



248116

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL No. 233 815",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE ELEVADO
PESO MOLECULAR Y LINEALES", a favor de la firma italiana MONTE-
CATINI, Societa' Generale per l'Industria Mineraria e Chimica,
domiciliada en MILAN (Italia), via F. Turati, núm. 18, y de
DON KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, domiciliado en MUL-
HEIM-RUHR (Alemania) Kaiser Wilhelm-Platz, núm. 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos polímeros de
estireno, regulares en su estructura, que están substituídos
en el núcleo por átomos de flúor, y también a un método para
la obtención de tales polímeros.

5. Polímeros lineales, estructuralmente regulares, obte-
nidos por polimeración de estirenos substituídos en el núcleo.
y un método para su preparación, utilizando catalizadores or-
ganometálicos, han sido descritos.

10. De los polímeros que pueden ser obtenidos a base de es-
tireno substituído en el núcleo, solamente pocos presentan un



248116

5. alto grado de cristalinidad y una temperatura de fusión que puede hacerlos de uso práctico real. En efecto, mientras que algunos compuestos como ortometilestireno polimerizará con el empleo de catalizadores según se describe en la memoria anterior, produciendo polímeros isotácticos con una alta temperatura de fusión, tanto el para-metilestireno como el para-cloroestireno, si bien polimerizando fácilmente con los mismos catalizadores, producen solamente polímeros que no cristalizan.

10. Hablando en general, la presencia de substituyentes en la posición para no es ningún obstáculo para la polimerización sino que más bien constituye un obstáculo para la formación de polímeros cristalizables.

15. Por lo tanto se encuentran dificultades considerables, por ejemplo en la polimerización de o-cloroestireno que bajo las condiciones en las que el p-cloroestireno polimerizará en polímeros de alto peso molecular, produce solamente polímeros de peso molecular relativamente bajo.

20. Ahora bien, hemos encontrado que estirenos substituídos por átomos de flúor polimerizarán fácilmente con catalizadores organometálicos, en contraposición a estirenos cloro-substituídos, y suministrarán usualmente polímeros que presentan un alto grado de cristalinidad bajo las pruebas a base de rayos X.

25. La invención proporciona un producto de polimerización lineal de alto peso molecular, de estructura regular, de por lo menos un compuesto aromático de vinilo que contiene en el núcleo uno o más átomos de flúor.

30. En el caso de polímeros o- y p-fluorestireno, como asimismo de polímeros de p-fluorestireno que en posición orto están substituídos por grupos alkilo inferiores (vg. p-fluor-o-metil- u o-etilestireno), se encuentra un alto grado de crista-



-3-

248116

linidad. Por otra parte, en el caso del isómero de m-fluorestireno, es obtenido un polímero estructuralmente regular que, no obstante, no es cristalizable.

5. Polímeros de estireno que contienen átomos de flúor en el núcleo han sido descritos anteriormente, pero éstos son polímeros que no presentan el orden de estructura regular que presentan los polímeros de la presente invención. Particularmente, polímeros cristalizables de estireno fluorizados en el núcleo a los que se puede atribuir una estructura isotáctica, no han sido descritos nunca.

10. Hemos encontrado sorprendentemente, además, que los polímeros de fluorestireno anteriores, a pesar de su molécula menos simétrica en comparación con la de poliestireno, no solamente cristalizan bien, sino también es más alto su grado de cristalización; además suministran productos con un grado más alto de cristalinidad que el encontrado normalmente con poliestireno isotáctico.

15. En tanto que en efecto en el caso de estireno la cristalinidad roentgenográfica de los productos obtenidos a través de polimerización con catalizadores organometálicos, normalmente es de 30-40%, y sólo raras veces excede de 40%, se observa con los fluorestirenos un grado mucho más alto de cristalinidad.

Con respecto al grado de cristalinidad se puede observar lo siguiente.

20. Si, por ejemplo, un poliestireno amorfo obtenido por fusión y enfriamiento rápido de un poliestireno isotáctico, obtenido por polimerización estereoespecífica, es recocido a 150°C (aproximadamente 80°C por debajo de la temperatura de fusión), la cristalización efectiva de la mitad de la parte isotáctica cristalizable requerirá un período de tiempo de aproximadamente
- 25.
- 30.

248116



1 hora, mientras que al operar bajo condiciones similares en el caso de fluorestirenos la cristalización se producirá dentro de unos cuantos segundos solamente.

- En la práctica esta velocidad de cristalización resulta de importancia enorme. Efectivamente, en el caso de poliestireno isotáctico es prácticamente imposible obtener fibras altamente cristalinas u otros artículos manufacturados, a menos que se utilicen procedimientos complicados y costosos. El moldeo a presión, soplado o extrusión de poliestireno fundido no resulta en la producción de polímeros bien cristalizados, a menos que el artículo manufacturado quede durante un tiempo largo en el molde en que haya sido preparado. El recocido del artículo después de su formación, fuera del molde, produce distorsiones debido al volumen específico más bajo del polímero cristalino, en comparación con el del polímero amorfo.
- 5.
- 10.
- 15.

- En el caso de los polímeros de fluorestireno, pueden ser fácilmente obtenidas fibras orientadas, utilizando los mismos procedimientos que son empleados actualmente para materiales con temperaturas de fusión similares, como nilón y Terileno. Objetos moldeados, extruídos o soplados también pueden ser obtenidos a base de estos polímeros por aplicación de las mismas técnicas que son usadas para polipropileno y otros materiales termoplásticos cristalinos.
- 20.

- Un aspecto interesante ulterior de la invención constituye la posibilidad de obtener polímeros cristalizables directamente a partir de mezclas de diferentes isómeros de fluorestireno.
- 25.

- Como se apreciará por los ejemplos facilitados a continuación, una mezcla de monómeros de fluorestireno isómero, obtenida por deshidrogenación de una mezcla de isómero de fluor-
- 30.

= 5 =

-5-

248116

24



5. etilbenceno (66% de ortoíómero, 19% para, 15% meta), suministrará mediante polimerización estereoespecífica un polímero cristalino, cuya estructura, como se indica por los datos contenidos en la tabla, en parte difiere de la estructura de poli-orto-fluorestireno, cuyo retículo espacial cristalino, no obstante, es retenido.

TABLA I

	Polímero mezcla de isómero de fluorestireno.	
	Ejemplo 1	Ejemplo 5
Punto de fusión	270-5°C	unos 260°C
Período de identidad a lo largo del eje de fibra	6.6 Å	6.65 ± 0.05 Å

Espectro de polvo registrado con contador Geiger.

(Cu - K α)

<u>Intensidad relativa d_{hkl}</u>		<u>Intensidad relativa d_{hkl}</u>	
V.S.	11.1	V.W.	11.1
m.	6.4	V.W.	6.4
m. s.	5.6	m.s.	5.6
V.S. difundida	5.0	V.S. difundida	5.0
m.s.	4.2	m.	4.2
m. difundida	3.7	m. difundida	3.7
" "	3.2	" "	3.2

Leyenda: V.S. = muy fuerte

m. = medio

m.s. = medio fuerte

V.W. = muy débil

La distancia entre planos de retículo espacial y el período de identidad a lo largo de la fibra son prácticamente iguales tanto para el poli-orto-fluorestireno, como el polímero obte-



248116

nido de la mezcla de poliestireno. Esto corresponde a una distribución relativa igual de las moléculas en forma espiral.

5. La intensidad relativa de los distintos reflejos observados en los espectros de ambos polímeros indica, no obstante, diferencias considerables que sólo pueden ser explicadas por la suposición que en el caso del polímero obtenido de las mezclas de isómeros de fluorestireno, existe la posibilidad de acomodar en el retículo espacial del polímero orto-fluorestireno también unidades derivadas de monómeros substituídos por un átomo de flúor en posición para o meta.

10. Como sea que es posible obtener mediante polimerización de mezclas de isómero de fluorestireno polímeros cristalizables útiles que presentan características idénticas como los polímeros que pueden obtenerse de monómeros puros, el coste del producto puede ser reducido considerablemente.

15. En efecto, polímeros cristalinos pueden ser obtenidos de mezclas de monómeros, preparadas por ejemplo, usando como productos intermedios derivados de monofluobenceno, obtenidos por introducción de grupos alkilo, oxialkilo y acetilo en el mismo, y sometiendo entonces estos intermediarios a transformaciones apropiadas.

20. Introduciendo, por ejemplo grupos etilo en fluobenceno y deshidrogenando entonces el producto, se obtendrá una mezcla de isómero que puede consistir principalmente en o-fluorestireno, si bien podrá contener, además otros isómeros.

25. De este modo es posible obtener una mezcla de fluorestireno que puede ser convertida por polimerización en polímeros isotácticos de la manera siguiente:

30. 1) Alkilación de fluobenceno con etileno y subsiguiente separación de una mezcla de monometil-fluobenceno por rectificación;



- 2) deshidrogenación catalítica de los etilfluobencenos para formar fluorestirenos;
- 3) polimerización de la mezcla de fluorestireno bajo las condiciones anteriores.

5. Es interesante notar que no es necesario separar antes de la polimerización los fluorestirenos de los fluo-etilbencenos inalterados. Los fluo-etilbencenos de hecho quedan inalterados durante la polimerización de la mezcla, pudiendo ser cómodamente separados mediante simple filtración de los polímeros que en su mayor parte son cristalinos.

10. Los fluoetilbencenos pueden ser sometidos a la deshidrogenación subsiguiente para producir fluorestirenos, posiblemente después de la eliminación de todo polímero amorfo que puede haber disuelto en los mismos. Así, por reciclizado los etilfluobencenos no cambiados después de la polimerización puede ser evitada la separación en extremo costosa de los fluorestirenos monómeros de los etilfluobencenos.

15. Constituye una ventaja de los polímeros de fluorestirenos que presentan una temperatura de fusión que es más alta que la del poliestireno, sin ser, no obstante, tan alta que la temperatura de fusión del polimetilestireno isotáctico. Esto facilita las operaciones de fabricación, cuando se emplean técnicas conocidas para otros materiales plásticos, en tanto que la operación tenga lugar a la temperatura a la que los polímeros son aún térmicamente estables.

20. Los polifluorestirenos son interesantes también debido a su bajo grado de inflamabilidad comparado con poliestirenos y otros polímeros de hidrocarburo.

25. Los catalizadores que pueden utilizarse en la polimerización de fluorestirenos para formar polímeros lineales de alto



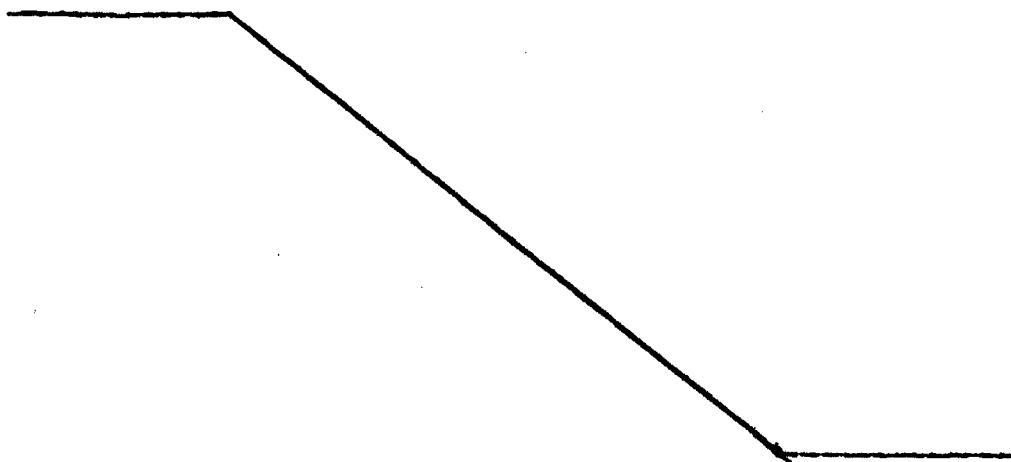
248118 24

peso molecular estructuralmente regulares, son los descritos en la memoria de patente para la polimerización de otros monómeros vinilaromáticos, o sea catalizadores que son obtenidos de compuestos organometálicos de metales que pertenecen a los segundo y tercer grupos del Sistema Periódico, como aluminio y berilio, y de compuestos de metal de los grupos IVa, Va y VIa particularmente cloruros de titanio y vanadio, $TiCl_3$, $TiCl_4$, VCl_4 , o mezclas de los mismos. La polimerización es llevada a cabo, preferentemente, a una temperatura de 30 a $80^{\circ}C$ en un disolvente inerte de hidrocarburo, como benceno.

Los productos de polimerización, usualmente, contienen reducidas cantidades de polímero amorfo que pueden ser disueltas en disolventes como acetona o éter etílico, mientras que el residuo consiste en polímeros insolubles, altamente cristalinos.

Como ya se ha expuesto, constituye una excepción el polímero de m-fluorestireno que es altamente soluble en varios disolventes, y que no es cristalizable, ni siquiera después de un recocido prolongado. No obstante, se debe suponer que también este polímero presenta una estructura lineal y regular.

Los ejemplos siguientes se facilitan para ilustrar la invención.





-9- 248116

EJEMPLO 1.

- 0,5 g de $TiCl_4$, disueltos en 20 cc de benceno son in-
troducidos bajo nitrógeno seco en un frasco de vidrio de 250
cc equipado de un agitador de vidrio y un embudo cuentagotas;
5. el frasco es mantenido en un baño regulado a $70^{\circ}C$ y en una
atmósfera de gas inerte. Durante un intervalo de tiempo de
unos 2 minutos se adiciona a gotas 20 cc de benceno que con-
tiene 0,90 g de trietilaluminio disuelto, introduciendo en
el frasco inmediatamente después 20 g de para-fluorestireno.
10. La reacción es interrumpida después de 24 horas por
adición de metanol en exceso que descompone el catalizador
que está presente y que coagula el polímero que es formado.
El polímero es separado de la solución mediante filtración,
lavado con una cantidad ulterior de metanol y seguidamente
15. liberado de trazas de sales inorgánicas por digestión con me-
tanol y ácido clorhídrico.
- Entonces el polímero es sometido a extracción con
acetona; después de la extracción se recupera de la acetona
1,5 de polímero amorfo de bajo peso molecular por precipita-
ción con metanol.
20. Como residuo se obtiene, después de la extracción de
acetona, 14,1 g de poli-para-fluorestireno cristalino que co-
rresponde a un rendimiento de 70% con respecto al monómetro
introducido. Este polímero es insoluble en metil-etil-ceto-
na, éter y benceno, y soluble en tetrahidronaftalina calien-
te.
25. La viscosidad intrínseca determinada a $100^{\circ}C$ en una
solución de tetrahidronaftalina es de 1,2. El polímero apa-
rece altamente cristalino bajo los rayos X y el período de
identidad encontrado a lo largo del eje de fibra es de 8,3
30.



248116

5. \AA . Las distancias entre planos de retículo espacial correspondientes a los reflejos que aparecen en un espectro de polvo tomadas con un contador Geiger, son $d_{hkl} = 8,9; 6,0, 5,3, 4,9$ y $3,9 \text{\AA}$. El punto de fusión (la completa desaparición de cristalinidad) determinado con un microscopio de polarización está situado entre 275° y 280°C .

E J E M P L O 2.

10. Una solución de 0,90 g de VCl_4 y 0,33 g de TiCl_4 en 20 cc de benceno es introducida en un frasco similar al descrito en el ejemplo 1, operando en una atmósfera de nitrógeno a 40°C ; se adiciona paulatinamente 1,4 g de trietilaluminio disueltos en 10 cc de benceno, y entonces 20 g de orto-fluorestireno, bajo agitación. La reacción es interrumpida al cabo de 24 horas y según el método descrito en el ejemplo 1, se obtiene 6,8 g de polímero que es insoluble en acetona, metil-etil-cetona, éter, naftaleno, n-heptano y benceno, pero puede ser disuelto en tetrahidronaftalina caliente. La viscosidad intrínseca determinada a 100° en una solución de tetrahidronaftalina es de 2.3.

20. Bajo los rayos X el polímero presenta alta cristalinidad a la que corresponden, de acuerdo con las difracciones más intensas, planos de retículo espacial que presentan distancias $d_{hkl} = 11.1; 5,6; 5.0$ y 4.2\AA . El período de identidad a lo largo del eje de fibra es de 6.6\AA ; el punto de fusión entre 270 y 275°C .

E J E M P L O 3.

30. 0.30 g de TiCl_3 en forma de polvo, suspendidos en 10 cc de benceno, 0.22gde trietilaluminio disueltos en 10 cc de benceno, y 20 g de para-fluo-o-metilestireno son introducidos en un frasco similar al descrito en el ejemplo 1, ope-



24
1

248116

rando en una atmósfera de nitrógeno de 40°C. Al cabo de 14 horas de reacción llevada a cabo a 40°C la adición de metanol en exceso coagula el polímero que es formado y entonces es separado el mismo, lavado y extraído como se describe en los ejemplos precedentes.

5.

Se obtiene 0,5 g de polímero amorfo soluble en acetona y 8,2 g de poli-p-fluoro-metilestireno cristalino, cuyo último es insoluble en éter hirviendo, metil-etil-cetona, benceno y n-heptano, y sólo parcialmente soluble después de un tratamiento prolongado en tetrahidronaftalina.

10.

El polímero presenta alta cristalinidad bajo los rayos X; los planes de la difracción mas intensa corresponden a distancias de retículo espacial $d_{hkl} = 9.5; 7.3; 6.3$ y $5,1 \text{ \AA}$. Bajo el microscopio de polarización, utilizando una placa de calefacción, se observa todavía cristalinidad a 360-370°C; el punto de fusión está situado ligeramente encima de esta temperatura.

15.

E J E M P L O 4.

1.0 g de VCl_4 y 0,33 g de $TiCl_4$, disueltos en 3 cc de benceno son introducidos en un frasco similar al que está descrito en el ejemplo 1, operando en una atmósfera de nitrógeno, y mantenidos a una temperatura de 70°C por inmersión en un baño termoestático. A esta solución que es agitada se adiciona paulatinamente a gotas 1,42 g de $Al(C_2H_5)_3$ disueltos en 20 cc de benceno. Después de la preparación del catalizador se introduce en el recipiente reaccional 18 g de m-fluorestireno y entonces la polimerización es mantenida en progreso firmemente a 70°C durante 7 horas.

20.

25.

Entonces se interrumpe la reacción mediante adición de metanol en exceso que descompone el catalizador que está

30.



248116

- presente y coagula el polímero formado. Después de los procesos normales de purificación y secado, se obtiene 17,2 g de poli-m-fluorestireno. El polímero es parcialmente (55%) soluble en éter etílico y completamente soluble en acetona, metil-etil-cetona, benceno, tolueno y tetrahidronaftalina.
5. La viscosidad intrínseca determinada a 30°C en tolueno en el polímero total es de 2.7.

- Incluso después de un recocido prolongado a temperaturas dentro del orden de 100 y 150°C el polímero queda amorfo a los rayos X.
- 10.

EJEMPLO 5.

- Una solución de 1,0 g de VCl_4 y 0,33 g de $TiCl_4$ en 10 cc de mezcla de fluo-etilbencen-isómeros (consistentes en 66% de orto-isómero, 19% de para-isómero y 15% de meta-isómero) es introducida bajo nitrógeno en un frasco de vidrio de 250 cc; el equipo está provisto de un agitador de vidrio y un embudo cuentagotas graduado para la medición e introducción de los reactivos y es mantenido en una atmósfera de gas inerte y sumergido en un baño termoestático, ajustado a 40°C.
- 15.

- A la solución anterior son adicionados bajo agitación 1.43 g de $Al(C_2H_5)_3$ disueltos en 60 cc del producto obtenido por deshidrogenación (llevada a cabo a 500-550°C en un catalizador basado en Fe_2O_3 en presencia de vapor) de una mezcla de isómero de fluo-etilbenceno, cuya composición es similar a la antes mencionada. El producto deshidrogenado es destilado para la finalidad de separar reducidas cantidades de compuestos volátiles y de humedad, así como también de pequeñas cantidades de productos con un punto de ebullición más alto.
- 20.
- 25.

30. El producto de deshidrogenación así purificado presen



-13- 248116

ta una cifra de yodo de 63, correspondiente a un contenido de 30% en peso de isómeros de fluoestireno, un orden de destilación de entre 120-141°C a 755 mm y un índice de refracción $[\bar{n}]_D^{15} = 1.4982$.

5. La polimerización es conducida durante 14 horas a 40°C; entonces se interrumpe la reacción por adición de metanol en exceso.

10. 9.20 g de polímero sólido son separados, correspondientes a una conversión de aproximadamente 50% del monómero introducido inicialmente; 58 g de una mezcla consistente en isómeros de fluo-etilbenceno y fluoestireno son recuperados del líquido residual después de la eliminación del metanol en exceso por lavado con agua y destilación.

15. El polímero así producido, entonces es sometido a extracción con acetona; consiste en una fracción más reducida soluble en acetona que es amorfa bajo los rayos X, incluso después de un recocido prolongado a temperaturas del orden entre 100 y 200°C. La viscosidad intrínseca en tolueno de esta fracción de polímero es de 1,3 a 30°C. La fracción principal que es insoluble en acetona, no puede ser disuelta en metil-etil-cetona tampoco; se hincha en benceno y es soluble en tetrahidronaftalina caliente. La viscosidad intrínseca en tetrahidronaftalina a 100°C es de 2.94.

20. Esta última fracción aparece particularmente cristalina bajo los rayos X; la cristalinidad aumenta después de recocido durante 1 1/2 horas a 200°C. La temperatura a la que tiene lugar la completa desaparición de cristalinidad bajo el microscopio de polarización es de unos 260°C.

25. Mediante examen a los rayos X del polímero, se encuentra un período de identidad a lo largo del eje de fibra de

30.

248116



$6,5 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Las distancias entre planos de retículo espacial correspondientes a los reflejos que aparecen en un espectro tomadas con la ayuda de un contador Geiger son $d_{hkl} = 11,1; 5,6; 5,0; 4,2 \text{ y } 3,7 \text{ \AA}$.

5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de 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,
10. por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= 15 =



- 15 -

248116

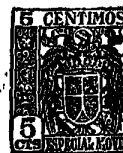
N O T A

248116

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana, núm. 4.501, depositada el 25 de marzo de 1.958:

1. Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 233 815, por "Procedimiento para la preparación de polímeros de elevado peso molecular y lineales", caracterizadas por el hecho de polimerizar por lo menos un compuesto aromático vinílico que contiene en el núcleo uno o varios átomos de flúor en presencia de un catalizador obtenido, haciendo reaccionar un
5. compuesto de un metal del grupo IVa, Va o VIa del Sistema Periódico con un compuesto organometálico de un metal del grupo II o III de dicho Sistema.
10. 2. Mejoras según la reivindicación 1, en que el compuesto de un metal del grupo IVa, Va o VIa es un haluro de vanadio o de titanio, particularmente el tricloruro o tetracloruro de titanio, o tetracloruro de vanadio, o mezclas de los mismos.
15. 3. Mejoras según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el compuesto organometálico es un alkilo de aluminio o de berilio.
20. 4. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que la polimerización es llevada a cabo a una temperatura de 30 a 80° C.
25. 5. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que la polimerización es llevada a cabo en presencia

248116



de un disolvente de hidrocarburo inerte.

6. Mejoras según la reivindicación 1, en que el disolvente es benceno.

7. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que se polimeriza o-fluorestireno, p-fluorestireno, m-fluorestireno o p-fluo-o-metilestireno.

8. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que se polimeriza una mezcla de fluorestirenos y fluo-
-etilbencenos, cuya mezcla es obtenida mediante deshidrogenación parcial de fluo-etilbencenos.

9. Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 233 815, por "Procedimiento para la preparación de polímeros de elevado peso molecular y lineales".

Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de marzo de 1.959.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica y DON KARL ZIEGLER.

p. a.

JANIS ISENA WIALA

P. R.