

14 OCT



379 149

ACION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

Nº 379.149

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PENN WALT CORPORATION

RESIDENCIA: Three Penn Center Plaza, PHILADELPHIA

Pennsylvania, USA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA DETENER UNA
REACCION DE POLIMERIZACION Y CONTROLAR LA CANTIDAD DE POLIMERO SOLIDO FORMADO".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 827.129 del 21-5-69

RJ.



1970

379 149

COMPENDIO

1
5
La N-alquil-N-arilhidroxilamina se da a conocer como un agente para detener la polimerización en las polimerizaciones por emulsión y como un inhibidor o supresor de la polimerización indeseable de los monómeros olefínicos que resultan en la formación de polímeros semejantes a "palomitas de maíz".

Antecedentes de la invención.

1. Campo de la invención

10
Esta invención se relaciona con una composición de materia que se selecciona del grupo que consiste:

15
(a) N-alquil-N-arilhidroxilamina y un sistema de polímero por emulsión que contiene por lo menos un polímero de adición que se forma a partir de un monómero capaz de polimerización con radical libre, y

20
(b) N-alquil-N-arilhidroxilamina y un monómero capaz de polimerización con radical libre y con los procedimientos para preparar la composición de materia citada.

2. Descripción del Arte anterior

25
30
Los aditivos llamados agentes para detener la polimerización se emplean en procedimientos de polimerización por emulsión a fin de controlar la cantidad del polímero sólido formado. La adición de un agente para detener la polimerización a una operación de polimerización por emulsión termina la formación del polímero. Los agentes para detener la polimerización conocidos, incluyen hidroquinona, ditiocarbamatos de alquilo, dinitroclorobenceno, hidroxilamina y sales de hidroxilamina. Todos estos compuestos

- 3 -
379 149



ABR. 1970

1 presentan problemas como agentes para detener la polimeri-
zación, v.gr. en cuanto a color ó toxicidad. Las N,N-dial-
quilhidroxilaminas se han dado a conocer como agentes para
5 detener la polimerización en la patente norteamericana nº
3.222.334.

10 La polimerización espontánea de los monómeros, en -
sistemas de recuperación de monómero ó durante el almacena-
miento, conduce a polímeros reticulados insolubles que, de-
bido a su apariencia, se conocen como polímeros semejan-
tes a "palomitas de maíz". La formación del polímero seme-
jante a una "palomita de maíz", es indeseable particular-
mente en los sistemas de recuperación de monómero, debido
a que se deposita en sitios que son inaccesibles que pue-
den requerir la paralización del equipo de tratamiento cos-
15 toso a fin de remover los depósitos acumulados. Consecuen-
temente, se buscan con avidez extensamente los inhibidores
de polímero semejante a una "palomita de maíz".

20 Un inhibidor deseable del polímero semejante a una
"palomita de maíz" exhibe, además de su propiedad de inhi-
bición, estabilidad durante el almacenamiento y el manejo,
cierta volatilidad, de manera que pueda dispersarse a tra-
vés de los sistemas de recuperación de monómero, solubili-
dad en monómeros de manera que se disperse a través del -
material que se desea proteger, que no introduzca impure-
25 zas coloreadas en los monómeros recuperados y si se lleva
hasta los procedimientos de polimerización que no decolo-
re los polímeros resultantes.

30 Se conocen pocos materiales que tengan las propieda-
des deseadas. La hidroxilamina es inestable y debe reempla-
zarse continuamente. Sus sales se limitan en solubilidad y



ABR 1970

379 149

1

no son volátiles. Las aminas aromáticas por lo general son insatisfactorias debido a que se decoloran fácilmente y son ineficientes.

5

El sistema cerrado convencional para la polimerización por emulsión de butadieno con estireno, requiere tanto agentes para detener la polimerización como inhibidores de polímero semejante a una "palomita de maíz". La polimerización se lleva a cabo en un recipiente de reacción convencional, equipado con elementos agitadores, elementos de calentamiento y enfriamiento. La polimerización de los monómeros se deja avanzar hasta que se logre un grado apropiado de polimerización. Este punto usualmente se determina mediante la cantidad del polímero presente en el látex. La polimerización se detiene mediante la adición de un agente apropiado para detener la polimerización. El látex se traslada a un tanque de vaporización instantánea a presión atmosférica ó ligeramente por encima de la atmosférica en donde cierta cantidad del butadieno gaseoso se deja vaporizar y se remueve y licúa para reutilizarse. El látex luego se hace pasar hacia un tanque de vaporización instantánea de vacío, en donde se remueven el butadieno monomérico y el estireno restantes. La temperatura del tanque de vaporización instantánea de vacío, se mantiene a -38°C. La formación del polímero semejante a una "palomita de maíz", se encuentra frecuentemente en sistemas que involucran el tanque de vaporización instantánea de vacío - debido a que los monómeros polimerizables que están presentes en el estado de vapor, por encima del látex y a través de las líneas del sistema de recuperación de monómero. Hay también presentes sitios radicales debido al oxígeno di-

10

15

20

25

30

379 149

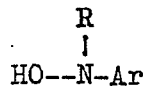


ABR. 1970

1 suelto. ó al iniciador volatilizado de la polimerización.
Estos, combinados con la temperatura de 38°C, presentan
condiciones ideales para la formación del polímero semejan
te a una "palomita de maíz". El látex luego se hace pasar
5 a través de una columna de depuración de estireno en don-
de se hace pasar vapor en contracorriente hacia el látex
removiendo el monómero de estireno. El polímero semejante
a una "palomita de maíz", puede también formarse en este
sistema de recuperación de estireno. Por lo tanto, un inhi
10 bidor de polímero semejante a una "palomita de maíz" debe
añadirse al látex antes o por lo menos durante las etapas
de recuperación de monómero.

Resumen de la Invención

15 De conformidad con la presente invención, se propor-
ciona una composición de materia que comprende (a) un la-
tex de polímero de emulsión que contiene N-alquil-N-aril-
hidroxilamina como un agente para detener la polimeriza-
ción y (b) un monómero polimerizable mediante los procedi-
mientos de radical libre que contiene una cantidad peque-
20 ña de N-alquil-N-arilhidroxilamina para estabilizarlo con-
tra la formación del polímero semejante a una "palomita de
maíz". La N-alquil-N-arilhidroxilamina de esta invención
tiene la siguiente fórmula:



25 en donde R es un grupo alquilo que contiene 1 a aproxima-
damente 18 átomos de carbono, v.gr. metilo, etilo, propilo,
isopropilo, butilo, butilo secundario, ciclopentilo, pen-
tilo, octilo y semejantes; y Ar es un radical de arilo que
30 contiene de aproximadamente 6 a 20 átomos de carbono, v.gr.



ABR. 1970

1

fenilo, toliilo, naftilo, antrilo, etilfenilo, xililo, trimetilfenilo, naftilo sustituido, antrilo sustituido y semejantes.

5

Se prefieren los compuestos en donde R es un radical de alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, v.gr. metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, pentilo, ciclo-pentilo, ciclohexilo y semejantes; y Ar es un fenilo ó un fenilo sustituido, v.gr. toliilo, xililo, trimetilfenilo, clorofenilo, nitrofenilo y semejantes.

10

El procedimiento de esta invención comprende añadir una cantidad pequeña de la N-alquil-N-arilhidroxilamina a un látex de polimerización por emulsión para dar por terminada la reacción de polimerización y de esta manera controlar la cantidad del polímero sólido formado.

15

Descripción detallada de la invencion

20

La polimerización por emulsión es una técnica general para preparar polímeros, es decir, los polímeros derivados de la homopolimerización y de la copolimerización de los monómeros de vinilo. Los monómeros de vinilo tal como se usan aquí, es un término general que incluye tanto monoolefinas como diolefinas. Los ejemplos de estos monómeros son: estireno, ácido acrílico y ésteres, ácido metacrílico y ésteres, acetato de vinilo, butadieno, isopreno, cloropreno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida y semejantes. Es evidente de lo que antecede, - que los procedimientos de polimerización que pueden emplear las N-alquil-N-arilhidroxilaminas como un agente para detener la polimerización son aquellos que involucran monómeros que son polimerizables por medio de procedimientos de

25

30



ABR. 1970

379 149

1
5
10
15
20
25
30

radical libre.

El agente para detener la polimerización se añade - cuando se ha alcanzado el grado deseado de polimerización. En la fabricación de caucho sintético, v.gr., caucho de es tireno y butadieno, la polimerización se da por terminada cuando el látex contiene aproximadamente 60 por ciento de sólidos. La cantidad de N-alquil-N-arilhidroxilamina que se añade para detener la polimerización puede variar de - 0,01 a aproximadamente 2,0 partes por 100 partes de mono- mero. De preferencia se añaden aproximadamente 0,02 a 1,0 partes por 100 partes de monómero.

La misma hidroxilamina dada a conocer en la presente como un agente para detæer la polimerización se ha descu- bierto también que es efectiva como un inhibidor de políme- ro semejante a una "palomita de maíz". Sin embargo, debido a que el inhibidor del polímero semejante a una "palomita de maíz", debe ser lo bastante volátil para dispersarse a través de los sistemas de recuperación de monómero, las mo dalidades preferidas de este aspecto de la invención estri ban en las N-alquil-N-arilhidroxilaminas de peso molecular más bajo. Como una proposición general, los miembros de pe- so molecular más bajo de un grupo genérico tendrán un pun- to de ebullición más bajo y esta propiedad se desea en los inhibidores de polímero semejante a una "palomita de máiz".

La cantidad de N-alquil-N-arilhidroxilamina que se usa como un inhibidor del polímero semejante a una "palo- mita de maíz", varía de 0,001 a aproximadamente 5,0 por - ciento en peso de los monómeros totales. Las cantidades - menores que la cifra más baja indicada en la presete, tien- den a ser inefectivos mientras que una cantidad mayor del -

379 149



ABR. 1970

1

5,0 por ciento no ofrece ninguna ventaja.

5

Es evidente la deseabilidad de que haya propiedades para detener la polimerización y para inhibir la formación del polímero semejante a una "palomita de maíz" en la N-alquil-N-arilhidroxilamina. Por lo tanto, el exceso de N-alquil-N-arilhidroxilamina no consumido durante la detención de la polimerización de una polimerización por emulsión queda disponible para inhibir la formación del polímero semejante a una "palomita de maíz" durante las etapas de recuperación de monómero que se efectúan en la emulsión. Como se ha mencionado, la formación del polímero semejante a una "palomita de maíz" frecuentemente ocurre y es particularmente molesta en los sistemas de recuperación de monómeros.

10

15

Los siguientes ejemplos se mencionan para ilustrar la invención. No se destinan a limitar la misma de manera alguna.

EJEMPLO I. - Detención de la polimerización por emulsión con N-etil-N-fenilhidroxilamina.

20

Se carga en una botella de 196 gramos, la receta de sulfoxilato de formaldehído de sodio que se da a conocer a continuación:

25

30

	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	18
Estireno	7
Agua	50
Mercaptano de dodecilo terciario	0,058
Dresinato 515 ^a	1,125
Daxad 11 ^b	0,038
Versene 100 ^c	0,008

- 9 -
379 149



ABR. 1970

Partes en peso

- 1
- | | |
|--|--------|
| Hidróxido de p-mentano ^d | 0,011 |
| FeSO ₄ .7H ₂ O | 0,0056 |
| Na ₃ PO ₄ .12 H ₂ O | 0,20 |
- 5
- a Sulfoxilato de formaldehído de sodio 0,0169
- b Hercules Powder Co., sal de potasio de ácidos de colofonia desproporcionados, 80 por ciento de sólidos. La cantidad que se proporciona en la receta es sobre una base del 100 por ciento.
- 10 c Dewey and Almy Chemical Co., agente dispersante, sal de sodio de sulfonato de alquilnaftaleno polimerizado.
- c Dow Chemical Co., agente secuestrante, sal de tetrasodio del ácido etilendiamintetraacético, solución acuosa al 39 por ciento. La cantidad proporcionada en la receta es sobre una base del 100 por ciento.
- 15 d Hercules Powder Co., 50 por ciento de ingrediente activo. La cantidad proporcionada es sobre una base de 100 por ciento.

20 Las botellas se cargan inicialmente con todos los ingredientes excepto el hidroperóxido de p-mentano y luego se tapan con una corcholata perforada que tiene una abertura de 4,76 mm. y un forro de caucho autosellador para permitir la inyección del catalizador y sacar muestras del latex con una jeringa hipodérmica, a medida que avanza la polimerización. Las botellas cargadas se colocan en un baño de polimerización controlado termostáticamente y mantenido a temperatura de 5°C. Se colocan a fin de que la rotación del árbol del aparato de polimerización haga girar

25

30

379 149



BR. 1970

1

las botellas volteándolas a fin de proporcionar una agitación apropiada. Después de enfriarse en el aparato de polimerización durante aproximadamente 10 minutos, se inyecta mediante una jeringa hipodérmica una solución de estireno que contiene 1,1 por ciento en peso de hidróperóxido de p-mentano a fin de iniciar la polimerización. El avance de la polimerización se supervisa tomando los sólidos totales de las muestras de látex que se obtienen, usando una jeringa hipodérmica, relacionando estos sólidos totales con el porcentaje de conversión de los monómeros, mediante una fórmula sencilla. A una conversión de aproximadamente 55 por ciento, el agente para detener la polimerización se inyecta mediante una jeringa hipodérmica, empleándose para este fin una solución acuosa diluida, por lo general. La conversión se determina luego después de una hora a temperatura de 5°C., y después de 18 y 24 horas a temperatura de 50°C para determinar la eficacia del agente para detener la polimerización.

5

10

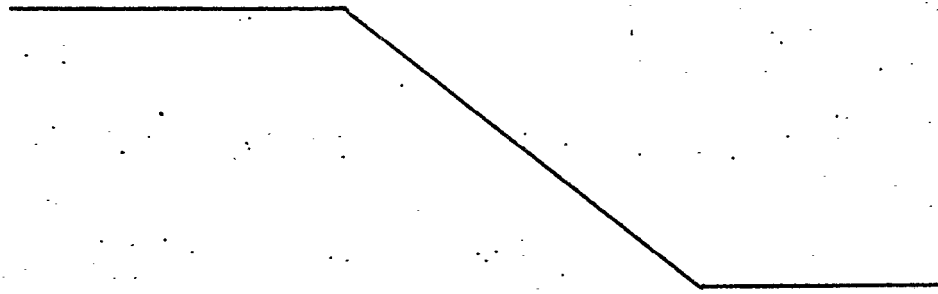
15

20

Los resultados de la evaluación de la N-fenil-N-etil hidroxilamina de esta manera a concentraciones de 0,02 a 0,15 partes por cien de monómero, se resumen en el Cuadro I. Estos resultados demuestran que este compuesto es un agente para detener la polimerización muy efectivo aún a concentraciones muy bajas.

25

30



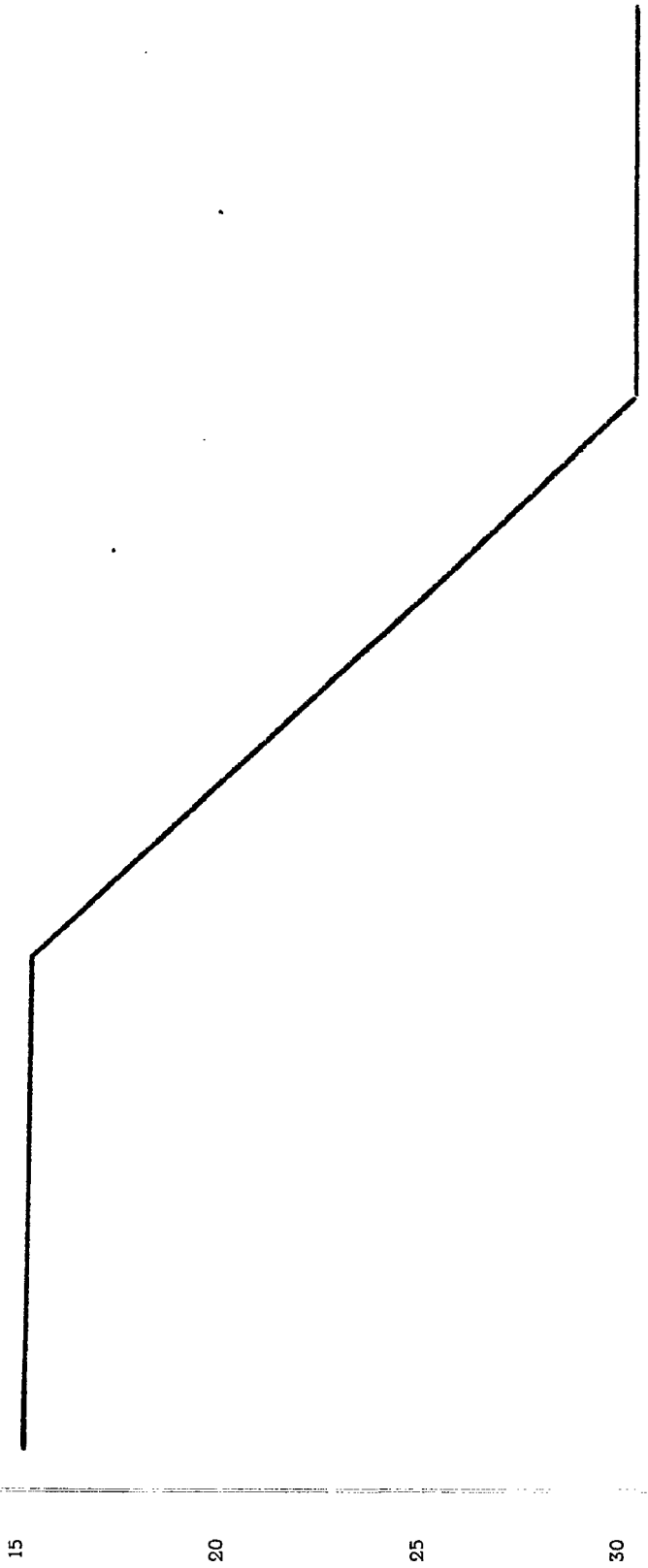
578199



CUADRO I

N-fenil-N-etilhidroxilamina como un agente para detener la polimerizacion

Concentración partes por 100 partes de monó- mero	% de conversión		
	cuando se detiene la polimerización	después de 1 hora a 50°C.	después de 6 horas a 50°C.
Serie 1			
0	53,2	65,3	96,5
0,15	53,2	54,1	53,3
Serie 2			
0,02	52,2	53,7	55,2
0,05	52,2	48,0	48,0
0	53,8	72,7	98,2



CUADRO I

N-fenil-N-etilhidroxilamina como un agente para det

Concentración partes por 100 partes de monó mero	% de conversión		
	cuando se detiene la polimerización	después de 1 hora a 50C.	después de 6 horas a 50C.

Serie 1

0	53,2	65,3	95,6
0,15	53,2	54,1	53,7

Serie 2

0,02	52,2	53,7	58,8
0,05	52,2	48,0	49,2
0	53,8	72,7	98,0

1

5

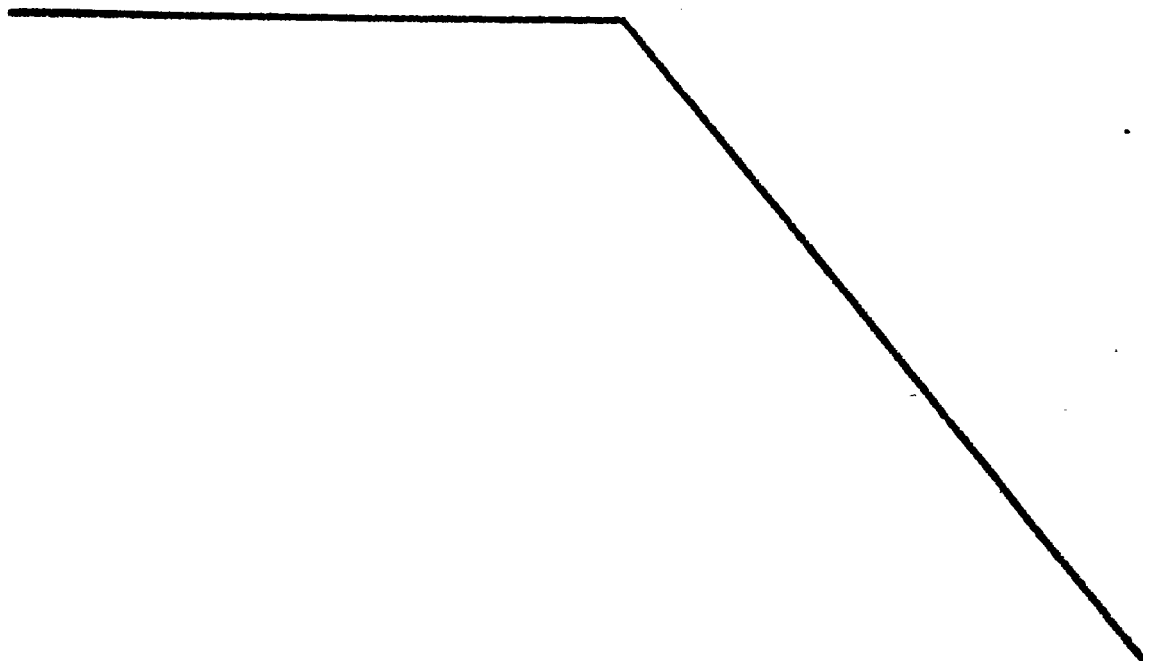
10

15

20

25

30





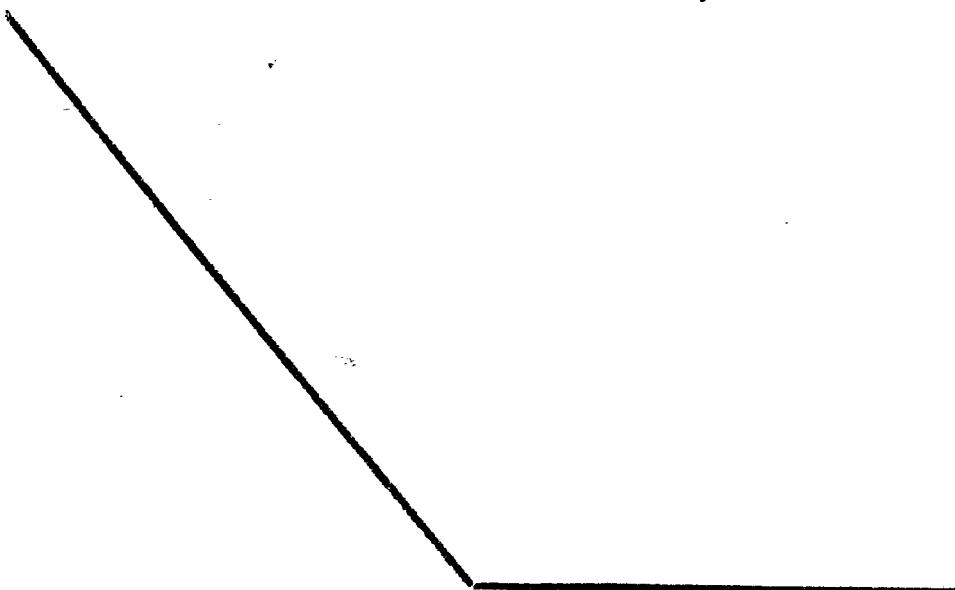
CUADRO I

un agente para detener la polimerizacion

e conversión

1 después de 6 después de 24
horas a 50°C. horas a 50°C.

95,6	96,5
53,7	53,3
58,8	55,2
49,2	48,0
98,0	98,2



379 149



ABR. 1970

1 EJEMPLO 2.- N-etil-N-fenilhidroxilamina como un inhibidor
del polímero semejante a una "palomita de maíz".

5 La técnica usada para evaluar la N-etil-N-fenilhidro
xilamina como un inhibidor para el polímero semejante a -
una "palomita de maíz" en la fase líquida involucra lavar
con nitrógeno una botella para bebida de 196 gramos cargan
do cada botella con 30 mililitros de estireno exento de -
inhibidor, 0,5 gramos de semilla de polímero semejante a -
una "palomita de maíz", y una cantidad pesada del inhibi-
10 dor del polímero semejante a una "palomita de maíz". La -
"semilla" se activa justamente antes de usarse, exponiénd
dose durante la noche a una lámpara incandescente de 100 w.
Las botellas se tapa y se inyecta un mililitro de butadie
no líquido dentro de cada botella con una jeringa hipoder
15 mica a través del forro de la tapa de caucho sintético de
NBR autosellador. Las botellas luego se colocan en un hor
no de temperatura constante a 60°C, y se inspeccionan pe
riódicamente para determinar si se ha formado un polímero
semejante a una "palomita de maíz". Después de que se ini
20 ció el crecimiento del polímero semejante a una "palomita
de maíz" en cada botella, frecuentemente avanza rapidamen
te llevando la mayoría del espacio libre en la botella con
un polímero insoluble blanco que tiene la apariencia de
una "palomita de maíz". El tiempo requerido para la inicia
25 ción del crecimiento del polímero semejante a una "palomi
ta de maíz", se registra en cada caso. Los resultados para
la N-fenil-N-etilhidroxilamina se resumen en cuadro II.

379149



BR. 1970

CUADRO II

N-fenil-N-etilhidroxilamina como un inhibidor de polímero semejante a una "palomita de maíz" en una prueba de selección.

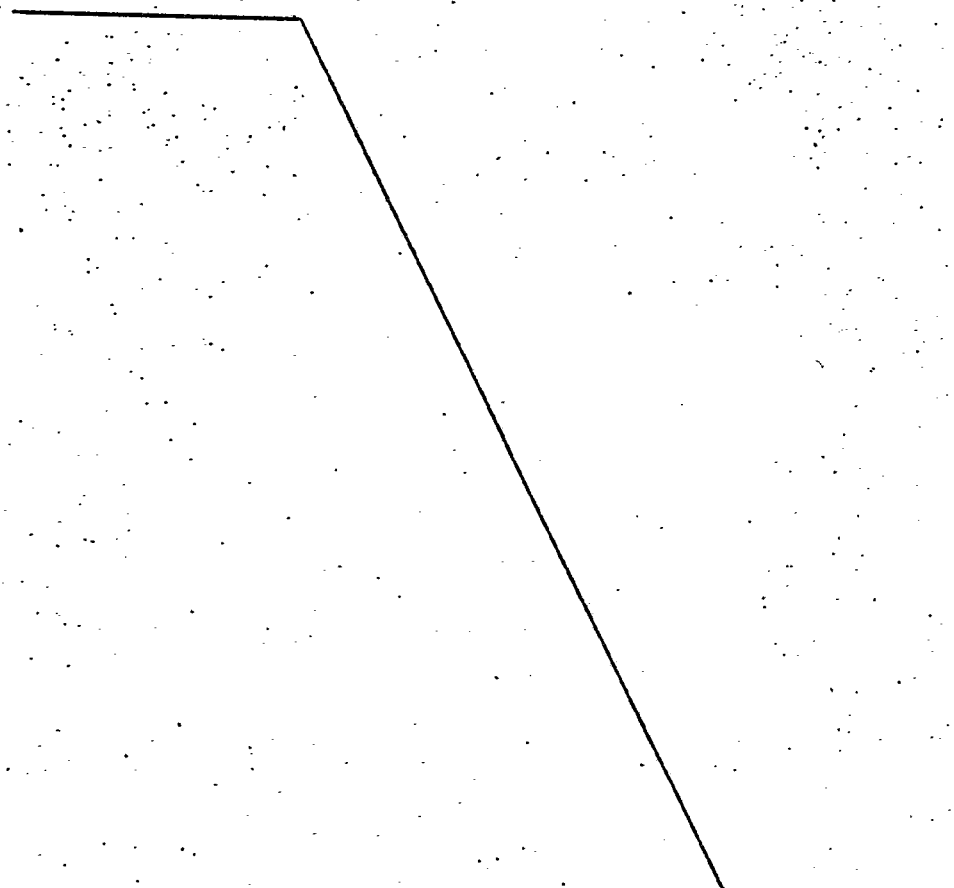
Concentración de partes por 100 partes de monómero.

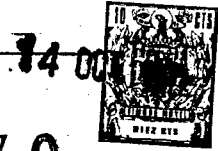
Tiempo en días para el crecimiento del polímero semejante a una "palomita de maíz", a temperatura de 60°C.

1
5
10
15
20
25
30

0,05	5
0,10	6,5
0,10	4,5
0	0,5

En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:





379 149

REIVINDICACIONES

1

1.- Un procedimiento para detener una reacción de polimerización y controlar la cantidad de polímero sólido formado, caracterizado porque comprende añadir a un monómero polimerizador capaz de efectuar una polimerización de radical libre por lo menos aproximadamente 0,01 por ciento en peso, basado en el peso del monómero de N-alquil-N-arilhidroxilamina cuando se ha formado la cantidad de polímero deseada y detener la reacción de polimerización.

5

10

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende añadir a un latex de polimerización en emulsión que incluye un monómero capaz de efectuar una polimerización de radical libre teniendo el N-alquil-N-arilhidroxilamina una gama de aproximadamente 0,01 a 2,0 partes por ciento de partes de monómero.

15

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el grupo N-alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono y el grupo N-arilo tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

20

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado porque el grupo N-alquilo tiene de 1 a 8 átomos de carbono y el grupo N-arilo es fenilo o fenilo sustituido.

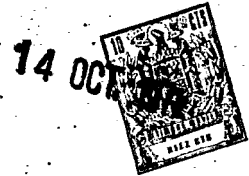
25

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el N-alquil-N-arilhidroxilamina es N-etil-N-fenilhidroxilamina.

30

6.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA DETENER UNA REACCION DE POLIMERIZACION Y CONTROLAR LA CANTIDAD DE POLIMERO SOLIDO FORMADO".

379 149



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
2 presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas
 mecanografiadas.

Madrid, 29 de Abril de 1.970

BERNARDO UNGRIA

P. D. U.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "B. Ungria", is written over the typed name "BERNARDO UNGRIA".

5

10

15

20

25

30

A large, dark, handwritten scribble or signature is written across the bottom left of the page, overlapping the numbers 25 and 30.