

403361

403361

PATENTE DE INVENCION

J.H. Fielding Jukes.

File No. 40.362 HF-71/7.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CONTROLADA DE
HEXACLOROFOSFAZENO.

Solicitante HORIZONS RESEARCH INCORPORATED, entidad norteamericana,
residente en 23.800 Mercantile Road, Cleveland,
Ohio EE.UU. de A.

Int. Cl.: *C01B*

Esta invención se relaciona con la polimerización controlada de hexaclorofosfazeno a poli(diclorofosfazeno) de elevado peso molecular. Este control se consigue mediante el empleo de octaclorofosfazeno purificado, sacando ventaja además del empleo de un material que por otra parte

5.



sería un producto de desperdicio.

- Ya es conocido que PCl_5 y NH_4Cl pueden reaccionar bajo diversas condiciones para formar una mezcla de $(\text{PNCl}_2)_3$, $(\text{PNCl}_2)_4$, y oligómeros cíclicos superiores, así como derivados lineales de bajo peso molecular, por ejemplo, tal y como se describe en las patentes USA Nos. 3.462.247 y 3.026.174. También es conocido que tras la purificación de esta mezcla por destilación y recristalización o sublimación se obtiene $(\text{PNCl}_2)_3$ de pureza suficiente para la polimerización, junto con una fracción intermedia y una fracción de $(\text{PNCl}_2)_4$. La polimerización de $(\text{PNCl}_2)_3$ ha sido realizada bajo vacío o en una atmósfera inerte a 200-350°C, por ejemplo, como se describe en las patentes USA Nos. 3.515.688 y 3.370.020. De forma análoga ya se ha polimerizado el $(\text{PNCl}_2)_4$. Sin embargo, no han sido polimerizadas las mezclas de $(\text{PNCl}_2)_3$ y $(\text{PNCl}_2)_4$ purificados. La polimerización de cualquiera de los oligómeros por separado es muy variable con respecto al tiempo necesario y el grado de polimerización y tanto por ciento de conversión obtenido. Tras la disolución del polímero resultante se obtienen grandes cantidades de gel insoluble, de forma inexplicable (Inorg. Chem., 2, 1709 (1966)). Este gel no se utiliza generalmente en la ulterior sustitución y, por lo tanto, debe ser eliminado. La eliminación complica los procedimientos empleados para preparar productos útiles.

El polímero $[\text{PNCl}_2]_n$ soluble, en el cual n representa un entero de 50 a 20.000 aproximadamente e incluso un entero de hasta 50.000, es un material altamente útil. Después de reemplazar los átomos de cloro

403361

- 3 -



por grupos que son menos sensibles a la humedad, por ejemplo, como se describe en la patente USA No. 3.515.688, se obtienen polímeros dotados de propiedades útiles como revestimientos, elastómeros y plásticos.

5. Se ha descubierto ahora que la polimerización de una mezcla preparada a partir de octaclorofosfazeno y hexaclorofosfazeno purificados es muy diferente de la polimerización de cualquiera de sus componentes por separado. La polimerización de la mezcla, cuando se realiza según la práctica apropiada, es mucho más regular y no se observa gelación alguna.

10. Se ha encontrado que el grado de polimerización y el porcentaje de conversión a polímero $[\text{PNCl}_2]_n$ soluble, en donde n representa un entero de 50 a 20.000 aproximadamente e incluso de hasta 50.000, es muy reproducible en una relación determinada de trimero y tetramero. El grado de polimerización fué medido como una función de la viscosidad intrínseca.

15. Esta invención se puede llevar a la práctica incluso en presencia de componentes distintos a $(\text{PNCl}_2)_3$ y $(\text{PNCl}_2)_4$ los cuales pueden haber sido arrastrados durante la purificación o introducidos deliberadamente. Dichos componentes pueden actuar como diluyentes, inhibidores, catalizadores o ingredientes inertes.

20. Las cantidades empleadas de $(\text{PNCl}_2)_4$ varían de 1 a 20 % en peso. Pueden utilizarse cantidades de $(\text{PNCl}_2)_4$ superiores al 20 % pero se obtiene poca ventaja de ello a causa de que el intervalo de tiempo necesario para alcanzar un grado de polimerización o porcentaje de conversión, particular, es excesivo. Las cantidades
- 25.
- 30.



- de $(\text{PNCl}_2)_4$ inferiores a 1 % no ejercen un efecto regulatorio predecible y actúan simplemente como diluyente. Por estas razones, se prefieren las cantidades de $(\text{PNCl}_2)_4$ comprendidas entre 2 y 15 % en peso. Por ejemplo, la polimerización de muestras que contienen 95 % de $(\text{PNCl}_2)_3$ y 5 % de $(\text{PNCl}_2)_4$ (en peso), realizada bajo vacío y a una temperatura de 250°C, producen de forma regular un polímero $[\text{PNCl}_2]_n$ con una viscosidad intrínseca de 4,7 - 4,9 dl/g en benceno, a una conversión del 33 - 35 %, en 48 horas.

Esta invención se ilustra además con referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

- Se prepara una mezcla de oligómeros de $[\text{PNCl}_2]_n$ a partir de PCl_5 y NH_4Cl , mediante técnicas convencionales. El hexaclorofosfazeno y el octaclorofosfazeno, brutos, se obtienen por destilación instantánea de la mezcla de oligómeros. Los $(\text{PNCl}_2)_3$ y $(\text{PNCl}_2)_4$ puros se obtienen mediante recristalización en disolventes hidrocarbonados con carbón activo. Los puntos de fusión de estos materiales son de 112 - 115°C y 121 - 125°C, respectivamente.

(a) No reproducibilidad de la polimerización de los componentes separados.

- Se colocan 50 g del trimero recristalizado en un tubo de polimerización. El trimero se seca y se desgasifica fundiendo alternativamente la mezcla, dejándola enfriar a temperatura ambiente y evacuando el tubo de polimerización. Este procedimiento se repite dos veces. A continuación, el tubo de polimerización se sella bajo

403361

- 5 -



- vacío y se coloca en un baño Woods Metal termostáticamente mantenido a temperatura constante a $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$. Los resultados de diversos tiempos y temperaturas de polimerización se resumen en la Tabla I (véase también Inorg. Chem., 5, 1709 (1966)).

T A B L A I

Polimerización de $(\text{PNCl}_2)_3$ por sí mismo a PNCl_2

Polimerización		Conversión de polímero	Viscosidad intrínseca	Cantidad de gel presente
Tiempo (hrs)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	(%)	(dl/g) en C_6H_6	(%)
48	215	15	1,6	0
48	215	23	0,9	5
48	215	6	0,3	0
24	250	18	3,6	0
24	250	31	1,9	0
24	250	--	--	100
1	310	11	1,7	15
1	310	31	2,9	0
1	310	18	1,9	25

- Se registraron similarmente los datos obtenidos a partir de la polimerización de $(\text{PNCl}_2)_4$ por sí mismo, pero fueron necesarios tiempos de polimerización más largos para alcanzar una conversión y un grado de polimerización equivalentes.

(b) Polimerización reproducible en sistemas mezclados.

- Se utilizan procedimientos de polimerización similares a los usados en la parte (a) anteriormente, para las mezclas dadas en la Tabla II. No se observó gel alguno cuando se disolvieron los polímeros finales.

403361

- 6 -



T A B L A II

Polimerización de $(\text{PNCl}_2)_3$ en presencia
de pequeñas cantidades de $(\text{PNCl}_2)_4$

Cantidad (g)		Polimerización		Conversión de polímero (%)	Viscosidad intrínseca (dl/g)
$(\text{PNCl}_2)_3$	$(\text{PNCl}_2)_4$	Tiempo (hrs)	Temp. (°C)		
47,5	2,5	24	250	18	2,1
47,5	2,5	24	250	20	1,9
47,5	2,5	24	250	20	2,1
47,5	2,5	48	250	35	4,7
47,5	2,5	48	250	35	4,9
47,5	2,5	48	250	33	4,9
45,0	5,0	60	250	30	4,1
45,0	5,0	60	250	32	4,0
45,0	5,0	60	250	30	3,8
42,5	7,5	60	250	23	3,2
42,5	7,5	60	250	21	3,5
42,5	7,5	60	250	21	3,1

EJEMPLO 2

Empleando el procedimiento del ejemplo 1 (a) se llevó a cabo la polimerización de hexaclorofosfazeno en presencia de octaclorofosfazeno, a las temperaturas y tiempos especificados en la Tabla III. De nuevo, no se observó gelación alguna.

T A B L A III

Polimerización de $(\text{PNCl}_2)_3$ en presencia de $(\text{PNCl}_2)_4$

Cantidad (g)		Polimerización		Conversión de polímero (%)	Viscosidad intrínseca (dl/g)
$(\text{PNCl}_2)_3$	$(\text{PNCl}_2)_4$	Tiempo (hrs)	Temp. (°C)		
47,5	2,5	60	215	27	3,1
47,5	2,5	60	215	25	2,8

403361

- 7 -



T A B L A III (Continuación)

Polimerización de $(\text{PNCl}_2)_3$ en presencia de $(\text{PNCl}_2)_4$

Cantidad (g)		Polimerización		Conversión de polímero (%)	Viscosidad intrínseca (dl/g)
$(\text{PNCl}_2)_3$	$(\text{PNCl}_2)_4$	Tiempo (hrs)	Temp. (°C)		
47,5	2,5	60	215	28	3,0
45,0	5,0	7	280	33	4,6
45,0	5,0	7	280	31	4,1
45,0	5,0	7	280	30	4,6
40,0	10,0	1	310	22	5,3
40,0	10,0	1	310	20	5,7
40,0	10,0	1	310	23	5,2

Podrá observarse que la polimerización de $(\text{PNCl}_2)_3$ es mucho más producible cuando se realiza en presencia de pequeñas cantidades de $(\text{PNCl}_2)_4$ que cuando se realiza en ausencia de dicho aditivo.

5.

El polímero $[\text{PNCl}_2]_n$ se indica principalmente como de una naturaleza lineal, pero la invención reivindicada no es dependiente de ninguna estructura particular. El polímero $[\text{PNCl}_2]_n$ podrá contener alguna ramificación e incluso ciertas estructuras anulares PN en adición a los segmentos lineales.

10.

N O T A

=====

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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud

15.



de Patente presentada en Norteamérica con el No. de Ser. 154.608 de 8 de junio de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CONTROLADA DE HEXACLOROFOSFAZENO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la polimerización controlada de hexaclorofosfazeno, de fórmula $(\text{PNCl}_2)_3$, a una temperatura de 200 a 350°C aproximadamente, y durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 72 horas; caracterizado porque la polimerización del $(\text{PNCl}_2)_3$ se realiza en presencia de 1 a 20 % en peso de $(\text{PNCl}_2)_4$,
10. 15. basado en el peso de $(\text{PNCl}_2)_3$ originalmente presente, con lo cual se elimina la formación de gel y se controlan más fácilmente el porcentaje de conversión a polímero y el grado de polimerización.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de $(\text{PNCl}_2)_4$ es del 2 al 15 % en peso.

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se realiza a temperaturas comprendidas entre 200 y 350°C en un recipiente evacuado o en una atmósfera inerte.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el $(\text{PNCl}_2)_3$ se polimeriza a $[\text{PNCl}_2]_n$ en donde n es un entero de 50 a 20.000.

30. 5.- Procedimiento para la polimerización controlada de hexaclorofosfazeno, tal y como queda sustan-

mfe

403361

- 9 -



cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 MAYO 1972

5.

HORIZONS RESEARCH INCORPORATED.

L. GOMEZ ACEBO Y MORET
C/Alameda de Guzmán, 10, Madrid

[Handwritten signature]

MGE