

10 JUL 1964

P.- 27.004

FDP 2870/BB. 6334



301 904

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindberg Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD A LA OXIDACION DE ETERES DE POLIFENILO"

Esta invención se refiere al tratamiento de éteres de polifenilo. Más particularmente, esta invención es concerniente al mejoramiento de la estabilidad oxidativa de éteres de polifenilo.

5 En años recientes, los éteres de polifenilo han encontrado amplia aplicación como lubricantes de alta temperatura y/o refrigerantes. Sin embargo, como las exigencias de temperatura se han incrementado los éteres de polifenilo disponibles hasta ahora han mostrado una vida útil disminuída,
10 debido a la oxidación acelerada que disminuye la lubricación



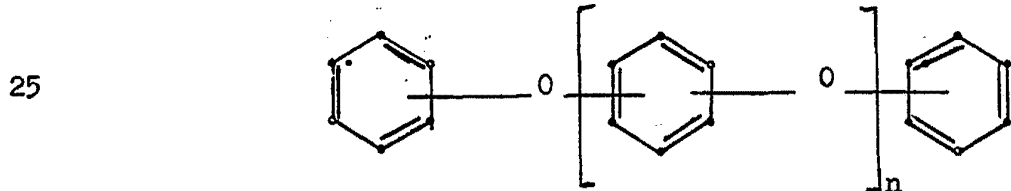
y/o las características de transmisión de calor. Esta tendencia a deteriorarse rápidamente a elevadas temperaturas es una clara desventaja de los éteres de polifenilo disponibles hasta ahora.

5 Según la presente invención, la estabilidad oxidativa de un éter de polifenilo a elevadas temperaturas se aumenta hasta un inesperado grado sometiendo un éter de polifenilo líquido por otra parte purificado a un tratamiento de resina de intercambio aniónico en un sistema no acuoso.

10 Es por tanto un objeto de esta invención el proveer un método para aumentar la estabilidad oxidativa de los éteres de polifenilo.

Otros objetos y ventajas de esta invención se harán patentes por consideración de la siguiente especificación.

15 Los éteres de polifenilo se preparan generalmente por la síntesis de éteres Ullman, que se refiere ampliamente a las reacciones de formación de éter, por ejemplo, fenóxidos de metal alcalino, tales como fenóxidos de sodio y potasio, con haluros aromáticos, tales como bromobenceno, en presencia de un catalizador de cobre, tales como cobre metálico, hidróxidos de cobre o sales de cobre. Otras técnicas se conocen y emplean para preparar éteres de polifenilo. Los éteres de polifenilo así formados tienen la siguiente estructura:



donde n es un número entero de 1 a 5.

30 Los éteres de polifenilo preferidos son aquellos que tienen todos sus enlaces en la posición meta, por razones bien conocidas. Ejemplos de éteres de polifenilo estudia-



1000

5 dos aquí son: éteres de 3 anillos, tales como m-difenoxibenceno; éteres de 4 anillos, tales como éter bis (m-fenoxibenceno); éteres de 5 anillos, tales como bis(fenoxifenoxi)benceno; éteres de 6 anillos, tales como éter bis [m-(m-fenoxifenoxi)fenilo]; y éteres de 7 anillos, tales como m-bis[m-(m-fenoxifenoxi)fenoxi]benceno.

10 También se ha observado que mezclas de tales éteres de polifenilo pueden ser estabilizadas por el procedimiento de esta invención. Por ejemplo, mezclas de éteres de polifenilo en las que los anillos fenileno no terminales están enlazados a través de átomos de oxígeno en las posiciones meta o para, se ha encontrado que son particularmente adecuados como lubricantes porque tales mezclas poseen puntos de solidificación claramente bajos y proveen así composiciones lubricantes que tienen
15 más amplio intervalo líquido. Un ejemplo de una mezcla preferida de éter de polifenilo es la mezcla de éteres de polifenilo de 5 anillos en la que los anillos de fenileno no terminales están enlazados a través de átomos de oxígeno en las posiciones meta y para, y que está compuesta, en peso, de aproximadamente 65% de m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, 30% de m-[m-fenoxifenoxi) (p-fenoxifenoxi)] benceno, y 5% de m-bis (p-fenoxifenoxi)benceno.
20

25 Al llevar a cabo la presente invención el producto obtenido a partir de la síntesis anterior generalmente subsiguiente a la purificación convencional, se pone en contacto con una resina de intercambio aniónico preparada para un sistema líquido no acuoso. Preferiblemente, pero no necesariamente, el contacto entre la resina de intercambio aniónica y el éter de polifenilo comprende el paso del éter de polifenilo a través de un lecho o columna de resina de intercambio aniónico preparada para un sistema líquido no acuoso y que se regenera de
30

301904



un modo convencional utilizando un disolvente no acuoso. Aun cuando pueden utilizarse algunos disolventes no acuosos, el disolvente preferido es metanol.

5 La resina de intercambio aniónico seleccionada es preferentemente una resina que es virtualmente inerte a los compuestos alifáticos y aromáticos, tales como alcoholes, éteres, y otros disolventes comunes; tiene buena resistencia al hinchamiento y a la contracción, esto es, resistencia al "choque osomático" durante el ciclo de agotamiento y regeneración, y posee una constitución altamente porosa proveyendo un área superficial muy grande (a la que aquí después se hace referencia como una estructura "macrorreticular").

10 Las resinas que tienen las antedichas propiedades pueden prepararse por formación de copolímeros a partir de monómeros monoetilénicamente insaturados y monómeros polivinílicos en presencia de disolventes que ejercen acción disolvente sobre los reaccionantes (monómeros) pero esencialmente ninguna acción disolvente sobre el producto (copolímero).

15 La determinación de disolventes adecuados y de las cantidades de monómeros y disolventes requeridos para la formación de un copolímero particular con estructura macrorreticular puede variar de caso a caso, a causa de los numerosos factores implicados. Sin embargo, aunque no hay una clase particular de disolventes aplicable a todos los casos, es relativamente simple determinar un disolvente adecuada en una situación dada. Los requerimientos de solubilidad con la mezcla de monómero, y la baja o ninguna solubilidad con el copolímero pueden ensayarse empíricamente. Además, las solubilidades de muchos monómeros y copolímeros se conocen bien a partir de

20
25
30 publicaciones y libros de texto.

301904

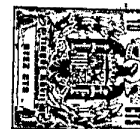


5 Específicamente, un adecuado copolímero macrorreticular puede prepararse mezclando estireno y divinilbenceno en un disolvente adecuado. La cantidad de divinilbenceno puede variar desde aproximadamente 6 a 55%, preferiblemente desde aproximadamente 10 a 25% con relación al peso de la mezcla de monómero. Es deseable que se utilice una cantidad mínima de cualquier disolvente particular para efectuar la separación de fase, y tal cantidad estará comprendida generalmente desde aproximadamente 30-60% del peso total de disolvente y mezcla de monómero. Disolventes adecuados comprenden los alcanoles que tienen de 4 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, n-butanol, sec-butanol, terc-amil alcohol, n-hexanol, ect.), hidrocarburos alifáticos más altamente saturados (por ejemplo, heptano, iso-cotano, etc.), y otros disolventes que satisfagan los requerimientos antedichos.

10
15 La resina así preparada es un copolímero entrecruzado, variando el grado de entrecruzamiento con el contenido de polivinilideno, es decir, el grado de entrecruzamiento aumenta al aumentar el contenido de polivinilideno, y proporciona una estructura capaz de tener grupos funcionales unidos a ella. Tales resinas tienen conocida utilidad como catalizadores y resinas convencionales de intercambio iónico en sistemas acuosos y no acuosos.

20
25 Se prefiere utilizar el copolímero entrecruzado con grupos funcionales básicos unidos a él formando un tipo básico de resina de intercambio aniónico. Ejemplos de grupos funcionales básicos adecuados incluyen hidroxil, amina terciaria, amina cuaternaria, y similares. La resina de intercambio aniónico de tipo básico macrorreticular preferida es una

30



que contenga grupos funcionales amina terciaria.

5 Para demostrar la inesperada estabilidad oxidativa, impartida a los éteres de polifenilo tratados de acuerdo con esta invención, las pruebas de oxización se realizaron utilizando éteres de polifenilo antes y después del tratamiento con resina de intercambio aniónico macrorreticular. El método en "escala de banco" más usado para evaluar el procedimiento se da en MIL-L-9326A, según el cual un lubricante que ha de ensayarse se calienta a una temperatura especificada en presencia de ciertos metales y oxígeno, y se determina el aumento de viscosidad del lubricante. Adicionalmente, puede obtenerse información sobre la corrosividad de un lubricante para los metales.

10 Al llevar a cabo el procedimiento de esta invención, se prepara un lecho de resina para una operación líquida no acuosa, y el éter de polifenilo purificado por otro lado se disuelve en un disolvente adecuado, tal como el tolueno, y se pasa a través de aquél. Se toman muestras del éter de polifenilo antes y después del tratamiento en lecho de resina. La temperatura a la que se realiza este tratamiento está determinada esencialmente por la viscosidad de la disolución del éter de polifenilo y la temperatura a la que es afectada la resina, generalmente por debajo de aproximadamente 125°C, y preferiblemente desde aproximadamente 25° a 50°C. El éter de polifenilo se separa después utilizando medios convencionales.

15 Estas muestras se ensayan de acuerdo con los ensayos anteriormente descritos aquí, y se anotan los cambios de viscosidad. Las medidas de viscosidad se hicieron de acuerdo con el método ASTM D-445-53T usando un viscosímetro Oswald



modificado Cannon-Fenske.

El porcentaje de aumento de viscosidad se determinó tomando la diferencia de viscosidad de una composición antes y después de calentada, dividiendo esta diferencia por la viscosidad original, y multiplicando el cociente por 100.

Así, puede averiguarse fácilmente el factor de mejoramiento de la estabilidad oxidativa, esto es, el porcentaje de disminución de viscosidad atribuible al tratamiento de resina.

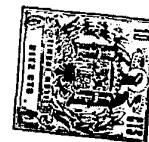
Específicamente, se somete una muestra individual de 125 ml. de éter de polifenilo a una temperatura de 315°C durante 48 horas, período durante el que se burbujéa aire a su través a aproximadamente 5 litros por hora.

La viscosidad de cada muestra después de la etapa de oxización se compara con la viscosidad de cada muestra antes de la etapa de oxidación, y se anota el aumento.

La tabla siguiente expone los resultados de ensayos comparativos realizados sobre muestras de 125 ml. de éteres de polietileno que comprenden esencialmente una mezcla de éteres de polifenilo de 5 anillos que tiene una composición aproximada de alrededor de 65% de m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, aproximadamente 30% de m-l (m-fenoxifenoxi) (p-fenoxifenoxi)/benceno, y aproximadamente 5% de m-bis(p-fenoxifenoxi)benceno.

Pueden también estar presentes pequeñas cantidades de éteres de polifenilo de 6, 4 y 3 anillos. La temperatura del lecho deresina y del éter de polifenilo durante el tratamiento es de 25°C. El volumen de resina utilizado es de 75 cc. y el éter de polifenilo pasa a través de él a aproximadamente 3 ml. por minuto.

304904



T A B L A

EJEMPLO	Aumento de viscosidad		Factor de mejoramiento.
	No Tratada	Tratada por intercambio iónico	
I	75%	60,6%	19%
II	49%	10,7%	78%
III	25,3%	9,4%	71%

5

10

En el ejemplo I, el éter de polifenilo utilizado se prepara comercialmente incluyendo purificación convencional; en el Ejemplo II el éter de polifenilo tiene añadido a él 0,1% en peso de tetrafenil-estaño, y en el Ejemplo III el éter de polifenilo se somete a una etapa de digestión con aluminio activado durante aproximadamente de 1 a 3 horas a una temperatura de aproximadamente 100° a 150°C y tiene añadido a él 0,1% de tetrafenil-estaño. Se ensayan muestras duplicadas de cada composición, una muestra sin estar tratada, y estando la otra tratada con resina de intercambio aniónico.

15

20

Otros éteres de polifenilo de 3,4 y 5 anillos y mezclas de dichos éteres de polifenilo, con o sin aditivos de estabilización oxidativa, y/u otros tratamientos, muestran también estabilidad oxidativa aumentada, cuando se someten al proceso de acuerdo con la presente invención.

25

Aún cuando está invención se ha descrito con respecto a varios ejemplos y especificaciones concretos, se entiende que la invención no está limitada a tales ejemplos y especificaciones y que puede practicarse variadamente dentro del objeto de las siguientes reivindicaciones.

30

10 JUN 1963

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos con fecha 7 de agosto de 1.963, bajo el N^o 300.635 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por Veinte años, son los siguientes:

10

1.- Procedimiento para mejorar la estabilidad a la oxidación de éteres de polifenilo que comprende poner en contacto un éter de polifenilo con una resina macroreticular de intercambio aniónico.

15

2.- El procedimiento que comprende poner en contacto un éter líquido de polifenilo con una resina macroreticular de intercambio aniónico en un sistema no acuoso.

20

3.- El procedimiento según el punto 2 en el que dicha resina macroreticular de intercambio aniónico tiene unida a ella grupos funcionales amina terciaria.

4.- El procedimiento según el punto 2 en el que dicho éter de polifenilo se pone en contacto con dicha resina a una temperatura por debajo de aproximadamente 125°C.

25

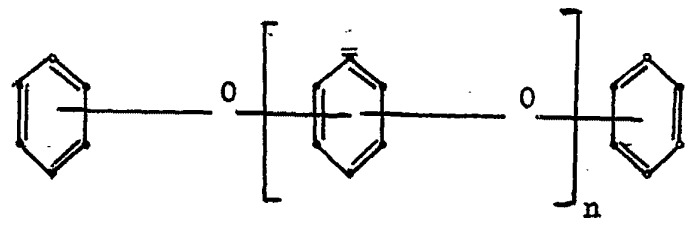
5.- El procedimiento según el punto 2 en el que dicha resina macroreticular de intercambio aniónico tiene grupos funcionales amina terciaria, y dicho éter de polifenilo se pone en contacto con dicha resina a una temperatura desde aproximadamente 25°C a 50°C.

30

6.- El procedimiento del punto 2 en el que dicho éter de polifenilo es una mezcla de éteres de polifenilo

compuesta, en peso, de aproximadamente 65% m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, 30% m-[(m-fenoxifenoxi)(p-fenoxifenoxi)]benceno, y 5% m-bis-(p-fenoxifenoxi)benceno.

5 7.- Un procedimiento que comprende poner en contacto un éter de polifenilo de la fórmula



10 en la que n es un número entero de 1 a 5, con una resina macroreticular de intercambio aniónico.

15 8.- El procedimiento del punto 7 en el que dicha resina macroreticular es una resina macroreticular de intercambio aniónico de un copolímero entrecruzado de estireno polivinilideno, que tiene grupos funcionales amina terciaria unidos a ella.

20 9.- El procedimiento del punto 7 en el que dicho éter de polifenilo es una mezcla de éteres de polifenilo compuesta, en peso, de aproximadamente 65% de m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, 30% de m-[(m-fenoxifenoxi)(p-fenoxifenoxi)]benceno, y 5% de m-bis(p-fenoxifenoxi)benceno.

25 10.- Procedimiento para mejorar la estabilidad a la oxidación de éteres de polifenilo.

301904



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

La presente memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

10 JUL 1904
[Handwritten signature]

301904