

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



26 MAYO 1978

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 458.941	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	19-5-77	

**PATENTE DE INVENCION**

*F.P. 5-7-78*

30 PRIORIDADES:	32 FECHA.	33 PAIS
31 NUMERO		
687.968	19 de Mayo de 1.976	EE.UU.de A.
724.801	20 de Septiembre de 1976	EE.UU.de A.
770.499	22 de Febrero de 1.977	EE.UU.de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<i>B01D; C08F</i>	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN CATALIZADOR PARA LA POLIMERIZACION DE 2-PIRROLIDONA.

71 SOLICITANTE (S)

CHEVRON RESEARCH COMPANY,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

575 Market Street, San Francisco, California 94105, EE.UU.de A.

72 INVENTOR (ES)

ROBERT BAGSKAI

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

- 5 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

La poli-2-pirrolidona se produce mediante la polimerización de 2-pirrolidona catalizada con álcalis. El sistema catalizador puede comprender una sal de pirrolidonato parcialmente carbonatada, fabricada, por ejemplo, haciendo reaccionar un hidróxido de metal alcalino con 2-pirrolidona o haciendo reaccionar un hidróxido de amonio cuaternario con 2-pirrolidona, deshidratando, y poniendo en contacto el producto con dióxido de carbono (U.S. 3.721.652). La patente japonesa 47-26195, describe un proceso para fabricar un catalizador haciendo reaccionar con 2-pirrolidona un compuesto de metal alcalino no formador de agua y poniendo en contacto el producto con un haluro de amonio cuaternario en condiciones anhidras. En la patente U.S.A. 3.825.100, el catalizador obtenido haciendo reaccionar un alcóxido de metal alcalino con un haluro amónico cuaternario y poniendo en contacto el producto, alcóxido amónico, con 2-pirrolidona, evita también la producción de agua. Si bien los dos procesos indicados últimamente son anhidros, no producen poli-2-pirrolidona de peso molecular muy elevado, en tiempos de reacción ordinarios. Para muchos propósitos, resulta ventajoso poder producir rápidamente poli-2-pirrolidona que tenga un elevado peso molecular, por ejemplo, por encima de 500.000 con buen rendimiento.

Según la presente invención, se proporciona un proceso de polimerización de 2-pirrolidona poniendo en contacto 2-pirrolidona con un catalizador, caracterizado porque la 2-pirrolidona entra en contacto con un catalizador producido poniendo en contacto un pirrolidonato de metal alcalino, una sal amónica cuaternaria y dióxido de carbono.

Si bien puede producirse poli-2-pirrolidona con un peso molecular medio de 300.000, durante un período de tiempo de polimerización inferior a 24 horas, utilizando un cata-

lizador de pirrolidonato potásico parcialmente carbonatado, el catalizador de la presente invención es capaz de producir poli-2-pirrolidona con un peso molecular medio superior a 1.000.000 en las mismas condiciones. El presente catalizador logra también elevados rendimientos y altos índices de conversión sin disminución del peso molecular. El catalizador no precisa una fuente anhidra de pirrolidonato de metal alcalino. el pirrolidonato puede fabricarse poniendo en contacto 2-pirrolidona con el hidróxido en lugar de poner éste en contacto con un alcóxido de metal alcalino o un metal alcalino.

El proceso de la presente invención, se fabrica un catalizador para la polimerización de 2-pirrolidona poniendo en contacto un pirrolidonato de metal alcalino, determinadas sales amónicas cuaternarias y dióxido de carbono preferiblemente en una relación molar de aproximadamente 1:0,1-2:0,1-0,5, más preferiblemente en una relación molar de aproximadamente 1:0,2-1,5:0,1-0,5, y muy preferiblemente en una relación molar de aproximadamente 1:1:0,3.

Los reactivos químicos, es decir, el pirrolidonato, la sal amónica y el dióxido de carbono, pueden ponerse en contacto en cualquier orden, comenzando con el pirrolidonato como uno de los componentes. Es preferible, aunque no necesario, añadir la sal amónica cuaternaria a la sal de pirrolidonato previamente carbonatada. En una realización preferida, el catalizador de la presente invención se forma en una solución de 2-pirrolidona. Un hidróxido de metal alcalino se añade a un exceso de 2-pirrolidonato de metal alcalino y agua en 2-pirrolidona. La solución se deshidrata hasta que contiene una cantidad de agua inferior al 0,01-0,2% en peso, aproximadamente. Después se añade dióxido de carbono, en la relación molar precisada, al pirrolidonato que hay en la solución, a una temperatura de unos 20-50°C, preferiblemente 25-35°C.

La sal amónica cuaternaria es añadida después al pirrolidonato en la relación molar precisada, aproximadamente a la misma temperatura.

Otro método para preparar los sistemas catalizadores de esta invención comprende la preparación in situ de haluro de tetraalquilamonio mediante la reacción de trialquilamina con un haluro de alquilo. Una parte de monómero de 2-pirrolidona puede utilizarse como disolvente, en el cual se lleva a cabo esta reacción. Este método comprende disolver la trialquilamina en 2-pirrolidona y después añadir el haluro de alquilo, mientras que al mismotiempo se mantiene la temperatura dentro del margen de 10 a 50°C, aproximadamente. Cuando se completa la reacción, la solución resultante se hace reaccionar con pirrolidonato de metal alcalino y dióxido de carbono, por ejemplo, mediante la adición en una solución de pirrolidona, en la cual se ha preparado la sal metálica alcalino carboxilada, mediante los procedimientos usuales.

Las sales amónicas cuaternarias de esta invención son sales de la fórmula  $(R)_4N^+X^-$ , ó  $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$ , en donde los R pueden ser los mismos grupos alquilo, inferior, alquilarilo o araquilo, o diferentes, preferiblemente los grupos alquilo ( $C_1-C_6$ ), más preferiblemente los grupos alquilo ( $C_1-C_3$ ), muy preferiblemente metilo, y  $X^-$  es un anión carboxilato o haluro.

El carboxilato amónico cuaternario preferido de la presente invención es un carboxilato de alquil (inferior) tetraalquilamonio de un ácido alcanoico inferior. El carboxilato de tetraalquilamonio puede producirse mediante la neutralización del ácido carboxílico con el hidróxido de tetraalquilamonio. El carboxilato de tetraalquilamonio es preferentemente

un carboxilato de tetra ( $C_1-C_6$ ) alquilamonio y, más preferiblemente, un carboxilato de tetra ( $C_1-C_3$ ) alquilamonio. Los grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, hexilo, etc. El carboxilato es preferiblemente el alcanato de un ácido alcanoico  $C_1-C_6$ , o preferiblemente un ácido alcanoico  $C_1-C_3$  y, muy preferiblemente, el acetato. Los carboxilatos de alquilamonio representativos incluyen acetato de tetrametilamonio, acetato de tetraetilamonio, propionato de dimetildietilamonio, etc.

El carboxilato amónico puede utilizarse como una combinación de especies, por ejemplo, como una mezcla de acetato de tetrametilamonio y acetato de tetraetilamonio. Sin embargo, el carboxilato amónico debe ser sensiblemente soluble en las condiciones alcalinas de la preparación del sistema catalizador y la polimerización de 2-pirrolidona con el fin de mostrar un apreciable efecto sobre la reacción de polimerización.

A este respecto, el acetato de tetrametilamonio presente una considerable ventaja sobre el correspondiente haluro, cloruro de tetrametilamonio, ya que es mucho más soluble en el polimerizado. El haluro amónico cuaternario de esta invención es un haluro de alquilo inferior, alquilarilo- ó aralquil-amonio. El haluro amónico cuaternario es preferiblemente un haluro de tetraalquilamonio. El haluro de tetraalquilamonio es preferiblemente un haluro de tetra ( $C_1-C_6$ ) alquilamonio y muy preferiblemente un haluro de tetra ( $C_1-C_3$ ) alquilamonio. Los grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, hexilo, etc. El haluro amónico es preferiblemente un cloruro, bromuro o yoduro o, más preferiblemente un cloruro o bromuro, muy preferiblemente un cloruro. El haluro amónico puede utilizarse como una combinación de especies, por ejemplo, como una mezcla de cloruro de tetrametilamonio y bromuro de tetraetilamonio. El haluro amónico debe ser sensiblemente soluble en las condiciones alcalinas.

linas de la preparación del sistema catalizador, con el fin de mostrar un apreciable efecto sobre la reacción de polimerización.

5 Los haluros de alquilarilamonio, como por ejemplo, el haluro de feniltrimetilamonio y el haluro de toliiltrietilamonio, se incluyen dentro del alcance de los haluros amónicos de esta invención. Los haluros amónicos que encuentran una aplicación dentro del alcance de esta invención son también compuestos tales como  $R^1R^2R^3(\text{ØCH}_2)NX$ , en donde Ø representa un fenilo y  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser los mismos o diferentes grupos alquilo inferior u otros grupos aralquilo inferior, y X es un haluro. Por consiguiente, el haluro amónico cuaternario, como el que se utiliza aquí, comprende los haluros de aralquilamonio. Estos grupos aralquilo contendrán normalmente entre 7 y 12 átomos de carbono, por ejemplo, bencilo, fenetilo, etc.

20 El pirrolidonato de metal alcalino es preferiblemente pirrolidonato sódico o potásico. Para determinados fines, puede ser conveniente sustituir el pirrolidonato total o parcialmente por un caprolactamato de metal alcalino o la sal metálica alcalina de otra lactama de bajo peso molecular, pero no se prefiere normalmente esto al empleo del pirrolidonato. El pirrolidonato de metal alcalino se fabrica preferiblemente poniendo en contacto el hidróxido de metal alcalino con 2-pirrolidona en exceso, pero pueden elegirse otros métodos, como por ejemplo, haciendo reaccionar 2-pirrolidona con un metal alcalino o un alcóxido de metal alcalino. En contraste con la producción de pirrolidonato amónico cuaternario a partir de hidróxido amónico cuaternario, el proceso de la presente invención no proporciona un olor a amina tan intenso. En realidad, el proceso que utiliza pirrolidonato sódico (por ejemplo, derivado de NaOH) y un haluro amónico cuaternario, es sus

tancialmente inodoro y por esta razón se prefiere al sodio. Si bien es preferible poner en contacto el haluro de tetraalquilamonio, el pirrolidonato y dióxido carbono en una solución de 2-pirrolidona, pueden utilizarse disolventes inertes, total o parcialmente, para sustituir la 2-pirrolidona. Se cree que el dióxido de azufre es un sustituto parcial para el dióxido de carbono, y en la práctica de la presente invención no se proscribe su empleo.

En el sistema catalizador de la presente invención, pueden utilizarse también iniciadores de polimerización y aceleradores de polimerización. La polimerización inesperadamente rápida a poli-2-pirrolidona de peso molecular satisfactoriamente alto, se consigue en este sistema catalizador mediante la adición de 0,05-1,5 moles % de anhídrido acético. Se emplea preferiblemente 0,05-1,0 y muy preferiblemente alrededor de 0,05-0,5 moles % de anhídrido acético. En la patente U.S.A. 3.721.652 se describen también aceleradores adecuados e incluyen N-acillactama, particularmente las N-acilpirrolidonas, preferiblemente N-acetilpirrolidona. La 1-(1-pirrolin-2-il)-2-pirrolidona es un activador particularmente preferido.

El proceso de polimerización de esta invención es específicamente aplicable a la polimerización de 2-pirrolidona para formar una carbonamida polimérica de muy alto peso molecular en un tiempo de polimerización razonablemente corto, para esta reacción de 4-24 horas. Se han conseguido pesos moleculares medios superiores a 1.000.000. El polímero de alto peso molecular es capaz de conformarse en filamentos que tengan una sensible orientación a lo largo del eje filamentario, una elevada resistencia a la tracción y otras propiedades adecuadas para fabricar productos textiles. Pueden elaborarse

en artículos conformados y película mediante extrusión o moldeo por fusión.

5 Con el fin de producir la poli-2-pirrolidona de alta calidad capaz de conformarse en fibras, filamento e hilos de calidad textil comercial, es necesario que la 2-pirrolidona sea de elevada pureza. Según el procedimiento de fabricación, la 2-pirrolidona obtenible comercialmente puede contener cantidades apreciables de diversas impurezas, algunas de las cuales se cree que interfieren perjudicialmente en la polimerización. La purificación de monómero al grado de polimerización se consigue mediante técnicas de purificación conocidas, incluida la destilación.

15 El proceso de la presente invención es aplicable a la producción de polímeros de pirrolidona C-alquil-sustituida, como por ejemplo 4-metil-2-pirrolidona y copolímeros de 2-pirrolidona, como por ejemplo caprolactama, así como la producción de poli-2-pirrolidona. Por consiguiente, en general y a menos que se indique otra cosa, "monómero" indica 2-pirrolidona sustituida, y cualquier compuesto capaz de copolimerizarse con 2-pirrolidona en las condiciones de catálisis de polimerización alcalina indicadas.

25 Preferiblemente el sistema catalizador comprende aproximadamente 0,5-30 moles %, o más de la mezcla de 2-pirrolidona y catalizador, basado en 2-pirrolidona total, más preferiblemente unos 5-20 moles %, y muy preferiblemente alrededor de 10 moles % de catalizador. La 2-pirrolidona total consta de catalizador 2-pirrolidonato, incluido pirrolidonato de metal alcalino y pirrolidonato amónico cuaternario, así como pirrolidona de metal alcalino carbonatada y pirrolidonato amónico cuaternario carbonatado, y 2-pirrolidona suministrada como

disolventes a dicho catalizador, y cualquier monómero adicional cargado a la mezcla para la reacción de polimerización. El sistema catalizador de polimerización se cree que comprende principalmente pirrolidonato amónico cuaternario y pirrolidonato amónico cuaternario carbonatado, pero pueden encontrarse también cantidades apreciables de pirrolidonato de metal alcalino y pirrolidonato de metal alcalino carbonatado (carboxipirrolidonato), según las fracciones molares elegidas. Se piensa que está presente haluro de metal alcalino, pero se cree que es inerte para la reacción de polimerización.

En general, la 2-pirrolidona puede polimerizarse a una temperatura de unos 15 a unos 100°C, preferiblemente 25 a 70°C, y muy preferiblemente a temperatura de unos 40 a 60°C, en un margen de presión comprendido entre la subatmosférica y superatmosférica, en presencia del sistema catalizador durante un período de tiempo comprendido entre unas 4 a unas 100 horas o más, preferiblemente durante unas 8 a unas 72 horas, y muy preferiblemente de unas 8 a unas 48 horas. En funcionamiento continuo, el tiempo de polimerización se refiere al tiempo medio de residencia en condiciones de polimerización. En la mezcla de reacción es permisible una pequeña cantidad de agua, que no exceda de alrededor de 0,1-0,2% en peso, basado en 2-pirrolidona total, pero se prefiere una cantidad inferior a 0,1%.

La preparación de polímeros de 2-pirrolidona, según el proceso normal de esta invención, puede llevarse a cabo con diversas cantidades de monómeros, catalizador, líquidos inertes no disolventes, iniciadores y otros aditivos, coordinándose la cantidad de cada uno debidamente para producir la polimerización más efectiva, con o sin reactores químicos agitados, mediante polimerización en masa, polimerización en solución, u otra forma continua o discontinua. Si bien se

han facilitado las condiciones y cantidades preferidas de los componentes que intervienen en la reacción, se comprende que éstas no pretenden ser limitaciones en la polimerización, ya que puede ser posible conseguir una sustancial polimerización fuera de los márgenes preferidos.

#### EJEMPLOS 1-3

100 g de 2-pirrolidona (1,175 M) se mezclaron con 1,55 g de gránulos KOH al 85,5% (0,0236 M) para elaborar una solución de pirrolidonato potásico de 2 moles %, que se deshidrató calentándola hasta la destilación incipiente a una presión de 2 mm durante 11 minutos. A la solución deshidratada se añadió suficiente dióxido de carbono para elaborar un polimerizado que contenía 30 moles % de CO<sub>2</sub> basado en potasio. La solución de pirrolidonato carbonatado se introdujo en dos botellas, una de las cuales (a) se mantuvo a temperaturas de 50°C durante 8 horas y la otra (b) se mantuvo a 50°C durante 22 horas. Transcurridos estos intervalos de tiempo, los contenidos de las botellas se cortaron en pedazos, se lavaron con agua, se secaron, pesaron y sometieron a la medición de viscosidad para la determinación del peso molecular en la forma descrita. Los resultados se presentan en la Tabla I. Los ejemplos 2-3 son realizados sustancialmente como el ejemplo 1.

#### EJEMPLOS 4-9

Igual que el ejemplo 1, exceptuando la adición de 2,59 g (0,0236M) de cloruro de tetrametilamonio después de carbonatación pesando la sal "onio" seca en una caja seca y añadiendo la misma en N<sub>2</sub> a temperatura ambiente al polimerizado con agitación durante 5 minutos. El restante procedimiento fué como en el ejemplo 1. Los ejemplos 5-9 se realizaron sensi-

blemente como el ejemplo 4.

EJEMPLO 10-12

5 Un matraz de 3 litros, equipado con agitador, termómetro y columna de destilación, se cargó con 100 ml de benceno y 108 g (2 moles) de metóxido sódico. La mezcla se calentó hasta el punto de ebullición y se destilaron 100 ml de benceno a través de la parte alta de la columna. Después, mientras que se mantenía la destilación, se añadieron 187,24 g (2,2 moles) de pirrolidona, durante 38 minutos. La destilación continuó hasta que ya no salía más metanol. Durante 10 este tiempo se añadieron 1200 ml de benceno y la destilación total por la parte alta de la columna fué de 998 ml. Después de enfriar a 21°C, se burbujearon 24,5 g de CO<sub>2</sub> al interior de la suspensión acuosa espesa durante 40 minutos. El precipitado se extrajo mediante filtración, se lavó con benceno y 15 después pentano, y finalmente se secó en una atmósfera de nitrógeno para proporcionar 238,67 g de un sólido blanco. El análisis reveló que ésta era una fracción (molar) de 7:3 de pirrolidonato y mezcla de pirrolidonato sódico y CO<sub>2</sub>. Se cargaron 20 tres matraces con 24,26 gramos (0,285 moles) de 2-pirrolidona y 1,8 g (0,015 moles) del sólido descrito anteriormente. La mezcla resultante fué calentada a una temperatura de 100°C durante 10 minutos para disolver el sólido. Después se enfrió a temperatura ambiente antes de añadir 1,64 g de cloruro de tetrametilamonio al matraz del ejemplo 11, y 2,48 g de cloruro de tetraetilamonio al matraz del ejemplo 12. No se añadió nada al 25 matraz del ejemplo 10. El contenido de los matraces se polimerizó a 50°C durante 22 horas. Los resultados se facilitan en la Tabla III.

EJEMPLO 13

5 100 g (1,175 M) de 2-pirrolidona se mezclaron con  
3,85 g de gránulos de KOH al 85,5% (0,0588 M) para formar una  
solución de pirrolidonato potásico de 5 moles %, que se deshi-  
5 drató calentando hasta el punto de destilación incipiente a  
una presión de 2 mm durante 10 minutos. A la solución des-  
hidratada se añadieron 30 moles % de dióxido de carbono, basa-  
do en potasio. Después se añadieron 0,12 g de anhídrido acéti-  
co (0,1 mol % en base al monómero total) gota a gota al poli-  
10 merizado agitado, el cual se polimerizó después durante 8 ho-  
ras a temperatura de 50°C. El producto se cortó en pedazos, se  
lavó, secó, pesó y se sometió a la determinación del peso mole-  
cular. Los resultados se facilitan en la Tabla IV.

EJEMPLO 14

15 Igual que el ejemplo 13, pero se añadieron  
6,44 g (0,0588 M) de cloruro de tetrametilamonio después de la  
carbonatación para elaborar una solución de 5 moles % basado  
en el monómero total. Después se añadieron 0,12 g de anhídri-  
do acético. El procedimiento restante fué como en el ejemplo  
20 13.

25 El proceso de polimerización de esta invención  
produce una poli-2-pirrolidona de elevado peso molecular con un  
elevado índice de conversión sin producir los desagradables  
olores que van a veces asociados con la deshidratación de mez-  
clas de 2-pirrolidona y de hidróxido amónico cuaternario. La  
combinación de la activación por polimerización de dióxido de  
carbono y el haluro amónico cuaternario como fuente de catali-  
zador de polimerización produce pirrolidona de un peso molecu-  
lar sumamente elevado. La adición de aproximadamente 1 mol %

de anhídrido acético tienen el efecto adicional de acelerar considerablemente la velocidad de polimerización.

La Tabla I muestra diversas polimerizaciones en presencia de pirrolidonato potásico y dióxido de carbono (Py-K/CO<sub>2</sub>) con y sin cloruro de tetrametilamonio. El cloruro de tetrametil- o tetraetil-amonio en combinación con dióxido de carbono y pirrolidonato potásico se descubre que son capaces de producir polipirrolidona de un peso molecular medio sumamente elevado, por encima de un millón. Todos los pesos moleculares se indican como el peso molecular medio determinado a partir de la viscosidad específica de 0,1 g de polímero/100cc de solución de m-cresol a 25°C. Todos los porcentajes indicados son porcentajes molares, a menos que se indique otra cosa.

TABLA I

8 horas <sup>1</sup>	% Py-K/CO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	% (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl	% Conversión	Pm x 10 <sup>-3</sup>
Ejemplo 1a	2	0	8,5	117
Ejemplo 2a	5	0	16,3	285
Ejemplo 3a	10	0	14,4	305
Ejemplo 4a	2	2	15,0	210
Ejemplo 5a	5	5	40,0	575
Ejemplo 6a	10	10	53,9	980
<u>22 horas<sup>1</sup></u>				
Ejemplo 1b	2	0	20,1	220
Ejemplo 2b	5	0	45,2	380
Ejemplo 3b	10	0	48,3	500
Ejemplo 4b	2	2	37,7	330
Ejemplo 5b	5	5	69,1	1050
Ejemplo 6b	10	10	59,4	820

(1) 50°C

(2) 30 moles % con CO<sub>2</sub> basado en K

TABLA II<sup>1</sup>  
FRACCION MOLAR

	<u>% (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl</u>	<u>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl/K</u>	<u>% Conversión</u>	<u>Pm x 10<sup>0-3</sup></u>
Ejemplo 2b	0	--	45,2	380
5 Ejemplo 7	1,5	0,3	62,9	555
Ejemplo 8	3	0,6	68,7	635
Ejemplo 5b	5	1,0	69,1	1050
Ejemplo 9	7,7	1,5	69,2	605

10 (1) 22 horas, 50°C, 5 moles % py-K/CO<sub>2</sub> (30 moles % CO<sub>2</sub> basado en K).

TABLA III

	<u>Pirrolidonato Carbonatado, 5%</u>	<u>Haluro Amónico, 5%</u>	<u>% Conversión</u>	<u>Pm x 10<sup>-3</sup></u>
Ejemplo 2b	Py-K/CO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	0	45,2	380
Ejemplo 5b	"	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl	69,1	1050
15 Ejemplo 10	Py-Na/CO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0	34,8	295
Ejemplo 11	"	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl	48,5	380
Ejemplo 12	"	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl	67,4	385

20 1) A partir de KOH, 50°C, 22 horas, 30 moles % de CO<sub>2</sub>, basado en K.

2) A partir de alcóxido de Na, 50°C, 22 horas, 30 moles de CO<sub>2</sub> basado en Na.

TABLA IV

	<u>% (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl</u>	<u>% Ac<sub>2</sub>O (1)</u>	<u>% Conversión (2)</u>
Ejemplo 2a	0	0	16
25 Ejemplo 13	0	0,1	47

	<u>% (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl</u>	<u>% Ac<sub>2</sub>O (1)</u>	<u>% Conversión (2)</u>
Ejemplo 5a	5	0	40
Ejemplo 14	5	0,1	76

1) Anhídrido acético, moles %.

5 2) 8 horas a 50°C, 5 moles % py-K/CO<sub>2</sub> (30 moles % CO<sub>2</sub> basado en X).

10 Los ejemplos de la Tabla I muestran los pesos moleculares medios extraordinariamente elevados que pueden obtenerse del sistema catalizador de la presente invención, con buenas conversiones de monómeros en poli-2-pirrolidona en tiempos extraordinariamente cortos para estos pesos moleculares en esta reacción. El porcentaje de conversión se calcula como 100 x (peso del polímero)/(peso de 2-pirrolidona total) y la 2-pirrolidona total ha sido definida anteriormente.

15 Los ejemplos de la Tabla II muestran el efecto de la fracción molar de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido potásico, sobre el haluro de tetraalquilamonio. Los pesos moleculares más altos se cree que se obtienen para cantidades aproximadamente equimolares (cantidades equivalentes) del pirrolidonato de metal alcalino y el haluro de tetraalquilamonio.

20

25 La Tabla III muestra el efecto de una fuente anhidra de metal alcalino con respecto a una fuente formadora de agua, es decir, hidróxido de metal alcalino que reacciona con 2-pirrolidona para producir agua, con y sin 5 moles % del haluro de metal alcalino para este sistema catalizador.

La Tabla IV muestra el extraordinario efecto producido sobre la velocidad de polimerización mediante la adi-

ción de una pequeña cantidad de anhídrido acético a este sistema catalizador. La conversión del 76% se puede conseguir después de sólo 8 horas a temperatura de 50°C, proporcionando un producto que tiene un peso molecular de 175.000.

5

TABLA V

	<u>% Ac<sub>2</sub>O (1)</u>	<u>%(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl</u>	<u>% Conversión (4)</u>	<u>Pm x 10<sup>-3</sup></u>
Ejemplo 15 (2)	0	0	4,1	35
Ejemplo 16 (3)	0	5	35,3	165
Ejemplo 17 (3)	0,6	5	48,2	150
10 Ejemplo 18 (3)	1,11	5	75,7	55

- 1) Porcentaje molar de anhídrido acético.
- 2) 10 moles % de KOH (K-pirrolidonato), sin CO<sub>2</sub>.
- 3) 5 moles % de KOH (K-pirrolidonato), sin CO<sub>2</sub>.
- 4) 22 horas, 50°C.

15

La Tabla V muestra el efecto de omitir CO<sub>2</sub> del sistema catalizador. Se comprueba que los pesos moleculares resultan disminuidos. Si bien la adición de anhídrido acético proporciona una elevada conversión en 22 horas, continúa reduciéndose el peso molecular medio en ausencia de dióxido de carbono.

20

TABLA VI

	<u>Sal amónica (1)</u>	<u>% Conversión (2)</u>	<u>Pm x 10<sup>-3</sup></u>
	---	32,9	390
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl	69,1	1050
25	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	35,0	420
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI	33	380

	<u>Sal amónica (1)</u>	<u>% Conversión (2)</u>	<u>Pm x 10<sup>-3</sup></u>
	$(C_2H_5)_4NCl$	73,2	1025
	$(C_2H_5)_4NBr$	51,6	610
	$(C_2H_5)_4NI$	33	390
5	$(C_2H_5)_3(\emptyset CH_2)NCl$	63,9	880
	$(C_2H_5)_3(\emptyset CH_2)NBr$	49,1	510
	$(C_4H_9)_4NI$	23,9	410
	$(CH_3)_3(CH_2CH_2ON)NCl$	17,9	95
	$(CH_3)_3HNCl$	0	-
10	$H_4NCl$	0	-

- 1) En fracción molar sal amónica/K = 1-0,77,  
5 moles % KOH (K-pirrolidonato), 1,5 moles % de CO<sub>2</sub>,
- 2) 22 horas a 50°C.

15 La Tabla VI muestra los resultados obtenidos con una diversidad de haluros amónicos utilizados en combinación con pirrolidonato potásico y dióxido de carbono para formar el catalizador de la presente invención. Los resultados incluyen los pesos moleculares extraordinariamente elevados para poli-2-pirrolidona.

20

EJEMPLO 19

25 200 g de 2-pirrolidona purificada (2,3 moles) se pusieron en contacto con 7,7 g de gránulos de KOH (0,117 moles, 85,5% de KOH) en un recipiente de reacción con agitación y la mezcla se calentó hasta iniciarse una destilación incipiente a presión reducida y a una temperatura de unos 115°C. Se enfrió la mezcla y se introdujo una cantidad calibrada de dióxido de carbono para producir un polimerizado que contuviese 30 moles % de dióxido de carbono basado en potasio. Unos 10 g del polimerizado se introdujeron en cada una de varias bote-

5 llas sucesivas de polietileno, 3 de las cuales contenían 6 milimoles de las sales "onio" anhídras que se muestran en la Tabla VII. Las botellas se agitaron bien y se mantuvieron a temperatura de 50°C durante 22 horas. El polímero fué posteriormente extraído, lavado, secado y pesado. El peso molecular fué determinado como se describe en otra parte. Los resultados se indican en la Tabla VII.

#### EJEMPLO 20

10 El proceso de la presente invención fué probado en otro ejemplo que en los demás aspectos es igual que el ejemplo 19. 50 g de 2-pirrolidona purificada se pusieron en contacto con 1,93 g de gránulos de KOH (85,5% de KOH) en un recipiente de reacción con agitación y la mezcla se calentó hasta alcanzar una destilación incipiente a presión reducida y a una temperatura de unos 110°C. La mezcla se enfrió y una cantidad calibrada de dióxido de carbono se introdujo para producir un polimerizado que comprendía 30 moles por ciento de dióxido de carbono basado en potasio. 1,5 milimoles de acetato de tetrametilamonio previamente secado se pesaron en el interior de la botella de polietileno y se añadieron a la misma 10 g de polimerizado. La botella se agitó bien y se polimerizó a temperatura de 50°C, durante 22 horas. El producto fué preparado como se describe en el ejemplo 19. Los resultados se muestran en la Tabla VII.

#### TABLA VII

25 Resultados comparativos de la polimerización (1)

<u>Ejemplo</u>	<u>Sal "onio"</u>	<u>Fracción molar K/sal de "onio"</u>	<u>% Conversión</u>	<u>Pm x 10<sup>-3</sup></u>
19	Ninguna	---	37	405
20	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,2	56	720
19	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1	31	400
19	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,1	35	415
19	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1	33	405


- 1) 5 moles % de pirrolidonato potásico a partir de KOH  
30 moles % de CO<sub>2</sub> basado en K.  
Polimerizado durante 22 horas a 50°C.

La Tabla VII muestra las polimerizaciones comparativas en presencia de pirrolidonato potásico y dióxido de carbono con y sin acetato de tetrametilamonio. El carboxilato de tetraalquilamonio en combinación con dióxido de carbono y pirrolidonato potásico se descubre que pueden producir polipirrolidona de un peso molecular medio extremadamente elevado.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

## REIVINDICACIONES

=====

- 5 1. Procedimiento de obtención de un catalizador para la polimerización de 2-pirrolidona, caracterizado porque se hace reaccionar un pirrolidonato de metal alcalino, una sal de amonio cuaternario y dióxido de carbono.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pirrolidonato de metal alcalino, la sal amónica cuaternaria y el dióxido de carbono entran en contacto en una fracción molar de 1:0,1-2 : 0,1-0,5, aproximadamente.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha fracción molar es aproximadamente de 1: 0,2-1,5 : 0,1-0,5.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque se pone en contacto una solución de pirrolidonato de metal alcalino en 2-pirrolidona con dióxido de carbono a una temperatura de unos 20 a 50°C para proporcionar una solución catalizadora carbonatada que después se pone en contacto con dicha sal amónica cuaternaria.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sal amónica cuaternaria es un haluro de tetraalquilamonio o un carboxilato de tetraalquilamonio.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la sal amónica cuaternaria es un haluro de alquilo(inferior), alquilaril- o aranquil-amonio cuaternario.
- 

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la sal amónica cuaternaria se selecciona del grupo consistente en bromuros o cloruros de tetrametil-, tetraetil- y tetrapropil-amonio.

5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la sal amónica cuaternaria es un bromuro o cloruro de tetra ( $C_1-C_6$ ) alquilamonio.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la sal amónica cuaternaria es cloruro de tetrametilamonio.

10

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la sal amónica cuaternaria es un propionato, acetato o formato de tetraalquilamonio.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la sal amónica cuaternaria es un carboxilato de tetra ( $C_1-C_6$ ) alquilamonio.

15


12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el carboxilato de tetra ( $C_1-C_6$ ) alquilamonio es acetato de tetrametilamonio.

20

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el pirrolidonato de metal alcalino es pirrolidonato potásico.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el pirrolidonato potásico se prepara poniendo en contacto hidróxido potásico con 2-pirrolidona.

25



5 15. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la sal amónica cuaternaria es un tetrahaluro amónico producido por la reacción de una solución de trialquilamina en 2-pirrolidona con un haluro de alquilo a una temperatura de 10-50°C para formar una solución de producto que después se ponen en contacto con el pirrolidonato de metal alcalino y dióxido de carbono.

10 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la sal amónica cuaternaria es cloruro de tetrametilamonio y el pirrolidonato de metal alcalino es pirrolidonato potásico.

15 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplean de 0,05-1 moles % de un activador de polimerización seleccionado el grupo consistente en N-acilpirrolidona, N-acilcaprolactama, anhídrido acético y 1-(1-pirrolin-2-il)-2-pirrolidona.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la N-acil-pirrolidona es N-acetilpirrolidona.

20 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la 2-pirrolidona entra en contacto con el catalizador a una temperatura de unos 25 a unos 70°C para obtener poli-2-pirrolidona con un peso molecular medio superior a 1.000.000.

25 20. "Procedimiento de obtención de un catalizador para la polimerización de 2-pirrolidona", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

*R*

Esta Memoria consta de 22 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 MAYO 1977

CHVRON RESEARCH COMPANY,

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO  
P. P. Firmado: L. Gasla Fernández

