

228044



228044

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AG. vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, domiciliada en Frankfurt (M) Hoechst, República Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA COPOLIMERIZAR CON COMPUESTOS VINILICOS AROMATICOS OLEFINAS CON UN UNICO DOBLE ENLACE QUE CONTIENEN HASTA 4 ATOMOS DE CARBONO".

-----  
M e m o r i a D e s c r i p t i v a

Los copolímeros de compuestos vinílicos adquieren una importancia técnica cada vez mayor. Menciónense a título de ejemplo los copolímeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, éster acrílico, nitrilo acrílico, estirolo, éster metacrílico, isobutileno y butadieno. En los copolímeros está presente en exceso, en la mayoría de los casos, un componente que le confiere al producto un determinado carácter, mientras que el segundo componente tiene el cometido de conseguir ciertas modificaciones, como una mejor posibilidad de elaboración, un aumento de la dureza, una reducción de la cristalinidad, una mejora de la solubilidad, la posibilidad de vulcanización, una mejora de la posibilidad de



228044

preparación, etc.

15 A las más importantes materias plásticas de la actualidad pertenece el polietileno. Es notable que hasta ahora carezcan por completo de importancia, y no se produzcan, copolímeros del etileno de elevado peso molecular, aún cuando algunas propiedades, como la estabilidad al calor y a la luz, la dureza, etc. necesiten ser mejoradas.

20 Según la Patente Z 43 48 IVc/39c, se ha propuesto ya polimerizar en sí, en mezcla mutua y/o en mezcla con etileno, olefinas con más de dos átomos de carbono, empleando como activador de polimerización materias constituidas por halogenuros del tipo  $MeX_n$  donde Me significa un metal del grupo titanio, circonio, hafnio, uranio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, wolframio, 25 preferiblemente titanio o circonio, y  $n$  la valencia del metal, obteniéndose los mencionados activadores de polimerización mediante reducción en ausencia de oxígeno y agua.

30 Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse copolímeros de olefinas con un único doble enlace que contienen hasta 4 átomos de carbono añadiéndole a la mezcla de polimerización compuestos vinílicos aromáticos, preferiblemente estirolo, y realizando la polimerización por el procedimiento de baja presión que se describe en la Patente belga 533.362, a la que corresponden las solicitudes de Patentes alemanas Z 3799, Z 3862 y Z 3882 IVc/39c, en 35 la Patente belga 534.792, a la que corresponde la solicitud de Patente alemana Z 3941 IVc/39c y en la Patente belga 534.888, a la que corresponde la solicitud de Patente alemana Z 3942 IVc/39c, y en las solicitudes de Patentes estadounidenses 469.059 del 15.11.1954, 482.412 del 17.1.1955 y 482.413 del 17.1.1955, que corresponden a los privilegios anteriormente mencionados. 40

No era de prever sin más que los copolímeros según la inven-



228044

45 ción pudiesen obtenerse, ya que es sabido que una copolimeriza-  
ción de por ejemplo etileno y estirolo por el conocido procedimien-  
to de alta presión se desarrolla de manera prácticamente no satis-  
factoria. La causa del desarrollo poco satisfactorio del conocido  
procedimiento es posiblemente de ver en que la mezcla estirolo-eti-  
leno, con gran exceso de etileno y condiciones supercríticas, for-  
ma dos fases de distinta composición, y en que el estirolo, cuyos  
radicales son relativamente pobres en energía, forma, en la copo-  
50 limerización con etileno, principalmente poliestirolo en lugar del  
copolímero deseado.

55 Según la invención, pueden pues obtenerse copolímeros de eti-  
leno y estirolo y también propileno y otras olefinas alifáticas su-  
periores con compuestos vinílicos aromáticos, por ejemplo estirolo  
y estiroles sustituidos, como estiroles  $\alpha$ -halogenados (por ejemplo  
 $\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ), donde halógeno puede significar flúor, cloro, bromo, es-  
tiroles  $\alpha$ -alquílicos, pudiendo el resto alquilo contener 1-4 áto-  
mos de carbono, así como estiroles sustituidos en el núcleo, como  
estiroles p-halogenados, pudiendo tener el halógeno el mismo sig-  
60 nificado que anteriormente, o estiroles p-alquílicos, pudiendo con-  
tener el resto 1-4 átomos de carbono, así como estiroles p-alcoxi,  
estando contenidos también 1-4 átomos de carbono en el resto alco-  
xi.

65 Es conveniente emplear en la polimerización una mezcla de mo-  
nómeros que contenga aproximadamente 1-40%, y preferiblemente  
2-10 % de compuesto vinílico aromático.

70 La copolimerización puede ser ejecutada añadiendo durante la  
polimerización, por ejemplo del etileno, la entera cantidad de com-  
puesto vinílico aromático de manera discontinua o continua, con o  
sin medio dispersante, como n-hexano, heptano, octano, toluol, xi-  
lol, compuestos alicíclicos, como ciclohexano, metilciclohexano,

228044



75 halógenoalquilos como cloruro de etilo, dicloroetano e hidro-  
carburos alifáticos de una zona de ebullición comprendida entre  
110 y 250°C., como los que se obtienen en la destilación de pe-  
tróleo. Otro procedimiento consiste en poner la entera cantidad  
o una parte, por ejemplo 1-10% del componente vinílico aromático  
en el recipiente de polimerización, añadiendo luego poco a poco  
la otra parte. Además puede procederse mezclando a la corriente  
de gas de la olefina el compuesto vinílico aromático en forma de  
80 vapor. La copolimerización puede ser ejecutada tanto sin presión  
como a sobrepresiones de 1-50 atmósferas.

Es además sorprendente el que según el procedimiento de la  
invención pueden obtenerse también copolímeros de propileno y es-  
tirol de elevado peso molecular. Entre los activadores de polime-  
85 rización mencionados en la Patente belga 533.362, a la que corres-  
ponden las solicitudes de Patente alemanas Z 3799, Z 3862 y Z  
3882 IVc/39c, en la Patente belga 534.792, a la que corresponde  
la solicitud de Patente alemana Z 3941 IVc/39c, y en la Patente  
belga 534.888, a la que corresponde la solicitud de Patente alema-  
90 na Z 3942 IVc/39c, y en las solicitudes de Patentes estadouniden-  
ses 469.059 del 15.11.1954, 482.412 del 17.1.1955 y 482.413 del  
17.1.1955, que corresponden a los privilegios anteriormente men-  
cionados, son más adecuadas para la copolimerización especialmen-  
te las mezclas de trialquilos de aluminio y triarilos de aluminio,  
95 así como de monocloruros dialquílicos y diarílicos de aluminio  
con sales de titanio, como  $TiCl_4$  y derivados orgánicos del tita-  
nio, como tetrabutylato de titanio, dibutylato de dicloruro de ti-  
tanio, acetato diacetílico de dicloruro de titanio.

Es conveniente, especialmente cuando se emplean compuestos  
100 de aluminio que contienen cloro, como  $AlClR_2$  (representando R un  
resto alquilo inferior con 1-4 átomos de carbono), efectuar la po-  
limerización de modo que en el recipiente de reacción no sea dema-



440044

105. siado grande la cantidad de estirolo (véase los datos anteriores), ya que de otro modo al lado del copolímero se forma también poliestirolo. Se comprueba que pequeñas cantidades de poliestirolo adicional o formado durante la reacción no empeoran la calidad del copolímero, mientras por el contrario grandes cantidades de poliestirolo empeoran las propiedades del copolímero.

110. Muy favorable es también el empleo de compuestos de  $AlR_3$  como aceleradores de reacción, representando R restos alquilo inferiores con 1-4 átomos de carbono. Al emplearse dichos aceleradores de reacción, se comprobó que se forma un copolímero prácticamente puro, y no se forma poliestirolo alguno.

115. Los copolímeros con estirolo muestran una menor tendencia a la cristalinidad y a la fragilidad, en caso de almacenamiento al calor, que por ejemplo el polietileno o el polipropileno.

Naturalmente, el procedimiento puede también ser empleado para la obtención de copolímeros con más de dos componentes, por ejemplo etileno-propileno-estirolo.

120. Ejemplo 1

125. En un recipiente de polimerización se ponen  $2000\text{ cm}^3$  de un agente dispersante (aceite Diesel hidrogenado de Fischer-Tropsch, hidrocarburo alifático de la mencionada zona de ebullición), y se desplaza el aire con etileno. Luego se añade la suspensión de catalizador, que se obtiene mezclando  $9\text{ cm}^3$  de monocloruro dietílico de aluminio en  $240\text{ cm}^3$  de medio dispersante y  $2,7\text{ cm}^3$  de tetracloruro de titanio bajo nitrógeno. Una vez que ha empezado la polimerización del etileno se añaden en 4 horas, bajo nitrógeno,  $50\text{ cm}^3$  de estirolo en  $50\text{ cm}^3$  de medio dispersante. Se mantiene la temperatura a  $40 - 50^\circ$ . Después de unas 5 horas se interrumpe la polimerización. Después de filtrar por aspiración y reiterada remoción con ácido nítrico al 2 % y emulgador, se depura el producto de polimerización de emulgador mediante lavado y se seca en el va-



228044

135

cío a 70º C. Rendimiento 165 g,  $\eta_{\text{esp}}^{\text{c}} = 9,1$  (medido en tetrahidro-naftalina al 0,5 % a 120º C). El producto de polimerización puede ser prensado en hojas de buenas propiedades de resistencia (resistencia a la tracción 193 Kg/cm<sup>2</sup>, alargamiento 517 %, valor NST: 181º). Templada durante 17 días a 120º C, la hoja no revela aún fragilidad alguna. Ensayos de disolución y fotografía a los rayos infrarrojos muestran que el producto de polimerización constituye una mezcla de polímeros compuesta por poco poliestirol (3%) - extraíble con toluol - y por un auténtico copolímero (97 %) etileno-estirolo (proporción 95/5).

140

Ejemplo 2:

145

En un recipiente de polimerización se ponen 2 litros del medio dispersante mencionado en el ejemplo 1, se desplaza el aire con propileno y se añaden 25 m mol de contacto aislado, según la Patente F 16 790 IVc/39c). Luego se añaden a gotas bajo nitrógeno y en 4 horas una solución de 100 cm<sup>3</sup> de estirolo en 100 cm<sup>3</sup> de medio dispersante y una solución de 21,2 cm<sup>3</sup> de trietilo de aluminio en 479 cm<sup>3</sup> de medio dispersante. Después de la preparación del ejemplo 1, se obtienen 114 g de producto de polimerización de viscosidad  $\eta_{\text{esp}}^{\text{c}} = 1,86$  (medida en tetrahidronaftalina al 0,5 % a 120º C). La fotografía a los rayos infrarrojos muestra que se trata de un copolímero de propileno-estirolo (proporción 97/3), que puede ser prensado en hojas de buenas propiedades como materia plástica (resistencia a la tracción 242 Kg/cm<sup>2</sup>, alargamiento 823, valor NST : 158º C).

150

155

REIVINDICACIONES

160

1).- Procedimiento para copolimerizar con compuestos vinílicos aromáticos olefinas con un único doble enlace que contienen hasta 4 átomos, de carbono, caracterizado por el hecho de añadirse a la mezcla de polimerización compuestos vinílicos aromáticos,



228044

preferiblemente estirolo, y realizarse la polimerización por el procedimiento de baja presión.

165 2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de emplearse una mezcla de monómeros que contiene de 1 a 40% de un compuesto vinílico aromático.

170 3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de emplearse una mezcla de monómeros que contiene de 2 a 10 % de un compuesto vinílico aromático.

4).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de emplearse en la polimerización una mezcla de monómeros que contiene de 1 a 40% de estirolo.

175 5).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por estar constituido el componente de aluminio del contacto por compuestos trialquílicos de aluminio.

6).- Procedimiento para copolimerizar con compuestos vinílicos aromáticos olefinas con un único doble enlace que contienen hasta 4 átomos de carbono.

Esta Memoria consta de 7 hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de julio de 1956.