



227398

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLIESTIRENOS CRISTALINOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica y de DON KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, residentes respectivamente en MILÁN (Italia), via F. Turati, 18 y en MULHEIM-RUHR (Alemania), Kaiser Wilhelm Platz, 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliestirenos cristalinos.

5. Se ha propuesto producir polímeros cristalinos de alfa-olefinas incluyendo el estireno, por un método según el cual las olefinas son polimerizadas en presencia de un catalizador producido por reacción de un compuesto de uno de los metales de los sub-grupos de los grupos 4^o a 6^o del sistema periódico (incluyendo el torio y el uranio). Con un metal, aleación, hidruro de metal o compuesto órgano-metálico del primero a tercer grupo del sistema periódico.

10.

227398



El producto sólido que es obtenido según este método y que, al ser examinado bajo los rayos X, muestra bandas de difracción que indican la presencia de un producto cristalino, no es completamente cristalino sino que consiste en un producto altamente cristalino y un producto amorfo que puede ser separado por extracción con disolventes adecuados.

5.

En ciertos casos, y en particular cuando la operación es efectuada bajo condiciones tales que se obtenga productos que son altamente isotácticos y tienen un peso molecular muy elevado, la polimerización del estireno proporciona rendimientos más bien pequeños, quedando inalterado una gran parte del monómero. El rendimiento del producto cristalino no aumenta marcadamente en general por aumento del tiempo de reacción, o de la temperatura, o modificando las condiciones de trabajo o la composición del catalizador. En estos casos, en los cuales es posible aumentar la conversión, este aumento era principalmente como resultado de la formación de un producto no isotáctico.

10.

15.

20.

25.

Ahora se ha encontrado que es posible aumentar considerablemente el rendimiento de producto isotáctico llevando a cabo la operación en presencia de un buen disolvente para el polímero o a lo menos para aquellas porciones del mismo que tienen un bajo peso molecular. Como es natural, es necesario utilizar disolventes que no descompongan al catalizador; es ventajoso utilizar disolventes aromáticos o que contienen a lo menos un grupo aromático, por ejemplo, benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, u otros homólogos del benceno.

30.

Por tanto es posible polimerizar el estireno contenido en la mezcla estireno-etilbenceno obtenida por la deshidrogenación del etilbenceno, sin efectuar una separación completa del



- estireno del etilbenceno, la cual es una operación muy costosa. La mezcla puede ser utilizada como tal, después de eliminación de las impurezas que pueden reaccionar con el catalizador (tal como bióxido de carbono y humedad), pero también es posible utilizar una mezcla enriquecida en estireno (que contiene, por ejemplo; de 40 a 95% de estireno). En estos casos, después de terminar la reacción de polimerización, queda como residuo etilbenceno que contiene un poco de estireno; este etilbenceno puede ser reciclado, para la producción de estireno por deshidrogenación, después de separar, en caso deseado, el estireno aún presente en el etilbenceno.
- 5.
- 10.

Otros disolventes adecuados son ciertos hidrocarburos que contienen tantos grupos aromáticos como cicloalifáticos, tal como la tetralina.

15. Los compuestos aromáticos que contienen sustituyentes (OH, NH₂, NO₂, etc.) que reaccionan con el catalizador, tal como fenol, nitrobenzono, o anilina, no pueden ser utilizados. Por otra parte, es posible utilizar compuestos aromáticos halogenados nucleares tales como clorobenceno o los diclorobencenos líquidos.
- 20.

Finalmente, el monómero en sí puede funcionar como un disolvente para el polímero si la operación es realizada bajo condiciones tales que el monómero inalterado está presente en toda la masa.

25. Al utilizar un catalizador preparado a partir de tricloruro de titanio se puede obtener proporciones de polímeros isotácticos aun más elevadas.

- Los siguientes ejemplos son facilitados a fin de ilustrar ulteriormente el método según la presente invención, pero sin ninguna limitación. Se ha de apreciar que en los ejem-
- 30.

227398



plos 1 a 4 se obtiene resultados satisfactorios, y en los cuales se emplea un disolvente según la presente invención, mientras que los resultados inferiores son evidentes en el ejemplo 5, en el cual no se ha utilizado un tal disolvente.

5. EJEMPLO 1

Se introduce 640 cc de benceno anhidro, 11.4 g de trietil aluminio y 250 g de estireno anhidro terminado de destilar, bajo nitrógeno, en un autoclave sacudidor de 2.150 cc de capacidad. El autoclave es calentado a 69°C y a esta temperatura se inyecta 5.7 g (igual a 0.03 mol) de $TiCl_4$ disueltos en 30 cc de benceno, bajo presión de nitrógeno, al interior del autoclave. La temperatura sube rápida y espontáneamente a 82°C y luego baja a 75°C.

10. Tres horas después de la primera adición de $TiCl_4$, se hace otra adición de 3.8 g (igual a 0.02 mol) de $TiCl_4$ en 30 cc de benceno. Luego el autoclave es mantenido en agitación a una temperatura de 70-75°C durante 15 horas. Después de este tiempo queda polimerizado el 82% del estireno introducido. Se bombea alcohol al interior del autoclave a fin de descomponer los compuestos órgano-metálicos presentes y luego el producto de reacción, consistente en una masa de polímero hinchada por el disolvente, es retirado.

15. El polímero es coagulado completamente con alcohol, entonces es pulverizado finamente y tratado varias veces con acetona caliente y ácido clorhídrico.

20. Durante este tratamiento el monómero inalterado y los polímeros no isotácticos formados son disueltos en el disolvente y pueden ser recuperados de este último.

25. La porción sólida, que queda como residuo después de estos tratamientos, es filtrada, lavada y secada al vacío. El



producto así aislado consiste en 105 g de poliestireno isotác-
tico que aparece altamente cristalino bajo los rayos X. Este
producto de peso molecular muy elevado aparece como un sólido
blanco, pulverulento, que tiene un punto de reblandecimiento
muy alto y permanece cristalino hasta temperaturas superiores
a 200°C.

E J E M P L O 2

Se introduce 250 g de estireno y una solución de 11.4
g de trietil aluminio en 500 cc de clorobenceno anhidro, bajo
nitrógeno, en un autoclave de 2.080 cc. Después que ha empeza-
do la agitación del autoclave, la temperatura es elevada a 70°
C, y se inyecta bajo presión de nitrógeno 6 g de $TiCl_4$ disuel-
to en 30 cc de clorobenceno. La temperatura sube rápida y ex-
pontáneamente a 80°C y luego baja a 75°C. Tres horas después
de la primera adición de $TiCl_4$, se inyecta en el autoclave 3,50
g de $TiCl_4$ en 30 cc de clorobenceno. El autoclave es mantenido
en agitación durante otras 7 horas, después de este período,
71% del estireno empleado está polimerizado. El experimento
es interrumpido y el producto de reacción es retirado y trata-
do tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Se obtiene de esta manera 104 g de poliestireno isotác-
tico que tiene propiedades similares a las del producto descri-
to en el Ejemplo precedente.

E J E M P L O 3

Se introduce 250 g de estireno y una solución de 11.4
g de trietil aluminio en 500 cc de tetralina anhidra pura, ba-
jo nitrógeno, en un autoclave de 2.080 cc. Después de empezar
la agitación del autoclave, la temperatura es elevada a 70°C,
y en este momento se inyecta 6 g de $TiCl_4$ disueltos en 30 cc
de tetralina, bajo presión de nitrógeno en el autoclave. La



temperatura sube rápida y espontáneamente a 78°C y luego baja a 76°C. Tres horas después de la primera adición de $TiCl_4$, se inyecta en el autoclave otros 3.50 g de $TiCl_4$ en 30 cc de tetralina.

5. El autoclave es mantenido en agitación durante otras 7 horas; después de este tiempo el 65.5% del estireno empleado está polimerizado. El experimento es interrumpido y el producto de reacción es descargado y tratado tal como ya se ha descrito en el Ejemplo 1.
10. Se obtiene de este modo 111 g de poliestireno isotáctico, correspondientes al 67.8% del estireno convenido.

EJEMPLO 4

15. Se introduce 11.4 g de trietil aluminio y 680 g de una mezcla obtenida por deshidrogenación de etilbenceno, que contiene 37.6% de estireno, 60.4% de etilbenceno y 2% de tolueno, bajo nitrógeno, en un autoclave de 2.080 cc.

20. Después de empezada la agitación del autoclave, la temperatura es elevada a 75°C y en este momento se inyecta en el autoclave, bajo presión de nitrógeno, 6 g de $TiCl_4$ disueltos en 30 cc de benceno. La temperatura sube espontáneamente a 85°C y después baja a 75°C.

25. Tres horas después de la primera adición de $TiCl_4$, se inyecta en el autoclave otros 3.5 g de $TiCl_4$ en 30 cc de benceno. El autoclave es mantenido en agitación durante otras 7 horas; luego el producto de reacción, que corresponde a 52.5% del monómero empleado es retirado y tratado tal como se describe en el Ejemplo 1.

Se obtiene de esta manera 77.5 g de poliestireno cristalino.

227398



EJEMPLO 5

Se introduce 200 g de estireno y 9.1 g de trietil aluminio, bajo nitrógeno, en un autoclave de 2.150 cc. Se empieza la agitación del autoclave y cuando la temperatura dentro del mismo ha llegado a 70°C, se inyecta 5.2 g de $TiCl_4$ disueltos en 20 cc de benceno. La temperatura sube rápidamente y de modo espontáneo a 80°C y baja rápidamente otra vez al valor inicial.

Tres horas después de la primera adición, se hace otra de 2.9 g de $TiCl_4$ sin que se observe ningún cambio de temperatura.

Después de otras 7 horas la conversión del monómero a poliestireno cristalino ha alcanzado el 26.5%. En este momento se interrumpe el experimento. El polímero retirado del autoclave es purificado según se ha indicado en los ejemplos precedentes. Se obtiene así 53 g de poliestireno cristalino.

EJEMPLO 6

Como aparato de reacción se utiliza un frasco de vidrio de 150 ml provisto de termómetro, agitador y embudo decantador. El frasco es sumergido en un baño termostático a 70°C y llenado con nitrógeno. Se carga en el frasco 1 g de $TiCl_4$ y 40 ml de benceno; luego se añade 0.4 g de trietil aluminio en 10 ml de benceno y 18 g de estireno, lentamente, en sucesión y mientras se agita.

Después de 70 horas se interrumpe la reacción añadiendo un exceso de metanol, el cual coagula al polímero. Entonces el polímero es lavado repetidamente con más metanol; de la solución de metanol, después de evaporación del disolvente y del monómero residual, se recupera alrededor de 1 g de polímero aceitoso.

227398

20 MA



El polímero sólido es extraído con acetona caliente, y se obtiene 9.53 g de residuo. Éste es poliestireno isotáctico. De la solución de acetona se recupera 0.3 g de polímero amorfo por precipitación con metanol.

5. El poliestireno isotáctico obtenido representa aproximadamente 90% del estireno polimerizado.

E J E M P L O 7

10. En el aparato descrito en el Ejemplo precedente se incorpora 1 g de $TiCl_3$ y 40 ml de benceno a $70^{\circ}C$ bajo nitrógeno. Se añade 0.8 g de trietil aluminio en 10 ml de benceno, lentamente, y entonces 18 g de estireno. Después de 70 horas del momento de empezar, procediendo como en el Ejemplo 6, se obtiene aproximadamente 1 g de polímero aceitoso y 4.15 g de poliestireno isotáctico. No se encuentra presente nada de poliestireno soluble en acetona, amorfo.
15. El rendimiento en polímero isotáctico del estireno polimerizado total es de aproximadamente 80%.

Se obtiene conversiones más elevadas utilizando una solución de estireno más concentrada en benceno.

20. E J E M P L O 8

25. Se introduce 250 g de estireno y una solución de 11.4 g de trietil aluminio en 550 ml de cumeno, bajo nitrógeno, en un autoclave sacudidor de 2.050 cc. El autoclave es calentado bajo agitación a $72^{\circ}C$ y la solución de 6 g de tetracloruro de titanio en 30 ml de cumeno es añadida entonces. La temperatura sube espontáneamente a $80^{\circ}C$. El autoclave es mantenido en movimiento durante 10 horas a $70-80^{\circ}C$.

30. Procediendo como en los Ejemplos anteriores, se obtiene 90 g de polímero. Extrayendo el polímero con acetona caliente, el 50% del mismo permanece sin disolver: este residuo es

227398

20 MAR 5



un poliestireno altamente cristalino de viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 100°C, igual a 2.2.

5. La invención en su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle a la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

10. Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 4080/55 del 21 de Marzo de 1955.

15. 1. Procedimiento para la preparación de poliestirenos cristalinos, de elevado peso molecular, isotácticos, caracterizados porque la polimerización se realiza en presencia de un catalizador producido por reacción de un compuesto de uno de los metales de los primeros sub-grupos de los grupos 4^o a 6^o del sistema periódico (incluyendo el torio y el uranio), con un metal, aleación, hidruro de metal o compuesto organo-metálico de los grupos 1^o a 3^o del sistema periódico, y en presencia
20. de un líquido que tiene buenas propiedades disolventes para los polímeros de estireno de bajo peso molecular, y que no reacciona con el catalizador.

25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente es un hidrocarburo aromático líquido.



3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el hidrocarburo aromático disolvente es el benceno.

5. 4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el hidrocarburo aromático disolvente es un homólogo del benceno.

5. 5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el hidrocarburo aromático disolvente es etilbenceno.

10. 6. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el estireno a polimerizar está presente en una mezcla, junto con otros hidrocarburos aromáticos en caso de que estén presentes, de estireno y etilbenceno obtenida por deshidrogenación de etilbenceno.

15. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente es un hidrocarburo aromático-cicloalifático, tal como la tetralina.

20. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente es un hidrocarburo halogenado, aromático, líquido.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el disolvente es clorobenceno.

10. Procedimiento para la preparación de poliestirenos cristalinos.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara,

Madrid, a 20 de Marzo de 1956

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES
P. P.