

HOE 69/F 239

382764

SECUNTI TION OR
CLASIFICACION
CLASE <u>C.8</u>
SUBCLASE <u>f</u>



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION POR PRECIPITACION DE
ALFA-METILESTIRENOS EVENTUALMENTE SUSTITUIDOS".

Memoria descriptiva

Contrariamente al estireno, el alfa-metilestireno
puede ser polimerizado radicalmente solo en productos de ba-
jo peso molecular. Los homopolímeros de alto peso molecular
de alfa-metilestireno pueden ser obtenidos, cuando se emplean
catalizadores de Friedel-Crafts, desde luego solo con empleo



de bajas temperaturas (-75° C. y menos).

10 Son más ventajosos los procedimientos según los cuales la polimerización es ejecutada en presencia de metales alcalinos en estado de fina distribución, como se describe en las Patentes estadounidenses 2.621.171 y 2.658.058. Se obtienen entonces polímeros de alto peso molecular a temperaturas de preferiblemente 0 a 30° C., pero son necesarios tiempos de reacción de más de 10 horas, y en parte de 100 horas y más, para conseguir elevados grados de transformación.

15 Los tiempos de reacción pudieron ser reducidos mediante la adición, como aceleradores de reacción, de éteres dialquílicos de glicol etilénico (Patente USA 2.920.065), éteres cíclicos o acetales (DT 1.065.611) o de fenoles oxalquilados (DT - 1.169.134 y 1.191.103).

20 En los procedimientos mencionados, el alfa-metil estireno es polimerizado en masa o en solución, lo cual trae consigo varios inconvenientes. En la polimerización en masa, la eliminación de un exceso de catalizador o de alfa-metilestireno es difícil y tiene que verificarse por disolución, filtración y sucesiva precipitación del polímero. Después de la

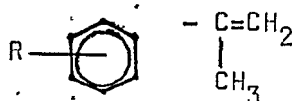
25 separación del polímero, tienen que tratarse grandes cantidades de mezcla de disolventes. El mismo inconveniente existe naturalmente también para la polimerización en solución. Por fin, en el procedimiento descrito, el peso molecular del poli-

30 alfa-metilestireno no puede ser regulado sino con dificultad.



Constituye el objeto de la invención un procedimiento para la obtención de poli-alfa-metilestireno mediante polimerización por precipitación de alfa-metilestireno eventualmente sustituido, de la fórmula general

35



- donde R = H, CH₃, C₂H₅ o CH(CH₃)₂ - caracterizado por polimerizarse a temperaturas de -20 hasta + 40° C., y preferiblemente de -10 hasta + 30° C., una mezcla constituida por .

40

1. el monómero
2. un hidrocarburo inerte a los metales alcalinos y en el cual no se disuelven, o se disuelven solo poco, los poli-alfa-metilestirenos,
3. un metal alcalino en estado de fina distribución o una mezcla de dos o más metales alcalinos en estado de fina distribución, de tamaños de partículas inferiores a 1 mm, en una cantidad de 0,5 a 200 mmol, y preferiblemente de 2,0 a 40 mmol por mol de monómero,
4. una amida de ácido fosfórico de la fórmula general O = P(NR₂)₃, representando R grupos alquílicos iguales o distintos con 1 a 10, y preferiblemente 1 átomos de carbono o grupos arílicos y respectivamente alcarílicos con 6 a 10 átomos de carbono, pudiendo también 2 de los restos ligados al mismo átomo de N formar un puente de carbono, como acelerador, y

55



5. uno o varios compuestos de uno o varios de los grupos siguientes como co-aceleradores

a) éteres de la fórmula general R-O-R,

60

b) aminas terciarias de las fórmulas generales NR_3 ó $R_2N-(CH_2)_n-NR_2$, pudiendo ser n una cifra entera entre 1 y 6, y preferiblemente 2, o aminas terciarias de 5 o 6 miembros, cíclicas y respectivamente heterocíclicas, mono- o polivalentes, donde el átomo de N está sustituido con R y

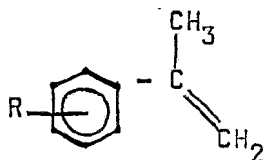
65

c) compuestos del fósforo 3-valente de la fórmula general PR_3 ó $P(NR_2)_3$,

representando R grupos alquílicos o alquénílicos iguales o distintos, con 1 - 8 y preferiblemente 1 - 4 átomos de carbono, o grupos arílicos y respectivamente alcarílicos con 6 - 10 átomos de carbono.

70

Son compuestos iniciales monómeros para el procedimiento según la invención los compuestos de la fórmula



representando R = H, CH_3 , C_2H_5 ó $CH(CH_3)_2$. Con preferencia, se polimeriza alfa-metilestireno. Estos compuestos tienen que estar libres de impurezas que puedan reaccionar con metales alcalinos, conduciendo así a la interrupción de la reacción.

80

Se obtienen los mejores resultados cuando los com-



puestos de alfa-metilestireno son destilados antes de la polimerización bajo gas inerte y con adición de, por ejemplo, LiAlH_4 ó $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$. En caso de prolongado almacenamiento, deberían ser protegidos contra la acción del aire y respectivamente del oxígeno.

El procedimiento según la invención es ejecutado en presencia de disolventes inertes a los metales alcalinos y en los cuales los poli-alfa-metilestirenos no son solubles- o solo lo son poco- de modo que, cuando se emplean las condiciones de reacción descritas a continuación, se obtiene el polímero en forma granulosa, es decir, filtrable.

Tambien pueden emplearse mezclas de disolventes que disuelvan y no disuelvan, con lo cual, durante la polimerización, pueden disolverse, y por tanto separarse, cantidades mayores o menores de partes de bajo peso molecular, es decir, más fácilmente solubles. Son adecuados disolventes los hidrocarburos de parafina o sus mezclas, como pentano, hexano, heptano, octano, ciclopentano, ciclohexano y aceites minerales ligeros. Como adiciones de efecto disolvente son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos como el benceno, el tolueno y el xilol. La relación volumétrica entre el disolvente y el monómero debería ser de aprox. 20:1 - 0,5:1, y con preferencia de 8:1 - 1:1.

La cantidad de metal alcalino empleada como catalizador puede oscilar dentro de amplios límites. Referidas a 1



mol de las cantidades de alfa-metilestireno para polimerizar, se emplean 0,5 - 200 mmol, y con preferencia 2,0 - 40 mmol. Mediante la cantidad del metal alcalino empleado, se regula el peso molecular del poli-alfa-metilestireno, debiéndose mantener constantes los otros parámetros (temperatura, cantidad de amida de ácido fosfórico, disolvente y alfa-metilestireno), ya que estos también influyen en el rendimiento y en el peso molecular.

El tratamiento preliminar y la distribución del metal alcalino desempeñan un papel decisivo en el procedimiento según la invención. En el interés de una reacción rápida y posiblemente cuantitativa, el diámetro de las partículas metálicas tiene que ser inferior a 1 mm, y posiblemente de 0,1 mm y menos. Tales metales en estado de fina distribución pueden ser obtenidos por procedimientos conocidos. El sodio metálico puede ser dispersado, por ejemplo, mediante enérgica agitación, en tolueno caliente, petróleo, xilol u otro hidrocarburo inerte, aunque el metal líquido puede ser también inyectado por toberas en los hidrocarburos.

Los metales alcalinos pueden además ser disueltos en la amida de ácido fosfórico empleada como acelerador o en una mezcla de acelerador y de una parte del co-acelerador, y mezclados en el hidrocarburo (véanse los Ejemplos 1 a 10), precipitando el metal de una forma muy fina y altamente activa. De haber que emplear dispersiones de metales alcalinos del



comercio, es ventajoso "atacar" el metal en, por ejemplo, mezclas de heptano-trisdimetilamida de ácido fosfórico de elevado contenido de amida de ácido fosfórico. Este ataque puede ser acelerado mediante el empleo de altas temperaturas. Si se diluye a continuación con más heptano y co-acelera-
135 rador, se obtiene una mezcla adecuada para la polimerización. Todas las operaciones descritas deben ejecutarse con exclusión de aire. Para el procedimiento según la invención, pueden utilizarse todos los metales alcalinos, siendo preferido
140 el sodio, por su fácil obtención, por ejemplo, en forma de dispersión sódica en aceites minerales o hidrocarburos aromá-
ticos.

Una dispersión sódica en hidrocarburos alifáticos, por ejemplo en heptano, no reacciona prácticamente, a 0° C.
145 con alfa-metilestireno. Solo se polimeriza alfa-metilestireno cuando se añaden amidas de ácido fosfórico como aceleradores de polimerización. Son adecuados compuestos según la fórmula general mencionada bajo 4., por ejemplo, la triamida de ácido hexametilfosfórico, la triamida de ácido hexae-
150 tilfosfórico, la triamida de ácido hexa-n-propilfosfórico, la triamida de ácido hexaciclohexilfosfórico. Si se emplean estos aceleradores solos, de manera ajena a la invención, la mezcla de hidrocarburo/amida de ácido fosfórico tiene que
contener aprox. 5 % en volumen de estos aceleradores para
155 que sea posible obtener un rendimiento elevado de poli-alfa-



metilestireno. Menos de 1.0% en volumen de amida de ácido fos
fórico bastan por el contrario - con rendimientos igualmente
buenos - si se añaden como co-aceleradores determinadas subs-
tancias que, por sí solas, no tienen efecto alguno acelerador
160 de polimerización, o solo lo tienen mínimo. Como co-acelera-
dores son adecuados, por ejemplo : el éter dimetílico, éter
metiletílico, éter dietílico, éter viniletílico, éter di-iso-
propílico, éter di-n-butílico, éter di-iso-butílico, trimetil
amina, trietilamina, tri-iso-propilamina, N,N,N',N'-tetrametil-
165 1,2-diaminoetano, N,N'-dimetil-N,N'-dietil-1,2-diaminoetano,
N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diamino-propano, N,N,N',N'-tetrame-
til-1,4-diaminobutano, N-metilmorfolina, trietilfosfina, tri
butilfosfina, triamida de ácido hexametilfosforoso; son prefe
ridos, entre ellos, el éter viniletílico, el N,N,N',N'-tetra
170 metil-1,2-diaminoetano y la N-metilmorfolina.

Es recomendable elegir las proporciones de hidrocar
buro, acelerador y co-acelerador de forma que la mezcla con-
tenga 0,05 - 10% en volumen, y preferiblemente 0,1 - 5% en
volumen de acelerador, y 0,05 - 30% en volumen, y preferible-
175 mente 0,9 - 20% en volumen, de co-acelerador.

Para conseguir un elevado peso molecular y una ele
vada velocidad de reacción, es necesario no superar determi-
nados límites de temperatura. El límite inferior de tempera-
tura es determinado por la clase y la cantidad de la mezcla
180 amida de ácido fosfórico/co-acelerador. En general, es nece



sario trabajar a más de -20° C., ya que, de otro modo, la velocidad de la reacción resulta demasiado baja. Por otra parte, por encima de los $+ 40^{\circ}$ C., no se obtienen ya sino productos de bajo peso molecular y, al propio tiempo, el
185 rendimiento baja grandemente.

Después de la mezcla de los componentes, la polimerización empieza inmediatamente. Si se interrumpe la reacción a los 5 - 10 minutos, se obtiene ya poli-alfa-metilestireno granuloso y filtrable con rendimiento de hasta el 70%.
190 El rendimiento puede ser elevado hasta el 85% aproximadamente si se deja reaccionar ulteriormente otros 30 - 60 minutos.

La reacción de polimerización es ejecutada mejor introduciendo los miembros de la reacción en un recipiente lleno de nitrógeno, argón u otro gas inerte. Como la reacción se desarrolla con producción de calor, es conveniente enfriar
195 para que el poli-alfa-metilestireno no se concrecione y no resulte dificultada la filtración siguiente. Además, a una temperatura elevada bajan el rendimiento y el valor VER.

El procedimiento según la invención, sin embargo, puede también ser ejecutado de manera continua, extrayendo del reactor en forma continua el polímero que se forma y alimentando simultánea y separadamente hidrocarburo alifático, acelerador de polimerización, co-acelerador, dispersión sódica (y respectivamente sodio disuelto en acelerador + co-acelerador) y alfa-metilestireno. Como cámara de reacción puede
200
205



servir, por ejemplo, un tubo a uno de cuyos extremos son conducidos los miembros de la reacción, mientras que por el otro extremo son extraídos los productos de la reacción. Variando el volumen del tubo y la velocidad de paso, puede regularse un tiempo de reacción cualquiera.

Los valores VER indicados en los ejemplos siguientes fueron determinados por comparación del tiempo de salida de una solución bencénica al 1% del polímero (t_1) con el de benceno puro (t_0). $VER = \frac{t_1}{t_0} - 1$.

El procedimiento según la invención muestra las ventajas conocidas de una polimerización por precipitación, es decir que se obtienen los poli-alfa-metilestirenos en forma finamente granulosa, y por tanto fácil de agitar y de filtrar. Además, se consigue, en 5 - 10 minutos, transformar alfa-metilestirenos en polímeros de elevado peso molecular; en los mencionados procedimientos de polimerización en masa y respectivamente en solución, se necesitan para ello horas o días. Después de interrumpir la polimerización, por ejemplo añadiendo un poco de alcohol o introduciendo aire, el polímero puede ser obtenido mediante simple separación por filtración del disolvente.

Como se necesitan solo cantidades muy pequeñas de catalizador; no hace falta eliminar los productos de transformación del catalizador que quedan después de pararse la reacción. Un resto del monómero que todavía queda está disuelto



en el disolvente y es eliminado con éste . En general, no es necesaria una nueva disolución y precipitación del polimero obtenido. El tratamiento de mezclas de disolvente es superfluo de no haberse empleado adiciones de efecto disolvente, con las cuales se separen partes de bajo peso molecular del polí-
235 mero.

Ejemplos 1 a 10 (véase la Tabla)

Se disolvieron - cuando menos en parte - 0,075 g de sodio, dispersados en aprox. 0,1 g de aceite mineral, en una mezcla constituida por 2,5 cm³ y resp. 1,25 cm³ de triamida de ácido hexametilfosfórico (columna b) y de co-acelera-
240 dor (columna c). Esta solución fue añadida a gotas a una mezcla de 150 cm³ de heptano y de co-acelerador (columna d); se obtuvo una dispersión sódica de un color ligeramente rojo.

245 Después de enfriar esta dispersión a las temperaturas indicadas en la columna e, se añadieron 50 ml de alfa-metilestireno y se mantuvieron, mediante enfriamiento exterior, los campos de temperatura indicados en la columna e. Después de 30 minutos, se interrumpió la reacción mediante adición de poco metanol,

250 luego se separó por filtración el poli-alfa-metilestireno obtenido por precipitación en forma finamente granulosa, se lavó con heptano y se secó a 150° C. Los rendimientos y los valores VER están indicados en las columnas f y g.

T a b l a										
No	Amida de ácido fosforico, cm ³	Co-acelerador	cm ³	Co-acelerador	cm ³	Co-acelerador	cm ³	Temperatura g.C. ±	Rendi- miento g	Valor VER
a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
255	2.5	Eter viniletílico	2.5	Eter viniletílico	20.0	Eter viniletílico	20.0	0/±4	17.3	1.53
	1.25	Eter viniletílico	3.75	Eter viniletílico	5.0	Eter viniletílico	5.0	(±2)±12/ ±20	22.1	0.64
265	1.25	Eter viniletílico	3.75	Eter viniletílico	30.0	Eter viniletílico	30.0	±2/±7	28.7	1.24
	1.25	Eter dietílico	3.75	Eter dietílico	-	-	-	(±2)±15/ ±20	19.7	0.53
	1.25	Trietilamina	3.75	Trietilamina	15.0	Trietilamina	15.0	(±2)±10/ ±20	25.3	0.62
270	1.25	N-metilmorfolina	3.75	N-metilmorfolina	-	N-metilmorfolina	-	±2/±9	29.8	0.47
	1.25	N-metilmorfolina	3.75	N-metilmorfolina	10.0	N-metilmorfolina	10.0	±2/±7	36.4	0.34
	2.5	N,N,N',N'tetrame- til-1,2-diaminoe- tano	2.5	N,N,N',N'tetrame- til-1,2-diaminoe- tano	7.5	N,N,N',N'tetrame- til-1,2-diaminoe- tano	7.5	0/±4	27.5	0.55
275	2.5	"	2.5	"	17.5	"	17.5	0/±4	34.2	0.32
	2.5	Eter viniletílico	2.5	Eter viniletílico	15.0	Tri-n-butilfosfi- na	15.0	±1/±4	26.7	0.35

±) (+2) ±12/ ±20 significa que, al empezar el ensayo, la temperatura era de ± 2g, pero que no se verificaba todavía reacción alguna, o tan sólo una reacción mínima. Al aumentar la temperatura, la polimerización empezó a ± 12g, con una temperatura máxima de reacción de ± 20g C.

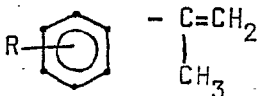




Esta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número
285 P 19 42 017.8 y tiene prioridad de fecha 19 de agosto de 1969,
por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

290 1). Procedimiento para la obtención de poli-alfa-metilestirenos mediante polimerización por precipitación de alfa-metil estireno eventualmente sustituido de la fórmula general



- 295 - donde representa R = H, CH₃, C₂H₅ ó CH(CH₃)₂ - caracterizado por polimerizarse a temperaturas de -20 - + 40º C., y preferiblemente de -10 - + 30 C. una mezcla constituida por
1. el monómero,
 2. un hidrocarburo inerte a los metales alcalinos y en el cual
300 los poli-alfa-metilestirenos no se disuelven o se disuelven solo poco,
 3. un metal alcalino en forma de fina distribución o en una mezcla de dos o más metales alcalinos en estado de fina distribución, de partículas de un tamaño inferior a 1 mm, en
305 una cantidad de 0,5 - 200 mmol, y preferiblemente de 2,0 - 40 mmol por mol del monómero,
 4. una amida de ácido fosfórico de la fórmula general O=P(NR₂)₃,



representando R grupos alquílicos iguales o distintos con
1 - 10, preferiblemente 1, átomos de carbono o grupos arí-
310 licos y respectivamente alcarfílicos con 6 - 10 átomos de
carbono, pudiendo también formar un puente de carbono 2
de los restos enlazados con el mismo átomo de N, como ace-
lerador, y

5. uno o varios compuestos de uno o varios de los grupos si-
315 guientes como co-aceleradores

a) ésteres de la fórmula general R-O-R,

b) aminas terciarias de la fórmula general NR_3 ó $R_2N-(CH_2)_n$
- NR_2 , siendo n una cifra entera de 1 a 6, preferiblemen-
te 2, o aminas mono- o polivalentes terciarias, de 5 ó
320 6 miembros, cíclicas y respectivamente heterocíclicas,
en las que el átomo N está sustituido con R, y

c) compuestos de fósforo 3-valente de la fórmula general
 PR_3 ó $P(NR_2)_3$,

representando R grupos alquílicos o alquénfílicos, iguales
o distintos, con 1 a 8, y preferiblemente 1 - 4 átomos de
325 carbono, o grupos arílicos y respectivamente alcarfílicos
con 6 - 10 átomos de carbono.

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION POR PRECIPITACION
DE ALFA-METILESTIRENOS EVENTUALMENTE SUSTITUIDOS".

Es-





330 ta Memoria, consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 14 de Agosto de 1970

ba

[Handwritten scribble or signature]