

P. N. n° 84.695

4.

UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, INC.

---

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO VINÍLICA AROMÁTICA ESTABILIZADA"

Campe da Invenção:

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição vinílica aromática estabilizada contra a copolimerização, compreendendo a mistura de:

- a) um composto aromático de vinilo e
- b) uma quantidade eficaz de sistema estabilizador, em que o componente activo consiste essencialmente num produto oxigenado formado por reacção entre um composto de fórmula geral



na qual

o símbolo R representa um radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ou um radical alca\_rilo C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>; e

o símbolo R<sub>1</sub> representa um radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ou um radical cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>;

com oxigénio.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para inibir a polimerização de compostos vinílicos aromáticos empregando um derivado oxigenado de um composto de fenileno-diamina.

### Enquadramento Geral da Invenção

Os processos comerciais para a fabricação de compostos vinílicos aromáticos, tais como estireno monomérico, divinil-benzeno e estirenos alquilados com grupos alquila inferior (como, por exemplo, alfa-metil-estireno e vinil-tolueno originam tipicamente produtos contaminados com várias impurezas, tais como benzeno, tolueno e semelhantes. Estas impurezas têm de ser separadas a fim de que o monómero produzido seja apropriado para a maior parte das aplicações. Essa purificação de compostos aromáticos de vinilo é geralmente realizada por destilação.

No entanto, sabe-se que os compostos aromáticos de vinilo se polimerizam facilmente e que a velocidade de polimerização aumenta rapidamente com o aumento da temperatura. Com o fim de evitar a polimerização dos monómeros aromáticos vinílicos sob as condições de realização da destilação, têm-se empregado vários inibidores de polimerização.

Em geral, os compostos que são comercialmente empregados como inibidores de polimerização são da classe do dinitrofenol. Assim, por exemplo, Drake e col., na patente de invenção norte-americana Nº 2.526.567, demonstram a estabilização de cloro-estirenos nucleares empregando 2,6-dinitrofenóis. Semelhantemente, a patente de invenção norte-americana Nº 4.105.506, concedida a Watson, refere-se à utilização de 2,6-dinitro-p-cresol como um inibidor da polimerização de compostos vinílicos aromáticos.

Mais recentemente, foi referido por Butler e col., na

patente de invenção norte-americana Nº 4.466.905, que, na presença de oxigénio, a presença de fenilelodiaminas na coluna de destilação com 2,6-dinitro-p-cresol reduzirá ainda mais a proporção de polimerização que ocorre.

Embora os dinitrofenóis sejam inibidores eficazes da polimerização, eles possuem diversos inconvenientes associados com a sua utilização quer sozinhos quer em misturas. Por exemplo, os dinitrofenóis são sólidos que, se forem submetidos a temperaturas superiores aos seus pontos de fusão, são instáveis e podem explodir (veja-se a patente de invenção norte-americana Nº 4.457.806).

Além disso, os dinitrofenóis são altamente tóxicos, tendo uma  $DL_{50}$  (rato) inferior a 30 mg/kg (Sax, "Hazardous Properties of Industrial Chemicals").

A elevada toxicidade e a pequena solubilidade destes inibidores dinitrofenólicos, associadas à inflamabilidade dos solventes empregados, tornam o transporte e a armazenagem de inibidores dinitrofenólicos nos seus solventes preferidos dispendiosos e ligeiramente perigosos. Além disso, se o inibidor precipitar na solução devido a baixas temperaturas durante o transporte ou a armazenagem, a concentração realmente presente pode descer podendo atingir um valor muito inferior ao da concentração indicada. Se essa solução de inibidor for introduzida numa coluna de destilação de compostos vinílicos aromáticos com base na sua concentração indicada, o baixo nível do teor de inibidor que realmente se atinge na coluna de destilação pode ter como resultado uma falha catastrófica da coluna de destilação devido à polimerização explosiva do monómero vi-

4  
nífico aromático.

Muito embora as misturas dos compostos descritos na patente de invenção norte-americana Nº 4.466.905 evitem a polimerização dos compostos vinílicos aromáticos, é desejável ter à disposição outros inibidores de polimerização que atrazem mais eficazmente o início da polimerização e que possam evitar a utilização de compostos muito tóxicos tais como os di-nitrofenóis.

Por consequência, constitui um objectivo da presente invenção proporcionar um inibidor aperfeiçoado para a inibição da polimerização de compostos vinílicos aromáticos.

Um objectivo adicional da presente invenção consiste em proporcionar um inibidor que evita a polimerização de compostos vinílicos aromáticos, inibidor esse que não compreende compostos tóxicos tais como dinitrofenóis.

Um outro objectivo ainda da presente invenção é proporcionar um processo aperfeiçoado para inibir a polimerização de compostos vinílicos aromáticos.

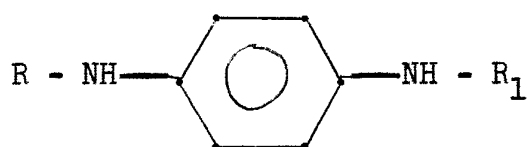
Os objectivos mencionados antes e ainda outros, tornar-se-ão mais completamente evidentes a partir da descrição seguinte e dos Exemplos que se seguem.

#### Descrição da Invenção:

De acordo com um dos seus aspectos, a presente invenção refere-se a uma composição vinílica aromática estabilizada contra a polimerização compreendendo:

- a) um composto vinílico aromático e
- b) uma quantidade eficaz de um sistema estabilizador em que

o componente activo consiste essencialmente num derivado oxigenado formado mediante reacção de um composto de fórmula geral



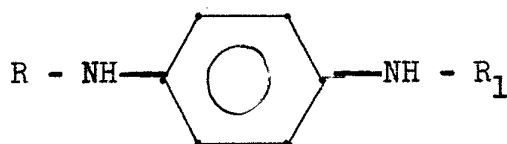
na qual

o símbolo R representa um grupo arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  ou um grupo alcarilo  $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ ; e

o símbolo  $\text{R}_1$  representa um radical alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  ou um radical cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ ;

com oxigénio.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para inibir a polimerização de um composto vinílico aromático que compreende a adição ao referido composto vinílico aromático de uma quantidade eficaz de um sistema estabilizador em que o componente activo consiste essencialmente num derivado oxigenado formado fazendo reagir um composto de fórmula geral



na qual

o símbolo R representa um grupo arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  ou um grupo alcarilo  $\text{C}_7\text{-C}_{16}$ ; e

o símbolo  $R_1$  representa um radical alquilo  $C_1-C_{12}$  ou um radical cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ ;

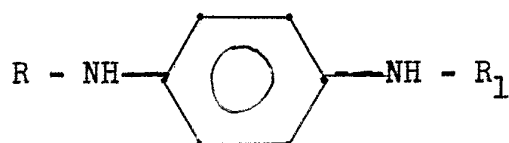
com oxigênio.

As composições de acordo com a presente invenção são constituídas por:

- a) um composto vinílico aromático e
- b) um composto oxigenado formado por reação de uma classe específica de compostos de fenilenodiamina com oxigênio.

São exemplos de compostos vinílicos aromáticos que podem ser estabilizados contra a polimerização pelo processo de acordo com a presente invenção o estireno, o alfa-metil-estireno, o vinil-tolueno e o divinil-benzeno.

Os compostos de fenilenodiamina que se fazem reagir com oxigênio para formar o composto oxigenado empregado na composição de acordo com a presente invenção são compostos de fórmula geral



na qual

o símbolo  $R$  representa um radical arilo  $C_6-C_{10}$  ou um radical alcarilo  $C_7-C_{16}$ ; e

o símbolo  $R_1$  representa um grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  ou cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ .

Preferivelmente o símbolo  $R$  representa um radical fenilo e o símbolo  $R_1$  representa um radical alquilo  $C_3-C_8$ .

7

Os compostos de fenilenodiamina preferidos ilustrativos que podem ser empregados incluem:

N-fenil-N'-isopropil-p-fenilenodiamina;

N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p-fenilenodiamina;

N-fenil-N'-(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilenodiamina ;

N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilenodiamina.

Além disso, é também possível empregarem-se misturas de compostos de fenilenodiamina.

Os compostos oxigenados empregados na realização prática da presente invenção obtêm-se por reacção de oxigénio com esses compostos de fenilenodiamina. O oxigénio pode encontrar-se presente sob a forma gasosa (por exemplo ar ou oxigénio gasoso) ou sob a forma de um dador de oxigénio (como por exemplo, ácido m-cloro-peroxibenzóico e semelhantes). Preferivelmente, o oxigénio é utilizado sob a forma de ar.

Quando se emprega oxigénio gasoso, o produto oxigenado é tipicamente preparado fazendo passar a corrente de oxigénio através de fenilenodiamina, a temperaturas elevadas, geralmente pelo menos cerca de 50°C, preferivelmente pelo menos cerca de 75°C, até à temperatura de decomposição do composto activado. A temperatura de decomposição de um dado composto pode ser determinada por experimentação de rotina, conhecida por qualquer entendido na matéria vulgar. Os tempos de reacção variam de acordo com um certo número de factores que incluem a temperatura de realização da reacção, a concentração do oxigénio presente no gás, a fenilenodiamina particular empregada e parâmetros semelhantes, mas as condições óptimas para qualquer conjunto de parâmetros reaccionais podem ser determinadas por experimenta-

ção de rotina. (A experimentação de rotina geralmente compreende retirar periodicamente amostras do produto e avaliar a eficácia dessas amostras como inibidores). A reacção de oxigenação pode efectuar-se na presença de um dissolvente hidrocarbonado, tal como benzeno, tolueno, xileno, etil-benzeno e outros alquil-benzenos, que são todos eles materiais disponíveis no comércio. Como variante, o composto vinílico aromático a ser estabilizado pode ser empregado como dissolvente para a reacção de oxigenação.

Quando o oxigénio se encontra sob a forma de um composto dador de oxigénio, os parâmetros reaccionais variam de acordo com o composto dador de oxigénio particular empregado. Por exemplo, quando se emprega ácido m-cloro-peroxibenzóico, podem empregar-se processos tais como os descritos em Dweik e col., "Mechanisms of Antioxidant Action : Aromatic Nitroxil Radicals and their Derivad Hydroxilamines as antifatigue Agents for Natural Rubber", Rubber Chemical Technology, volume 57, páginas 735 - 743 (1984).

As composições de acordo com a presente invenção compreendem uma quantidade eficaz de um tal composto oxigenado. Tal como é empregado na presente memória descritiva, a expressão "quantidade eficaz" refere-se à quantidade de agente estabilizador que é necessária para evitar a formação de mais do que cerca de 1 % em peso de polímero vinílico aromático em menos do que cerca de três horas, a temperaturas compreendidas entre cerca de 90 e cerca de 150°C.

Muito embora a quantidade de agente estabilizador necessária varie ligeiramente (com base em factores tais como o com-



posto vinílico aromático particular estabilizado; a espécie oxigenada particular empregada; e semelhantes), essa quantidade eficaz pode ser facilmente determinada por experimentação de rotina. Em geral, essa quantidade eficaz está compreendida entre cerca de 50 e cerca de 1.500 partes por milhão em peso de composto vinílico aromático.

As composições de acordo com a presente invenção podem ainda compreender um dissolvente hidrocarbonado aromático.

São exemplos desses dissolventes benzeno, tolueno, xileno, etil-benzeno e outros alquil-benzenos. Tipicamente, quando se empregam dissolventes, os precursores hidrogenados do composto aromático vinílico a ser estabilizado são os dissolventes preferidos. Assim, para a estabilização do estireno, o dissolvente preferido é o etil-benzeno. De maneira semelhante, para a estabilização de alfa-metil-estireno, o dissolvente preferido é o isopropil-benzeno.

O processo de acordo com a presente invenção compreende a adição a um composto vinílico aromático de uma quantidade eficaz de um composto oxigenado produzido pela reacção do oxigénio com certos compostos de fenilenodiamina. Esta adição pode envolver a injeccção directa de uma composição que compreende esse composto oxigenado no composto vinílico aromático, quer antes ou simultâneamente com a introdução do composto vinílico aromático numa coluna de destilação, ou pela formação in situ desse composto oxigenado por adição de oxigénio (quer sob a forma gasosa ou sob uma forma quimicamente ligada) à composição que compreende o composto vinílico aromático e o composto de fenilenodiamina.

A composição de acordo com a presente invenção possui estabilidade contra a polimerização dos compostos vinílicos aromáticos, que ocorre a temperaturas tipicamente empregadas na destilação de purificação do composto vinílico aromático (por exemplo, entre cerca de 90 e cerca de 140°C) durante intervalos de tempo em excesso em relação aos tipicamente empregados para essa purificação. Esta estabilidade é conseguida sem a utilização de compostos químicos indesejavelmente tóxicos como os dinitrofenóis.

#### Exemplos

Os seguintes Exemplos destinam-se a ilustrar melhor a presente invenção e não se pretende que limitem de qualquer forma o âmbito da mesma.

#### Exemplo 1 e Experiências Comparativas A - C.

Prepararam-se quatro balões de reação de 50 ml cada um, procedendo como se descreve em seguida. Carregou-se um primeiro balão (Experiência Comparativa A) com 40 gramas de estireno, a que se adicionaram 100 ppm de dinitro-p-cresol (DNPC). Num segundo balão (Experiência Comparativa B), carregaram-se 40 gramas de estireno a que se adicionaram 50 ppm de DNPC e 50 ppm de N,N'-bis-(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilenodiamina (BDPD). Num terceiro balão (Experiência Comparativa C), carregaram-se 40 gramas de estireno a que se adicionaram 50 ppm de dinitro-butil-fenol (DNBP) e 50 ppm de 4-isopropilamino-difenilamina (IADA). Num quarto balão (Exemplo 1), carregaram-se 40 gramas de estireno

no a que se adicionaram 100 ppm de 4-isopropilamino-difenilamina.

Aos balões adaptaram-se agitadores magnéticos e tampas de septo e aqueceram-se em banho de óleo a  $118^{\circ}\text{C}$  (mais ou menos  $2^{\circ}\text{C}$ ). Purgou-se cada balão com aproximadamente cinco centímetros cúbicos/minuto de ar, introduzidos por baixo da superfície do líquido, durante o período de ensaio. Durante o período de ensaio, retiraram-se amostras de cada balão, de meia em meia hora, e ensaiaram-se relativamente ao grau de polimerização, medindo as alterações do índice de refração. Os resultados destes ensaios estão reunidos no Quadro 1.

Quadro 1

Exemplo ou Experiência Comparativa	Inibidor	Concentração de Inibidor (ppm)	Tempo (horas) para se iniciar a polimerização *
A	DNPC	100	1
B	DNPC+	50+	3
	BDPD	50	
C	DNPD+	50+	5
	IADA	50	
1	IADA	100	6

\* O início da polimerização é definido como o instante no qual 1 % do estireno está polimerizado.

Os valores do Quadro 1 indicam que o composto oxigenado que é produzido in situ por reacção com oxigénio (existente no ar de purga) com IADA proporcionou uma estabilidade melhora

da contra a polimerização relativamente ao inibidor de dinitro-fenol sózinho ou às misturas de inibidores dinitrofenólicos com a difenilamina.

#### Exemplos 2 - 4 e Experiência Comparativa D

Num balão de reacção de 250 ml, introduziram-se 150 gramas de 4-isopropilamino-difenilamina (IADA). No balão introduziu-se um agitador mecânico e colocou-se em banho de óleo a 135°C. Purgou-se o balão adicionando abaixo da superfície uma corrente de 50 centímetros cúbicos/minuto de ar. Ensaiou-se uma amostra do produto resultante decorridas quarenta e quatro horas desse tratamento relativamente à actividade de inibição da polimerização como se descreveu no Exemplo 1 (para uma concentração de 100 ppm), com a diferença de se ter usado uma purga de azoto descarregado por debaixo da superfície em vez de ar.

Efectuaram-se diversos outros ensaios (Exemplos 3 e 4) a várias temperaturas de oxigenação durante o mesmo intervalo de tempo e empregando a mesma maneira de proceder. No Quadro 2, faz-se a comparação entre os resultados obtidos com este produto activo e com material não oxigenado (Experiência Comparativa D) que se ensaiou de maneira semelhante.

Quadro 2

Exemplo ou Experiência Comparativa	Oxigênio	Temperatura de oxigenação (°C)	Tempo (horas) até ao Início da po- limerização
D	Não	--	1
2	Sim	135	4,5
3	Sim	150	3
4	Sim	80	3,5

Os resultados indicados no Quadro 2 mostram que os produtos oxigenados que se preparam antes da sua adição ao composto vinílico aromático estabilizam o composto vinílico aromático contra a polimerização, mesmo na ausência de oxigênio na coluna de destilação.

Exemplos 5 - 8 e Experiência Comparativa E

Em cinco balões de reacção, introduziram-se 100 gramas de estireno contendo 100 ppm de 4-isopropilamina-difenilamina, em cada um deles. Equipou-se cada balão como se descreveu no Exemplo 1 e aqueceu-se num banho de óleo a 100°C. Purgou-se o balão (1) (Experiência Comparativa E) com a adição de uma corrente por baixo da superfície de 5 centímetros cúbicos/minuto de azoto. O balão (2) (Exemplo 5) foi atravessado por uma corrente de 5 cm<sup>3</sup> de ar no início do ensaio e injectado abaixo da superfície e vedado. O balão (3) (Exemplo 6) foi injectado por baixo da superfície com 10 centímetros cúbicos de ar no início do ensaio e vedado. O balão (4) (Exemplo 7) foi injectado por baixo da superfície com 15 centímetros cúbicos de ar, no início.

do ensaio e vedado. O balão (5) (Exemplo 8) foi purgado com uma adição abaixo da superfície de 5 centímetros cúbicos/minuto de ar.

Retiraram-se amostras de cada um dos balões e ensaiaram-se como se descreveu no Exemplo 1. Os resultados obtidos estão indicados no Quadro 3.

Quadro 3

Exemplo ou Experiência Comparativa	Concentração de Inibidor	Injecção de ar	Tempo (horas) para Início da polime- rização
E	100 ppm	Nula (purga de N <sub>2</sub> )	0,5
5	100 ppm	5 cc, injecção inicial	7
6	100 ppm	10 cc, injecção inicial	7
7	100 ppm	15 cc, injecção inicial	7
8	100 ppm	5 cc/min.	15

Os dados indicados no Quadro 3 indicam que mesmo uma injecção inicial de uma quantidade relativamente pequena de oxigénio originando o produto oxigenado que tem actividade anti-polimerização durante muito mais tempo (cerca de três horas) no caso de estireno que é purificado comercialmente de maneira típica.

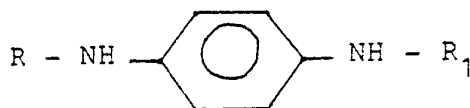
4.

## R e i v i n d i c a ç õ e s

1.- Processo para a preparação de uma composição vinílica aromática estabilizada contra a polimerização, caracterizado pelo facto de se misturar:

(a) um composto aromático de vinilo e

(b) uma quantidade efectiva, compreendida entre cerca de 50 e cerca de 1500 partes por milhão em peso do composto aromático vinílico de um sistema estabilizador em que o composto activo consiste essencialmente numa espécie oxigenada formada pela reacção de um composto de fórmula geral



na qual

o símbolo R representa um radical arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  ou alca-

4.

riilo  $C_7-C_{16}$  e

o símbolo  $R_1$  representa um radical alquilo  $C_1-C_{12}$

ou cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ , com oxigénio.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente (a) ser escolhido no grupo que consiste em estireno, alfa-metil-estireno, vinil-tolueno e divinil-benzeno.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o símbolo R representar um grupo fenilo e o símbolo  $R_1$  representar um grupo alquilo  $C_3-C_8$ .

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de o componente (b) ser o produto da reacção de oxigénio com um composto escolhido no grupo que consiste em N-fenil-N'-isopropil-p-fenilenodiamina, N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p-fenilenodiamina, N-fenil-N'-(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilenodiamina e N-fenil-N'-ciclo-hexil-p-fenilenodiamina.

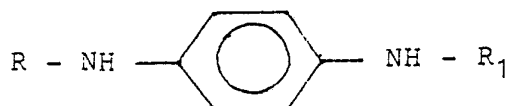
5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente (a) ser estireno e o componente (b) ser o produto da reacção de oxigénio com N-fenil-N'-isopropil-p-fenilenodiamina.

6.- Processo para inibir a polimerização de um composto vi-



4.

nílico aromático, caracterizado pelo facto de se adicionar ao composto vinílico aromático, caracterizado pelo facto de se adicionar ao composto vinílico aromático uma quantidade eficaz de um sistema estabilizador em que o composto activo consiste essencialmente numa substância oxigenada obtida fazendo reagir um composto de fórmula geral



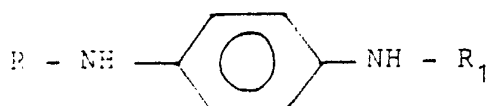
na qual

o símbolo R representa um radical arilo  $C_6-C_{10}$  ou alcarilo  $C_7-C_{16}$  e

o símbolo  $R_1$  representa um radical alquilo  $C_1-C_{12}$  ou cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ , com oxigénio.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de se adicionar directamente o composto oxigenado ao composto vinílico aromático.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de se obter o composto oxigenado adicionando oxigénio a uma composição que compreende um composto vinílico aromático e um composto de fórmula geral



4.

na qual

o símbolo R representa um radical arilo  $C_5-C_{10}$  ou alcarilo  $C_7-C_{16}$ ; e

o símbolo  $R_1$  representa um radical alquilo  $C_1-C_{12}$  ou cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ .

9.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de se adicionar oxigénio gasoso.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de se adicionar um composto dador de oxigénio.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de se escolher o referido composto aromático no grupo que consiste em estireno, alfa-metil-estireno, vinil-tolueno e divinil-benzeno.

=

12.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de o símbolo R representar um grupo fenilo e o símbolo  $R_1$  representar um grupo alquilo  $C_3-C_8$ .

13.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o mencionado composto oxigenado ser o produto da reacção de oxigénio com um composto escolhido no grupo que consiste em N-fenil-N'-isopropil-p-fenilenodiamina, N-fenil-N'-

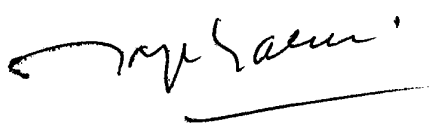
4.

-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilenodiamina, N-fenil-N'-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina e N-fenil-N'-ciclo-hexil-p-fenilenodiamina.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de o citado composto vinílico aromático ser estireno e o referido composto oxigenado ser o produto da reacção de oxigénio com N-fenil-N'-isopropil-p-fenilenodiamina.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o mencionado composto vinílico aromático ser estireno e o citado composto oxigenado ser o produto da reacção de oxigénio com N-fenil-N'-isopropil-p-fenilenodiamina.

Lisboa, 9 de Junho de 1988.  
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



4.

R E S U M O

"Processo para a preparação de uma composição  
vinílica aromática estabilizada"

Descreve-se um processo para a preparação de uma composição  
vinílica aromática estabilizada contra a polimerização, que con-  
siste em misturar:

- (a) um composto vinílico aromático e
- (b) uma quantidade efectiva , compreendida entre cerca de 50 e  
cerca de 1500 ppm em peso do composto aromático de vinilo, de um  
sistema estabilizador em que o ingrediente activo consiste essen-  
cialmente num composto oxigenado obtido por reacção de oxigénio  
com uma N-aril-N'-alquil-p-fenilenodiamina.

Também se refere um processo para inibir a polimerização de  
compostos vinílicos aromáticos empregando esse composto oxigenado.

Lisboa, 9 de Junho de 1988  
Agente Oficial da Propriedade Industrial

