bomba de engranajes estaba conectada al se-
 gundo reactor mediante un pequeño tubo de 3 cm. de longi-
 tud y 0,6 cm de diámetro. En este aparato, la superficie
 15 es tan grande en relación con el volumen de la bomba de
 engranajes, que se puede intercambiar con los alrededores
 una gran cantidad de calor. Por tanto, las temperaturas de
 la carcasa de la bomba de engranajes y del tubo que servía
 como segundo reactor se ajustaron a los valores deseados
 20 por medio de calentamiento eléctrico. Los reactores que
 tienen una capacidad mucho mayor (por ejemplo, las bombas
 de engranajes que desplazan 200 ml o más por rotación) tie-
 nen sólo posibilidades limitadas de intercambio de calor
 con los alrededores. Con tales aparatos es usualmente inne-
 cesario un calentamiento adicional.
 25

En todos los casos, la mezcla a polimerizar es-
 taba constituida por pivalo-lactona que contenía hexafluoro-
 fosfato de p-clorobenceno diazonico como inhibidor de po-
 limerización (0,0025% m referido a la lactona) y tri-n-butil-
 30 fosfina (PBU₃) como catalizador de polimerización. Esta mez-



5 cla se suministro a traves de la tubería de alimentación
a una presión de aproximadamente 40 atmósferas y a una tem-
peratura de -10°C . La temperatura de la mezcla de polimeri-
zación en la bomba de engranajes se determinó con ayuda de
un termopar fijado a la pared de la carcasa de una de las
ruedas dentadas, próxima al espacio de trabajo y al lado
de salida de la bomba.

10 Se llevaron a cabo varios experimentos en los
cuales la temperatura de la carcasa de la bomba de engra-
najes se mantuvo constante en 245°C . El tiempo de residen-
cia en esta bomba de engranajes se ajustó a 4,7 ó 4,8 se-
gundos; la temperatura de la mezcla de reacción resultó
ser de 270°C , y la conversión de la pivalo-lactona en polí-
mero en la bomba de engranajes aproximadamente del 70%
15 (este valor se determinó en experimentos separados introdu-
ciendo la mezcla saliente de la bomba de engranajes, no
en un segundo reactor, sino directamente en agua y deter-
minando la cantidad de polímero formado). Se variaron la
cantidad de catalizador de polimerización y la temperatu-
20 ra en el tubo que servía como segundo reactor. Los resul-
tados se presentan en la Tabla I. La LVN es la viscosidad
intrínseca del polímero obtenido, determinada en alcohol
benzílico a 150°C . La tabla muestra que se obtienen al-
tos rendimientos de polímero, incluso si la temperatura
25 en el segundo reactor es mayor de 300°C .

Tabla I

9 MAR 1969
 9 MAR 1969
 INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

PBU ₃ , % m sobre lac tona.	Temperatura del tubo, °C	Tiempo de permanencia, seg.		Rendimien- to % m so- bre lactona	LVN dl/g
		En la bomba	En el tubo		
0,05	275	4,8	16,6	91	1,03
0,05	305	4,8	16,6	91	1,06
5 0,05	355	4,7	16,1	89	1,03
0,07	275	4,8	16,3	93	0,99
0,07	305	4,8	16,3	93	0,99
0,07	355	4,7	16,1	93	0,95

10 Como comparación, se llevaron a cabo experimen-
 tos utilizando la misma tubería de alimentación y la misma
 bomba de engranajes pero sin el segundo reactor, si bien
 la temperatura de la mezcla de polimerización en la bomba
 de engranajes se mantuvo superior a 300°C. Al final de ca-
 15 da experimento, no se pudo apreciar en absoluto la presen-
 cia de pivalolactona sin convertir. La Tabla II muestra
 que el rendimiento de polímero es menor que cuando se uti-
 liza el procedimiento de acuerdo con la invención.

Tabla II

20 PBU ₃ , % m sobre lac tona	Temperatura, °C		Tiempo de per- manencia en la bomba, seg.	Rendi- miento % m so- bre lac tona.	LVN, dl/g.
	Carcasa de la bomba	Mezcla de po- limerización			
0,05	355	350	10,8	82	0,73
0,07	305	320	12,0	88	0,95
25 0,07	355	350	10,0	86	0,85

Esta solicitud que corresponde a la presentada
 en Holanda el 10 de Marzo de 1.969, bajo el número 6903704,
 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-
 30 tatuto sobre Propiedad Industrial.



- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años; son los siguientes:

10 1º.- Un procedimiento para la polimerización continua en masa de una beta-lactona que tiene un átomo de carbono alfa terciario o cuaternario, en el cual se polimeriza en un primer reactor entre el 50% y el 85% de la beta lactona, a una temperatura de la masa de polimerización de 300°C como máximo, después de lo cual se continúa la polimerización de la beta-lactona todavía presente en uno o más reactores subsiguientes.

20 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el primer reactor es un aparato con el cual se puede transportar líquido en cantidades discretas y la polimerización tiene lugar en el espacio o espacios de trabajo de dicho aparato.

3º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual el primer reactor es una bomba de engranajes.

25 4º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual la bomba de engranajes es una bomba de engranajes externos.

Handwritten signature and scribble

5º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la mezcla suministrada al primer reactor se enfría hasta una tempe-



ratura comprendida entre -15°C y $+ 10^{\circ}\text{C}$.

5 6^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el sistema para el suministro de la mezcla al primer reactor está aislado térmicamente del primer reactor.

10 7^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el cual la mezcla a polimerizar se hace pasar por un tubo estrecho o capilar a través del material térmicamente aislante existente entre el sistema de suministro y el primer reactor.

15 8^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la temperatura de la masa de polimerización en el primer reactor está comprendida entre 200 y 300°C .

15 9^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se polimeriza en el primer reactor entre el 60% y el 85% de la beta-lactona.

20 10^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual existe un solo reactor subsiguiente.

11^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual este reactor subsiguiente es un reactor tubular.

25 12^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el primer reactor y el reactor subsiguiente están térmicamente aislados uno del otro.

30 13^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la beta-lac-

23-2-70

tona que tiene un átomo de carbono alfa terciario o cuaternario es una beta-lactona que tiene un átomo de carbono alfa dialcohol-sustituído.

5 14º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el cual la beta-lactona es alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona.

10 15º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el catalizador de polimerización es un compuesto orgánico de un elemento del Grupo Va del Sistema Periódico.

16º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el cual el catalizador de polimerización es una amina o fosfina terciaria o un compuesto de amonio o fosfonio cuaternarios.

15 17º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el catalizador de polimerización es una fosfina tri-sustituída.

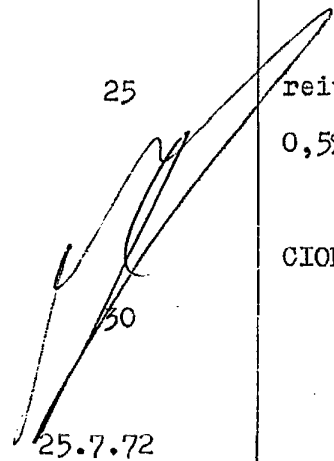
18º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el cual la fosfina trisustituída es tri-n-butilfosfina.

20 19º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el catalizador de polimerización se emplea en una cantidad de 0,0001 - 10% m, calculada sobre monómero.

25 20º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el cual se emplea de 0,001 a 0,5% m de catalizador.

30 21º.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CONTINUA EN MASA DE UNA BETA-LACTONA".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que


25.7.72

-8 AGO. 1972



antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, -8 AGO. 1972

P.A.

Alberni de Elizuru
Por Poder

5

25.7.72 IFG

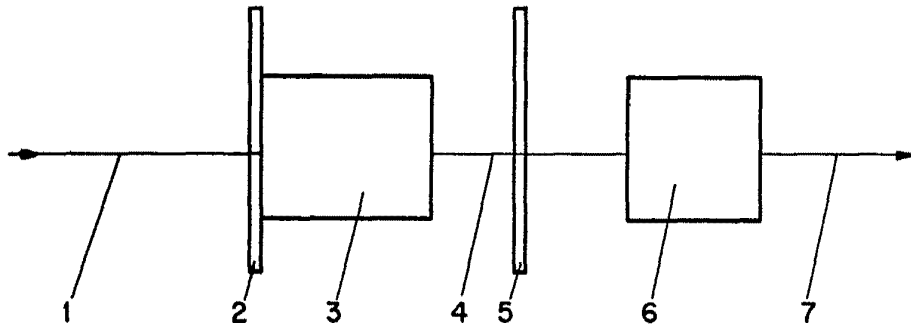
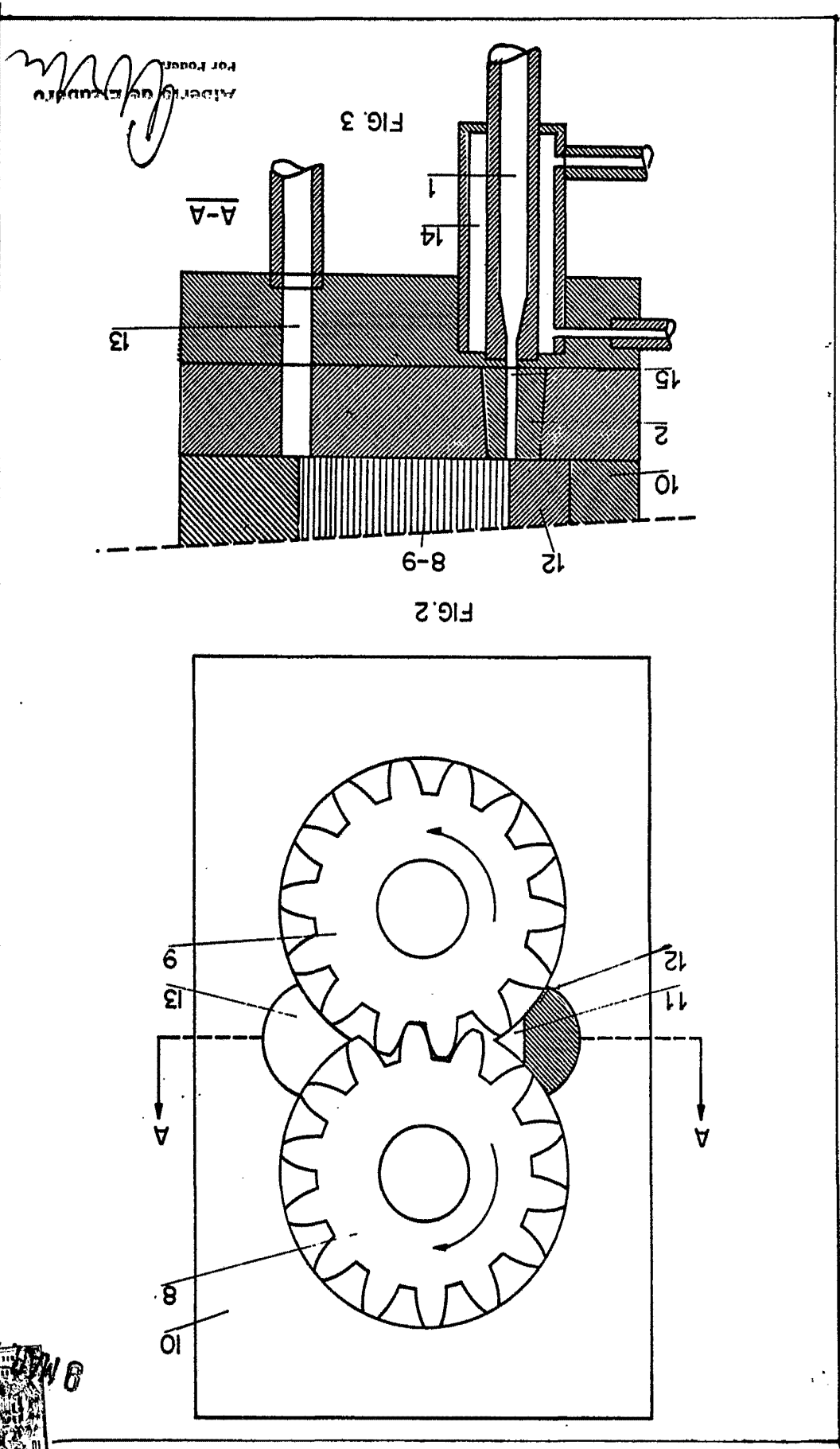


FIG. 1

Albertus *[Signature]*
For Podest



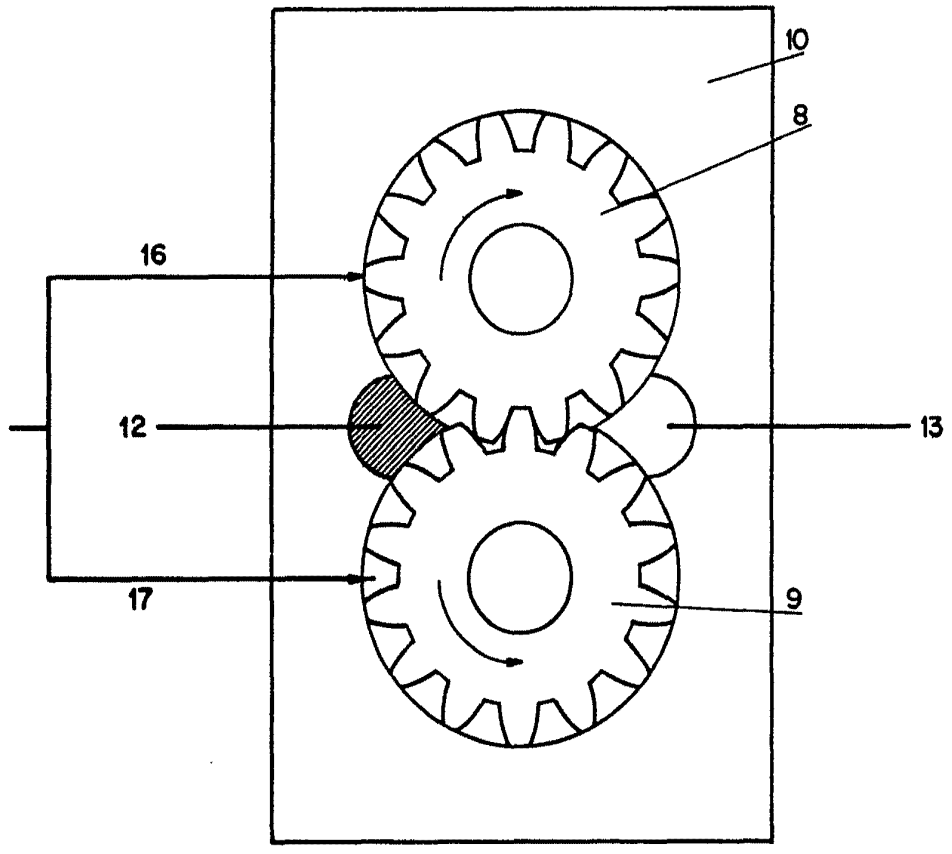


FIG. 4

Aiberic de Lizabun
For Foder