

P. 088.758

4.

ATOCHEM

"PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE POLIORGANOFOSFAS
ZENOS BRUTOS OBTIDOS POR COSSUBSTITUIÇÃO DE
POLIDICLOROFOSFAZENOS"

A presente invenção diz respeito a um processo para a purificação de poliorganofosfazenos brutos obtidos por cossustituição de polidiclorofosfazenos.

Os poliorganofosfazenos que resultam da reacção de cossustituição de polidiclorofosfazenos por reagentes nucleófilos compreendem uma pluralidade de motivos de fórmula geral



na qual os símbolos R, que possuem, pelo menos, duas significações diferentes no interior do mesmo motivo e/ou de um motivo para outro, podem representar nomeadamente motivos alcoxi, fluoroalcoxi, fenoxi, alquilamino ou arilamino. Exemplos desses poliorganofosfazenos são referidos, por exemplo, em "Polymer News", Vol. 5, Nº 1, página 7 - 17 (1978)

De entre estes poliorganofosfazenos, a invenção refere-se de maneira particular aos polímeros amorfos, que se apresentam geralmente sob a forma de uma borracha com propriedades mais ou menos elastoméricas.

O isolamento destes polímeros do meio no qual eles foram sintetizados apresenta algumas dificuldades. Com efeito, a última fase da sua preparação consiste em fazer reagir compostos

nucleófilos, tais como alcóxidos ou fenatos de sódio com o polidlorofosfazeno, na maior parte das vezes, no seio de um hidrocarboneto ou de um éter ou de uma mistura destes dois tipos de compostos (ver, por exemplo, as patentes de invenção norte-americana Nº 4.514.550, Nº 3.970.553 e Nº 4.576.806 ou o artigo de "polymer News", loc.cit.).

No fim da reacção, o excesso de agente nucleófilo é geralmente neutralizado por meio de um ácido, tal como o ácido clorídrico ou ácido sulfúrico.

O poliorgano fosfazeno encontra-se assim presente em uma concentração geralmente compreendida entre 5 e 35 % num meio que contém um hidrocarboneto e/ou um éter, um excesso de fenol ou de álcool, eventualmente outros reagentes de substituição e um sal, geralmente de sódio.

Já foi proposto (patente de invenção norte-americana Nº 4.116.785) fazer precipitar o polímero mediante contacto de solução descrita antes com um não dissolvente tal como o metanol. Um tal processo requer a utilização de uma quantidade de dissolvente que pode representar 20 a 40 vezes a quantidade de polímero a separar. Por este facto, a obtenção do polímero requer o emprego de um reactor de grande capacidade em relação à quantidade de polímero recuperada. Além disso, quando o polímero se apresenta sob a forma de uma borracha mais ou menos colante, o que acontece quando o polímero comporta pelo menos dois substituintes diferentes, a extracção do polímero do reactor no qual foi preparado deve fazer-se, na maior parte das vezes, manualmente.

A invenção propõe uma técnica que evita as dificuldades

e os problemas postos pelos processos anteriores, tais como referido antes.

Esta técnica consiste em efectuar o isolamento do poliorganofosfazeno por eliminação dos dissolventes de síntese a garantir a lavagem do polímero no seio do mesmo aparelho.

Mais precisamente, a presente invenção tem como objecto um processo para a purificação de elastómeros de poliorganofosfazenos brutos obtidos por cossustituição de polidiclorofosfazenos por meio de agentes nucleófilos, sendo os referidos poliorganofosfazenos brutos constituídos por um meio que compreende os poliorganofosfazenos, o ou os dissolventes utilizados para a reacção de cossustituição, o excesso de agentes nucleófilos e/ou os seus produtos de neutralização e, ainda, os sais de metais alcalinos que resultam da mencionada neutralização, caracterizando-se o citado processo pelo facto de consistir em efectuar, no interior do mesmo aparelho, por um lado, a eliminação do ou dos dissolventes presentes no meio de síntese do poliorganofosfazeno e, por outro lado, a lavagem do meio obtido após a referida eliminação por meio de um produto não dissolvente de poliorganofosfazeno e miscível com os outros produtos presentes no mencionado meio.

A eliminação do dissolvente ou dos dissolventes efectua-se, de preferência, por destilação sob pressão reduzida. A lavagem pode efectuar-se a uma temperatura que pode estar compreendida entre a temperatura ambiente, por exemplo, 20°C, e 200°C.

A escolha da temperatura de lavagem pode ser ditada nomeadamente pela natureza do dissolvente e pela pressão à qual é possível ou desejável trabalhar. No entanto, desde que sejam

respeitadas as características de não solubilidade do polímero e de miscibilidade dos outros produtos, é vantajoso trabalhar-se a essa temperatura tão elevada quanto possível. Em geral, esta escolha favorece a solubilidade e a velocidade de difusão dos produtos a extrair da massa do polímero.

A título de ilustração dos aparelhos que permitem efectuar a realização do processo de acordo com a presente invenção, citam-se os malaxadores descontínuos, cuja cuba pode ser aquecida e, eventualmente, colocada sob pressão reduzida.

Estes aparelhos são largamente descritos na literatura e a sua geometria ou o seu dimensionamento não constituem em si mesmos um objecto da presente invenção. Para a realização do processo de acordo com a presente invenção, podem utilizar-se diferentes tipos de malaxadores, diferenciando-se, por exemplo, pelo número e/ou pela geometria dos braços de malaxagem, pela posição horizontal ou vertical dos referidos braços, pela complexidade maior ou menor dos seus movimentos, quer se trate, por exemplo, de sistemas que associam um deslocamento axial ao movimento de rotação ou de sistemas nos quais o eixo de rotação dos braços é ele mesmo fixado sobre uma platina rotativa, imprimindo assim aos braços rotativos um movimento planetário. Tais malaxadores podem possuir sistemas anexos, tais como raspadores, deflectores, parafusos de extrusão que permitam extrair o polímero no fim da operação.

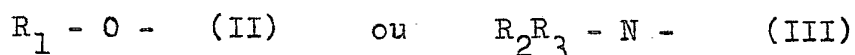
Qualquer que seja o tipo de malaxador utilizado, convém, se isso for necessário, ligar ao mencionado malaxador meios que permitam a destilação dos solventes, a condensação dos vapores e a recolha dos condensados. Como a destilação é acompanhada

da por uma produção mais ou menos abundante de espuma, é vantajoso prever um maior volume para aumentar o volume último da cuba do malaxador e dispor, entre a cuba e o condensador de vapor, uma capacidade que permita a distribuição da espuma por expansão. De acordo com uma variante recomendada, na saída dos vapores da cuba é colocada uma grelha, com a finalidade de reter as partículas de polímero que poderiam ser arrastadas.

Da mesma forma, convém, caso seja necessário, ligar ao malaxador um sistema de alimentação de produtos de lavagem.

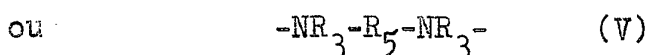
O processo de acordo com a presente invenção pode ser aplicado à purificação dos diversos poliorganofosfazenos que compreendem uma pluralidade de motivos de fórmula geral (I) mencionada antes.

Convém, de maneira especialmente particular para a purificação de poliorganofosfazenos nos quais uma parte pelo menos dos símbolos R representam radicais monovalentes escolhidos de entre o grupo constituído pelos radicais de fórmulas gerais:



nas quais o símbolo R_1 pode representar um radical alquilo que contém um a doze átomos de carbono, não substituído ou parcialmente substituído por átomos de flúor; um radical ciclo-alquilo que contém cinco ou seis átomos de carbono; um radical arilo monocíclico ou policíclico, eventualmente mono-substituído ou poli-substituído por um átomo de cloro, por um radical alcoxi contendo um a três átomos de carbono, por um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada que pode conter até dez átomos de carbono ou por um radical alilo; o símbolo R_2 pode representar

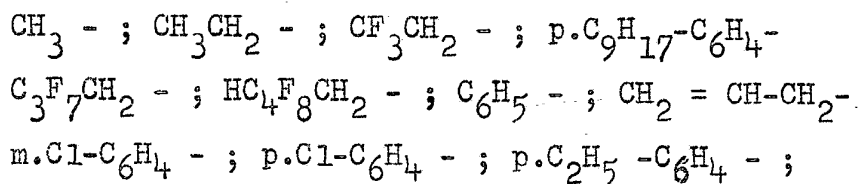
um radical alquilo ou alcenilo contendo até seis átomos de carbono; um radical arilo monocíclico ou policíclico; um radical alquil-arilo contendo até doze átomos de carbono; o símbolo R_3 pode ter uma das significações do símbolo R_2 ou representar um átomo de hidrogénio; além disso, dois símbolos do mesmo motivo podem formar em conjunto um radical de fórmulas gerais:

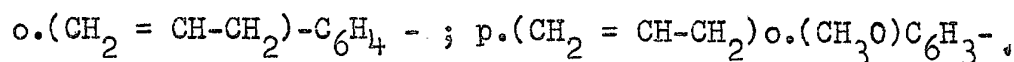
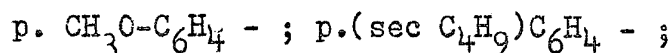


nas quais os símbolos R_4 e R_5 podem representar um dos radicais bivalentes que correspondem aos radicais monovalentes representados por R_1 e R_2 , e o símbolo R_3 tem as mesmas significações mencionadas antes.

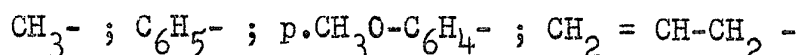
Quando o símbolo R não representa um radical que tem uma das fórmulas II, III, IV ou V, ele pode representar um radical monovalente que pode ser escolhido de entre o grupo constituído pelos radicais alquilo, ciclo-alquilo, arilo, alquil-arilo, alcóxi-arilo ou aralquilo, podendo os radicais alquilo ou a fracção de alquilo dos radicais citados antes ser substituídos por um ou vários átomos de flúor, e podendo os citados radicais representados pelo símbolo R conter até dezoito átomos de carbono.

A título de ilustração dos radicais que podem ser representados por R_1 , citam-se nomeadamente os radicais com as fórmulas:

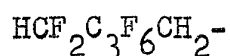
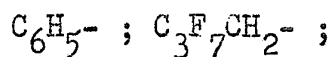




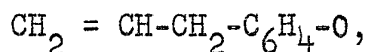
A título de ilustração dos radicais que podem ser representados por R_2 e ainda também por R_3 , citam-se nomeadamente os radicais das fórmulas



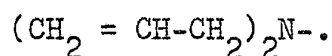
A título de ilustração dos radicais que podem ser representados por R quando estes radicais não correspondem a nenhuma das fórmulas II, III, IV ou V, podem citar-se os radicais das fórmulas,



Nos polímeros citados antes, uma certa percentagem, por exemplo, inferior a 30 % dos motivos de fórmula geral (I), pode conter um radical representadas pelo símbolo R que possui uma ou várias insaturações etilénicas, podendo o referido radical, por exemplo, ser constituído por um agrupamento de fórmula,



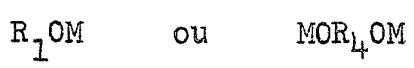
e podendo o substituinte alilo nomeadamente encontrar-se na posição orto em relação ao agrupamento fenoxi, ou por um agrupamento da fórmula,



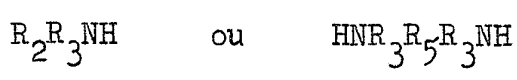
O processo de acordo com a presente invenção aplica-se muito particularmente aos poliorganofosfazenos em cuja fórmula se encontram presentes os radicais enumerados antes e têm um

valor de n tal que a viscosidade intrínseca dos mencionados polímeros (medição efectuada no seio de THF a 30°C) seja compreendida entre 10 e 250 ml/g.

Tal como se referiu antes, os poliorganofosfazeños citados antes podem preparar-se por reacção de produtos nucleófilos com polidiclorofosfazeños. Tendo em linha de conta as diversas significações possíveis para R e, em particular as enumeradas antes, os produtos nucleófilos podem, de maneira geral, ser escolhidos entre os alcóxidos e fenatos de fórmulas gerais,



e as aminas primárias e secundárias de fórmulas gerais,



nas quais os símbolos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 têm as significações citadas antes, representando o símbolo M o átomo de um metal alcalino e, nomeadamente, de sódio e de lítio.

De uma maneira geral, o polidiclorofosfazeno é feito contactar com os reagentes nucleófilos em excesso, podendo o mencionado excesso das funções reactivas do produto nucleófilo em relação aos átomos de cloro do polidiclorofosfazeno atingir 15 ou mesmo 20 %.

Esta reacção de substituição efectua-se habitualmente no seio de um meio dissolvente. A título de ilustração dos dissolventes utilizáveis, citam-se nomeadamente os hidrocarbonetos aromáticos, eventualmente substituídos por um ou vários átomos ou agrupamentos escolhidos no grupo constituído pelos radicais alquilo com um a quatro átomos de carbono, os átomos

de cloro ou os agrupamentos nitro, tais como o benzeno, o tolueno, o xileno, o 2,4-diclorotolueno, o 1,2-diclorobenzeno, o triclorobenzeno, o nitrobenzeno, os benzenos tetrametilados tais como o 1,2,3,4-tetrametil-benzeno; os hidrocarbonetos aromáticos parcialmente hidrogenados, tais como a tetralina; os hidrocarbonetos ciclo-alifáticos, tais como o ciclopentano, o ciclohexano, o ciclo-heptano, a decalina, o metilciclohexano; os éteres tais como o tetrahidrofurano (THF), o dioxano, o éter etilenoglicol-dimetílico ou etilenoglicol-dietílico, o éter dietilenoglicol-dimetílico ou dietilenoglicol-dietílico.

O meio reaccional no fim da reacção de cossustituição compreende assim, por um lado, o poliorganofosfazeno resultante de cossustituição, e ainda o álcool ou o fenol e o sal de metal M resultante da neutralização do excesso de reagente nucleófilo, assim como o dissolvente ou os dissolventes utilizados para a reacção de cossustituição.

No processo de acordo com a presente invenção, este meio é enviado para um malaxador que permite garantir, ao mesmo tempo, a eliminação dos dissolventes e a lavagem do meio que resulta desta operação e do arrastamento dos produtos ainda não eliminados.

A eliminação dos dissolventes pode fazer-se por destilação, eventualmente sob pressão reduzida. A massa assim obtida depois desta primeira operação pode ser seguidamente lavada, no mesmo malaxador, por meio de um líquido orgânico não dissolvente do polímero mas miscível com os dissolventes residuais e os álcoois e fenóis. Este não dissolvente pode ser escolhido nomeadamente de entre o grupo constituído pelos ál-

coois primários, secundários e terciários que contêm um a seis átomos de carbono, tais como metanol, isopropanol.

Pode efectuar-se uma ou várias lavagens por meio de um tal não dissolvente, seguindo a eficácia da lavagem por hexame por meio de espectrografia de ultravioleta da solução de lavagem que compreende o não dissolvente do polímero, os dissolventes de síntese, os álcoois/fenóis de neutralização, o sal de metal alcalino.

As lavagens por meio de um não dissolvente orgânico podem ser seguidas e/ou entrecortadas por operações de lavagem com água destilada e/ou por meio de uma mistura água/não dissolvente, desde que os dois produtos sejam miscíveis.

A técnica de purificação dos poliorganofosfazenos brutos obtidos por cossustituição de polidiclorofosfazenos, tal como se descreveu antes, associa uma grande simplicidade com uma assinalável eficácia. Em particular, ela utiliza um dispositivo do tipo malaxador, a que é fácil ligar, caso isso seja necessário, um sistema de aquecimento e de aplicação de vácuo e meios de circulação de líquidos adicionais, tais como o não dissolvente orgânico ou a água, cujo emprego foi mencionado antes. A função de malaxagem permite uma agitação eficaz de um meio mais ou menos viscoso e um contacto íntimo desta massa viscosa com os líquidos de lavagem.

Os Exemplos seguintes ilustram a invenção.

Nestes Exemplos, o meio reaccional introduzido nos malaxadores possui a composição ponderal seguinte:

. Polifosfazeno de fórmula geral I, na qual:

52 % dos símbolos R representam $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{O-}$

. 39 % dos símbolos R representam p.(sec. C ₄ H ₉)-C ₆ H ₄ O-	
e	
9 % dos símbolos R representam o.(CH ₂ =CH-CH ₂)-C ₆ H ₄ O-	
	13,66 %
. Triclorobenzeno	10,90 %
. Éter dietilenoglicol-dimetílico	66,32 %
. Fenóis, dos quais	3,30 %
- p-metóxi-fenol	1,6
- p-butil-sec.-fenol	1,2
- o-alil-fenol	0,5
. NaCl	5,80 %

Exemplo 1

Introduz-se a solução referida antes em um malaxador com braços em forma de Z do tipo ML2 da Sociedade BAKER et PERKINS, equipado com uma saída de vapores que compreende uma capacidade de expansão da espuma, um filtro de captação das partículas de polímeros, um condensador e uma recolha de dissolventes condensados. O malaxador é posto em funcionamento e a cuba é aquecida a 110°C, sendo o conjunto mantido sob pressão reduzida igual a 1600 Pa.

Introduzem-se e tratam-se assim 2515 gramas da solução durante cento e oitenta minutos, recuperando-se desta forma 1534 gramas de éter dietilenoglicol-dimetílico, 220 gramas de triclorobenzeno e vestígios de fenóis.

A saída desta operação, a mistura residual apresenta-se sob a forma de um fluido viscoso.

4.

Graças a um sistema de alimentação com dissolvente que compreende um recipiente, uma chegada ao interior da cuba do malaxador, uma bomba de alimentação e um retorno para o recipiente por transbordamento através do filtro mencionado antes, fazem-se circular 5 litros de isopropanol no interior do malaxador em funcionamento, com um caudal de 100 l/hora. Durante esta operação, o meio é mantido a 65°C.

Segue-se o arrastamento dos dissolventes e dos fenóis residuais por espectrografia de ultravioleta. Quando a densidade óptica da solução de lavagem deixar de aumentar, o que acontece ao fim de cerca de trinta minutos, renova-se o isopropanol do recipiente.

Lava-se assim cinco vezes o meio reaccional com isopropanol, seguindo-se a eficácia da referida lavagem medindo a densidade óptica até se obter um valor desprezável.

Introduz-se em seguida no malaxador água destilada e continua-se esta lavagem até que a água não origine a precipitação de cloreto de prata na presença de nitrato de prata.

Efectua-se uma última lavagem por meio de 5 litros de isopropanol.

O polímero assim lavado é laminado em placas com cerca de 5 milímetros de espessura e depois posto a secar durante 12 horas a 60°C sob pressão reduzida igual a 133 Pa. Recolhem-se 342 gramas de produto seco.

Os fenóis residuais são doseados por cromatografia em fase gasosa de uma solução deste polímero em tetrahidrofurano. A quantidade de cada um dos três fenóis é inferior ao limite de detecção de 40 ppm. A quantidade de NaCl, medida por aná-

lise do sódio, é igual a 220 ppm.

Exemplo 2

Utiliza-se um malaxador de eixos verticais e movimentos planetários do modelo FH 1,55 da Sociedade Draiswarke.

Introduz-se a mesma solução que se referiu no Exemplo anterior no malaxador e obtém-se a evaporação dos dissolventes por aquecimento da cuba a 115°C sob pressão reduzida a 2.000 Pa. A partir de 4750 gramas de solução, recolhem-se 2970 gramas de éter dietilenoglicol-dimetílico, 480 gramas de triclorobenzeno e vestígios de fenóis.

Lava-se a goma que fica no malaxador por meio de metanol feito recircular por um sistema idêntico ao do Exemplo 1.

Depois de duas horas de lavagem contínua a 30°C, a densidade óptica no ultravioleta do metanol que sai do malaxador é desprezável.

A borracha é seguidamente lavada com água e depois com metanol e depois laminada e seca nas condições do Exemplo 1.

Recolhem-se 645 gramas de polímero, no qual a quantidade de fenóis residuais é inferior ao limite de detecção por cromatografia em fase gasosa, isto é, menor do que 40 ppm. A quantidade de NaCl contida no polímero, medida como no Exemplo 1, é igual a 240 ppm.

Reivindicações

1.- Processo para a purificação dos elastômeros de poliorganofosfazenos brutos obtidos por cossustituição de polidicloro fosfazeno por meio de agentes nucleófilos, sendo os referidos poliorganofosfazenos brutos constituídos por um meio que compreende os poliorganofosfazenos, o ou os dissolventes utilizados para a realização da reacção de cossustituição, o excesso de agentes nucleófilos e/ou os seus produtos de neutralização e, caso isso seja necessário, os sais de metais alcalinos resultantes da mencionada neutralização, caracterizado pelo facto de se efectuar, no mesmo aparelho, por um lado a eliminação do dissolvente ou dos dissolventes presentes no meio de síntese de poliorganofosfazeno e, por outro lado, a lavagem do meio obtido depois da citada eliminação por meio de um produto não dissolvente do poliorganofosfazeno e miscível com os outros produtos presentes no referido meio.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a eliminação do dissolvente ou dos dissolventes se efectuar por destilação sob pressão reduzida.

3.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de se efectuar a lavagem a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 200°C.

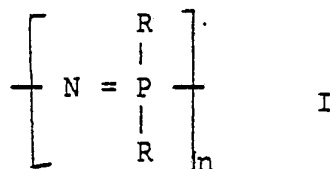
4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de a aparelhagem utilizada para a realização do mencionado processo ser um malaxador descontínuo.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de a aparelhagem compreender um malaxador descontínuo, um sistema que permite a eliminação dos dissolventes e um sistema que compreende meios de circulação do produto não dissolvente do poliorganofosfazeno e miscível com os outros produtos presentes no seio do meio reaccional.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 5, para a purificação de poliorganofosfazenos brutos tais como os obtidos por cossustituição por meio de reagentes nucleófilos de polidiclorofosfazenos, caracterizado pelo facto de os citados poliorganofosfazenos compreenderem uma pluralidade

4.

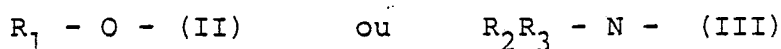
de motivos de fórmula geral



na qual

os símbolos R que possuem, pelo menos, duas significações diferentes no interior de um mesmo motivo e/ou de um motivo para o outro, podem representar motivos alcoxi, fluoroalcoxi, fenoxi, alquilamino ou arilamino.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de, na fórmula geral (I), uma parte pelo menos dos símbolos R representar radicais monovalentes escolhidos no grupo constituído pelos radicais de fórmulas gerais



nas quais

o símbolo R_1 pode representar um radical alquilo contendo 1 a 12 átomos de carbono, não substituído ou parcialmente substituído por átomos de flúor; um radical cicloalquilo que contém 5 ou 6 átomos de carbono; um radical arilo monocíclico ou policíclico eventualmente monossubstituído ou polissubstituído por um átomo de cloro, por um radical alcoxi contendo 1 a 3 átomos de carbono, por um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada que pode conter até 10 átomos de carbono ou por um radical alilo;

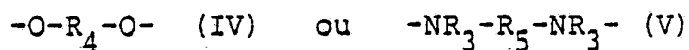
o símbolo R_2 pode representar um radical alquilo ou alcenilo que

4.

contêm até 6 átomos de carbono; um radical arilo monocíclico ou policíclico; um radical alquil-arilo que contém até 12 átomos de carbono; e

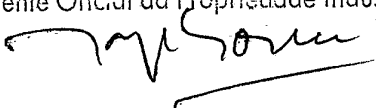
o símbolo R_3 pode ter uma das significações do símbolo R_2 ou representar um átomo de hidrogênio;

podendo dois símbolos R de um mesmo motivo formar em conjunto um radical bivalente de fórmulas gerais



nas quais os símbolos R_4 e R_5 podem representar um dos radicais bivalentes que correspondem aos radicais monovalentes citados antes para R_1 e R_2 , tendo o símbolo R_3 a significação referida antes.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de, quando não representam os radicais de fórmulas gerais II, III, IV ou V, os símbolos R poderem representar um radical monovalente que pode ser escolhido no grupo constituído pelos radicais alquilo, cicloalquilo, arilo, alquil-arilo, alcoxi-arilo, aralquilo que contém até 18 átomos de carbono, podendo os mencionados radicais alquilo ou o agrupamento alquilo dos radicais mencionados antes ser substituídos por um ou vários átomos de flúor,



4.

R E S U M O

"Processo para a purificação de poliorganofosfazenos brutos obtidos por cossustituição de polidiclorofosfazenos"

A invenção refere-se à purificação de poliorganofosfazenos brutos obtidos por cossustituição de polidiclorofosfazenos por meio de reagentes nucleófilos.

O processo consiste em efectuar, dentro de um mesmo aparelho que pode ser constituído por um malaxador descontínuo, simultaneamente a eliminação do ou dos dissolventes presentes no meio de síntese dos poliorganofosfazenos e a lavagem do meio obtido depois da referida eliminação com pelo menos um produto não dissolvente do polímero mas miscível com os outros produtos presentes no mencionado meio.

Este processo é notável ao mesmo tempo pela simplicidade e pela eficácia desta técnica de isolamento do polímero.

Lisboa, 13 de Setembro de 1988
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

