

321396



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad organizada y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos, con domicilio en BARTLESVILLE, Oklahoma (EE.UU.)

por

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS AL AZAR". Con prioridad de la Patente estadounidense núm. 423.834 de fecha 6 de Enero de 1.965.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros al azar. En otro aspecto la presente invención se refiere a un sistema de polimerización según el cual se emplean fosforamidas para producir polímeros al azar.

5

En la Patente estadounidense 2.975.160 concedida el 14 de marzo de 1.961 a R.P. Zelinski, se describe un pro-



cedimiento para la preparación de copolímeros de dienos con-  
jugados y de compuestos aromáticos sustituidos por vinilo.  
10 Como se explica en dicha Patente, cuando se copolimeriza una  
mezcla de monómeros empleando un iniciador de órganolitio,  
un compuesto polar empleado en mezcla con un diluyente de hi-  
drocarburos provoca un enlace al azar de unidades monómeras.  
En otras palabras, el compuesto polar reduce al mínimun la  
15 formación de una estructura de copolímero en bloques. Emplean-  
do tal procedimiento, puede obtenerse una amplia variedad de  
útiles polímeros del tipo del caucho.

Omitiendo el compuesto polar en la mezcla de poli-  
merización, se obtiene un tipo de polímero completamente dis-  
tinto, y precisamente un copolímero en el cual las unidades  
20 monómeras se han polimerizado en secuencia produciendo dis-  
tintos tipos de bloques o segmentos. Las propiedades de un  
tal producto son completamente distintas de las del copolíme-  
ro al azar y es comercialmente ventajoso poder producir ambos  
tipos de polímeros con los mismos medios. Con esto a la vista  
25 se han creado procedimientos y aparatos de polimerización que  
permiten recuperar el disolvente y el monómero sin reaccionar  
de una manera que evita la contaminación del proceso de copo-  
limerización en bloques por el compuesto orgánico polar em-  
pleado en el proceso de copolimerización al azar. Una solu-  
ción de este problema prevé medios de almacenamiento indepen-  
dientes del monómero recuperado y del disolvente, y, además,  
medios para lavar el compuesto polar separándolo del disólven-  
te recuperado, para que el disolvente purificado pueda ser  
30 usado en ambos tipos de copolimerización. Un perfeccionamien-  
to de este procedimiento implica el uso de un poliéter o una  
poliamina terciaria de punto de ebullición suficientemente  
elevado para que tienda a quedar con el polímero, más bien



40

que a ser arrastrada con el disolvente volatilizado y/o el monómero sin reaccionar. Aun cuando este método ha sido muy satisfactorio, los productos tienen frecuentemente un contenido de vinilo superior al deseado.

45

Según la presente invención, se ha descubierto que las hexaalquil-fosfofamidias son agentes eficaces de aleatorización para la copolimerización de cuando menos dos de los miembros elegidos en el grupo constituido por dienos conjugados y compuestos aromáticos sustituidos por vinilo en presencia de un iniciador de organolitio. Los agentes de aleatorización son eficaces cuando se usan en pequeñísimas cantidades y tienen puntos de ebullición tan elevados que tienden a quedar con el polímeros, más bien que a ser arrastrados con el disolvente volatilizado y con el monómero sin reaccionar durante las operaciones de recuperación del polímero. La presente invención puede ser aplicada a cualquier parte de tales monómeros que se polimerizan a distintas velocidades y que forman así copolímeros por bloques en ausencia de agentes de aleatorización.

50

55

60

Por consiguiente, un objeto de la presente invención, está constituido por la creación de un procedimiento de formación de un copolímero al azar. Otro objeto es el de crear un procedimiento para la formación de copolímeros al azar que emplee fosforamidias como agentes de aleatorización.

65

Otros objetos, aspectos y diferentes ventajas de la invención, resultarán fácilmente aparentes, para las personas expertas en la especialidad, por la detallada descripción siguiente y las reivindicaciones adjuntas.

70

La presente invención representa un procedimiento para la producción de copolímeros al azar en presencia de iniciadores de organolitio, o catalizadores. El término "copolímeros al azar", aplicado a los copolímeros de dienos conjugados



75

80

85

90

95

100

dos y de compuestos aromáticos sustituidos por vinilo, debe entenderse como incluyendo productos que van de aquellos en los que no hay bloque alguno aromático de polivinilo susceptible de ser descubierto, hasta los copolímeros que contienen hasta un 25% aproximadamente de componentes aromáticos de polivinilo. Los monómeros usados en el procedimiento son cuando menos, dos de los miembros elegidos en el grupo constituido por 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, y compuestos aromáticos sustituidos por vinilo. Pueden usarse mezclas de dienos conjugados lo mismo que mezclas de compuestos aromáticos sustituidos por vinilo. Son ejemplos de los compuestos aromáticos sustituidos por vinilo el estireno, el divinilbenceno, los vinilnaftalenos, como el 1-vinilnaftaleno, y los aromáticos de vinilo sustituidos por alquilo en los cuales el grupo alquilo está unido al anillo, como el 3-metilestireno, y similares.

Puede usarse cualquier miembro de la conocida clase de iniciadores de polimerización de organolitio. Tales iniciadores son compuestos organicos que tienen cuando menos un enlace carbono-litio y, en general, son por lo demás hidrocarburos, pero pueden contener grupos funcionales inertes a la reacción de la polimerización. El compuesto de litio más corrientemente usado es el que tiene la fórmula  $RLi_x$ , donde R es un radical de hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático que tiene de 1 a 20 átomos aproximadamente de carbono y x es un número entero comprendido entre 1 y 4. Son ejemplos de tales compuestos el metil-litio, el n-butil-litio, el fenil-litio, el ciclohexil-litio, el 1,5-dilitionaftaleno, y similares. La cantidad de iniciador empleada está comprendida generalmente entre aproximadamente 0,05 y 150 milimoles, y preferiblemente entre 0,5 y 20 milimoles cada 100 partes en peso de monómero.



321396

El disolvente de polimerización empleado es un hidrocarburo que puede ser aromático, parafínico o cicloparafínico. El disolvente es un líquido en las condiciones del procedimiento, siendo ejemplos adecuados el n-pentano, el isooctano, el ciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno, el etilbenceno, el hexano y similares. Pueden usarse mezclas de estos disolventes.

El procedimiento de la presente invención es muy ventajoso para la polimerización de una mezcla de un dieno conjugado y de un compuesto aromático sustituido por vinilo para producir un copolímero del tipo del caucho.

Los agentes de aleatorización empleados en este procedimiento son hexaalquil-fosforamidas, que pueden ser representadas por la fórmula



donde cada R es el mismo radical alquilo o un radical alquilo distinto que contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Los compuestos tienen elevados puntos de ebullición y son solubles en el diluyente de hidrocarburos usado para la polimerización. Por ejemplo, la hexametil-fosforamida tiene un punto de ebullición de 76° C. a una presión de 1 mm Hg. Otros compuestos de este tipo comprenden la hexaetil-fosforamida, la hexa-n-propil-fosforamida, y la hexaoctil-fosforamida, hexaisopropil-fosforamida, la trimetiltrihexil-fosforamida, la dipropiltetraoctil-fosforamida, y similares.

Los agentes de aleatorización son eficaces en cantidades pequeñísimas y se emplean con más frecuencia en un campo



140

de 0,02 a 0,5 partes en peso cada 100 partes de monómero, aún cuando pueden usarse cantidades superiores, por ejemplo de hasta 10 partes en peso o más, si se desea. La ventaja de la presente invención, sin embargo, puede ser obtenida más eficazmente si la cantidad del agente de aleatorización empleada es pequeña, y se prefiere usar aproximadamente 0,02 a 0,2 partes en peso cada 100 partes en peso de monómeros para

145

preparar productos similares al caucho. Al emplear una cantidad muy pequeña de este agente, el efecto que surte en el polímero es insignificante por cuando queda en el polímero, y es arrastrado con el disolvente evaporado durante las fases de recuperación. La cantidad de agente de aleatorización empleada de este modo es esencialmente independiente de la cantidad de diluyente empleado. Para la mayoría de los fines, y especialmente cuando se preparan polímeros similares al caucho, la relación molar entre la fosforamida y los equivalentes de litio en el iniciador está comprendida entre 0,3:1 y 1,5:1, y preferiblemente entre 0,3:1 y 1:1. Variará hasta cierto punto con el nivel del catalizador y el tipo del diluyente.

150

155

160

La temperatura de polimerización puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre -20 y 150° C., aún cuando rara vez se emplea una temperatura inferior a 20° C. y el campo de temperatura preferido se encuentra aproximadamente entre 30° y 125° C. La presión empleada es suficiente para mantener una fase líquida en la zona de reacción.

165

Además de ser eficaz en muy pequeñas cantidades para dirigir la copolimerización al azar, el uso de los agentes de aleatorización anteriormente mencionados simplifica mucho la recuperación del diluyente de hidrocarburo. Una vez concluida la polimerización en una reacción de tanda, se hace



170

pasar la mezcla a una zona en la que se añade un agente de corte de la reacción, como un ácido de resina, ácido esteárico u otro agente inactivador del catalizador. Esta mezcla es conducida luego a una zona de baja presión (separador de muy rápida vaporización) donde el calor hace que una parte del diluyente se vaporiza casi instantáneamente en la parte superior. Las condiciones del separador de vaporización pueden ser controladas fácilmente para vaporizar y eliminar hasta un 50% aproximadamente del diluyente de hidrocarburo.

175

180

Aun cuando, en una tal polimerización, la conversión es frecuentemente cuantitativa, de quedar monómero sin reaccionar, la mayor parte de este material es vaporizado muy rápidamente con el diluyente vaporizado. Este vapor o mezcla de vapor es condensada y almacenada hasta que se necesita para otra reacción de polimerización.

185

Se añade un antioxidante a la solución de polímero que contiene el agente de aleatorización una vez que esta mezcla ha pasado a un extractor de vapor. En esta fase se elimina el disolvente, quedando un barro acuoso de los residuos de polímero. El vapor de disolvente superior es secado para permitir su nuevo uso en reacciones de polimerización y se conduce el barro de polímero a las operaciones clásicas de recuperación.

190

#### EJEMPLO

195

Se realizaron operaciones para la copolimerización al azar de butadieno con estireno en presencia de n-butil-litio como catalizador y hexametil-fosforamida como agente de aleatorización. El nivel del catalizador, la cantidad de agente de aleatorización, el tipo de diluyente y la temperatura variaron. Se emplearon las siguientes recetas:



321396

	A	B	C
200			
1,3-butadieno, partes en peso	75	75	75
Estireno, partes en peso	25	25	25
n-hexano, partes en peso	570	570	—
Ciclohexano, partes en peso	—	—	780
n-butil-litio, mhm	variable	variable	variable
205			
Hexametilfosforamida, mhm	variable	variable	variable
mhm = milimoles cada 100 gramos de monómeros.			
Temperatura, ° C.	70	50	50
Tiempo, horas	4,5	20	3-16

En todas las operaciones, se cargó primero el diluyente, después de lo cual se purgó con nitrógeno el reactor. Se añadió butadieno seguido del estireno, del butil-litio y de la hexametil-fosforamida. La conversión fué cuantitativa en todas las operaciones. Al concluir cada polimerización, se terminó la reacción con una solución de 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc.-butilfenol) en una mezcla de partes iguales en volumen de tolueno y de alcohol isopropílico, siendo la cantidad usada suficiente para constituir una parte en peso de antioxidante cada 100 partes en peso de polímero. Se coaguló el producto en alcohol isopropílico, se separó y se secó. En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos.

TABLA I

Banda nº	Receta	Butil-litio, mm		HMPA (2)		Relación mo- lar efectiva HMPA/Buti	Viscosidad inherente.	Poliestireno bloque (3) %
		cargado	efectivo (1)	µm	mm			
225	A	0.8	0.3	002	0.11	0.4/1	2.61	0.2
	A	0.8	0.3	0.03	0.17	0.6/1	2.28	0
	A	0.8	0.3	0.04	0.22	0.7/1	2.01	0
	A	0.9	0.4	0.04	0.22	0.6/1	1.91	0
	A	0.9	0.4	0.05	0.28	0.7/1	1.74	0
	A	1.1	0.6	0.04	0.22	0.4/1	1.46	0
	A	1.1	0.6	0.05	0.28	0.5/1	1.48	0
	B	0.9	0.4	0.04	0.22	0.6/1	1.69	0
	B	1.0	0.5	0.05	0.17	0.7/1	1.61	0
	B	1.0	0.5	0.03	0.22	0.3/1	1.74	0.7
	B	1.0	0.5	0.04	0.28	0.4/1	1.74	0
	B	1.1	0.6	0.05	0.22	0.6/1	1.56	0
	B	1.1	0.6	0.04	0.28	0.4/1	1.49	0
	B	1.1	0.6	0.05	0.22	0.5/1	1.43	0
	B	1.1	0.6	0.02	0.11	0.4/1	2.78	0
	C	0.8	0.3	0.05	0.28	0.4/1	2.62	0
	C	0.9	0.4	0.02	0.11	0.3/1	2.11	0
	C	0.9	0.4	0.03	0.14	0.4/1	1.17	0
	C	1.2	0.7	0.05	0.28	0.4/1	1.15	0
	C	1.4	0.9	0.05	0.28	0.3/1	1.15	0
	C	2.0	1.5	0.10	0.56	0.4/1	0.83	0

(1) Nivel de depurador determinado como 0,5 mm de butil-litio; el nivel efectivo de butil-litio fue determinado restando la cantidad del depurador requerido del butil-litio cargado.

(2) Hexametil-fosforamida.

(3) Determinado por degradación oxidativa.

(4) Expresado sobre la parte de butadieno.



3291396



321396

Los datos indican que se necesitan pequeñísimas cantidades de hexametil-fosforamida para producir copolímeros al azar. Se obtuvieron productos que variaban entre cauchos Mooney bajos y altos.

255            Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

260

N O T A :  
=====

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

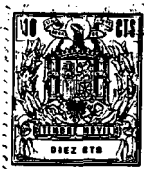
265

1). Procedimiento de preparación de copolímeros al azar, caracterizado por comprender el poner en contacto cuando menos dos materiales monómeros elegidos en el grupo constituido por 1,3-butadieno, isopreno, piperileno e hidrocarburos aromáticos sustituidos por vinilo con un iniciador de polimerización de organolitio en condiciones de polimerización, en un diluyente de hidrocarburos y en presencia de un agente de aleatorización de hexalalquil-fosforamida.

270

275

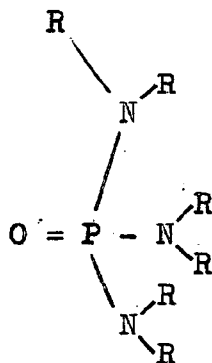
2). Procedimiento de preparación de copolímeros al



321396

azar, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicha hexaalquil-fosforamida es elegida entre las que tienen la fórmula

280



285

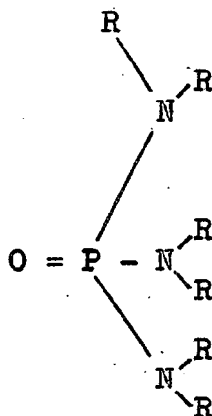
donde R es un radical alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono.

290

3). Procedimiento de preparación de copolímeros al azar, caracterizado por comprender el poner en contacto una mezcla de 1,3-butadieno y estireno con un iniciador de polimerización de órganolitio en condiciones de polimerización en un diluyente de hidrocarburos y en presencia de 0,02 a 0,5 partes en peso cada 100 partes de monómero total de una hexaalquil-fosforamida

295

300



305

donde R es un radical alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono.

4). Procedimiento de preparación de copolímeros al azar, según la reivindicación 3), caracterizado por el hecho de que dicha hexaalquil-fosforamida es hexametil-fosforamida.

310



321396

5). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE SOPOLÍMEROS AL AZAR". Con prioridad de la Patente estadounidense núm. 423.834 de fecha 6 de Enero de 1.965.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 3 de Enero de 1.966.

P. A.

*M. A. G. G.*

*caub*