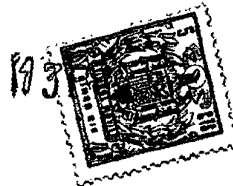


PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 32293/S-468.

296398



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de polimerización".

Solicitante: MONSANTO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América.

Esta invención se relaciona con la polimerización de monómeros de tipo estireno y mas particularmente con el uso de un nuevo catalizador en la polimerización de tales monómeros.

5. Es sabido que los monómeros de tipo estireno

13 FEB



296398

- pueden polimerizarse térmica o catalíticamente para preparar polímeros dotados de pesos moleculares y contenidos de monómeros residuales que varían con ciertos parámetros de la reacción, por ejemplo la concentración de catalizador, al tiempo y temperatura de la reacción, etc. Es sabido también que el producto tiene normalmente un contenido de monómero residual indeseablemente elevado cuando los parámetros de un procedimiento de polimerización de masa se controlan de manera que se prepare un polistireno de grado moldeable, es decir un polistireno que tenga un peso molecular medio Staudinger del orden de 40.000 a 100.000 aproximadamente.
- Como se muestra en la patente estadounidense nº 2.675.362, el polistireno de grado moldeable provisto de un contenido de monómero residual tan bajo como del 0,35 al 0,5% puede obtenerse mediante una técnica de polimerización de masa cuando se emplea un ácido alcanico que contenga de 12 a 20 átomos de carbono como catalizador de polimerización, en lugar o además de un catalizador peroxilo convencional. Aunque este procedimiento representa una mejora sobre los procedimientos de polimerización de masa que utilizan solamente catalizadores peroxilos convencionales, presenta ciertas desventajas, concretamente (1) el uso de los catalizadores de ácido alcanico conduce a la decoloración del producto y (2) independientemente de las concentraciones con que se empleen los ácidos alcanicos y cualesquiera cocatalizadores peroxilos convencionales, el procedimiento no permite la formación de productos que posean contenidos de monómero resi-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



296398

- dual inferior al 0,35-0,5%. Sería evidentemente deseable encontrar un catalizador que, como los ácidos alcanóicos, causase una reducción en el contenido normal de monómero residual de un polistireno de grado moldeable preparado mediante una técnica de polimerización de masa, pero que, a diferencia de los ácidos alcanóicos, permitiese reducciones mayores aún en el contenido de monómero residual a obtener y no condujese a la decoloración del producto.
- 5.
10. Un objeto de la invención es el de proporcionar un nuevo procedimiento de polimerización de monómeros de tipo estireno.
- Otro objeto es la provisión de un procedimiento de polimerización de tipo estireno en presencia de un nuevo catalizador.
15. Otro objeto es la provisión de un procedimiento de polimerización de masa de monómeros de tipo estireno a polímeros moldeables que contengan una cantidad mínima de monómero residual.
20. Estos y otros objetos se consiguen polimerizando un material polimerizable que incluya un hidrocarburo aromático monovinilo y/o un hidrocarburo aromático monovinilo ar-halogenado en presencia de un catalizador que incluya t-butilperoxitrimetilsilano, discretionalmente en conjunción con un catalizador peroxilo convencional que tenga una media vida de 10 a 15.000 horas aproximadamente, en benceno a 100°C. La polimerización se realiza a 180-220°C durante la etapa final de la reacción y, cuando se desea un polímero moldeable y polimerizado de una masa, con un contenido mínimo de monómero residual, se conduce la po-
- 25.
- 30.



296398

limerización en un ciclo tiempo-temperatura específico, tal como mas adelante se define.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la invención y no pretenden ser una limitación

5. de la misma. En las reacciones descritas en estos ejemplos, (1) las cantidades mencionadas lo son en peso salvo indicación en contrario, (2) los monómeros aromáticos monovinilos empleados como materiales iniciales son monómeros comercialmente suministrados que
10. contienen del 0,001 al 0,0015% de catecol t-butílico y cantidades variables de las impurezas normalmente presentes en los monómeros de tipo estireno comercialmente suministrados, y (3) se polimerizan partes alícuotas de la misma muestra monómera en cualquier serie de reacciones propuestas para una directa comparación de los resultados.
- 15.

EJEMPLO I
(Control)

20. Disuélvase 0,04 parte de peróxido di-t-butílico en 100 partes de estireno. Púrguese el recipiente de reacción con nitrógeno y caliéntese a 90°C durante 20 horas para convertir aproximadamente un 30% del estireno a polímero. Elévese luego gradualmente la temperatura de reacción a 190°C durante un periodo de 4,75 horas y manténgase la temperatura a 190°C durante 4 horas más. El producto tiene un peso molecular medio Staudinger del orden de 40.000 a 80.000
25. y un contenido de monómero residual del 1,13%.

EJEMPLO II

30. Preparéense 2 productos repitiendo el ejemplo I, con la excepción de emplear, respectivamente, 0,04 y 0,08 partes de t-butilperoxitrimetilsilano en lugar de la 0,04 parte de peróxido di-t-butílico. Los productos tienen pesos moleculares medios Staudinger del

13 FFB



296398

orden de 40.000 a 80.000 y respectivos contenidos de monómero residual del 0,53 y 0,11%.

EJEMPLO III

Prepárense 4 productos repitiendo el ejemplo I, con la excepción de disolver también, respectivamente, 0,001; 0,005; 0,01 y 0,02 partes de t-butilperoxitrimetilsilano en el monómero. Los productos tienen pesos moleculares medios Staudinger del orden de 40.000 a 80.000 y contenidos respectivos de monómero residual del 0,69; 0,42; 0,09 y 0,03%.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Como se demuestra en los anteriores ejemplos, el uso de t-butilperoxitrimetilsilano solo o en combinación con un catalizador peroxilo convencional en un procedimiento de polimerización utilizando una temperatura final del orden de 180 a 220°C, permite la formación de polímeros moldeables dotados de inferiores contenidos de monómero residual con relación a los polímeros moldeables preparados en presencia de un catalizador peroxilo convencional, sin requerir la presencia de un ácido alcanico decolorante. Se observan resultados similares cuando se repiten los ejemplos 1 a 3, salvo que: (1) el ciclo tiempo-temperatura empleado para la reacción es (a) de 24 horas a 90°C, seguido de 3,5 horas a 90-185°C, seguido de 1 hora a 185°C, (b) 24 horas a 90°C, seguido de 6,25 horas a 90-185°C, seguido de 1,5 horas a 185°C, o (c) 12 horas a 110-90°C, seguido de 4,5 horas a 90-190°C, seguido de 3 horas a 190°C, o (2) las 100 partes de estireno se sustituyen con 100 partes de p-cloroestireno, 100 partes de una mezcla de o-, m- y p-metilestirenos, una mezcla de 85 partes de estireno y 15 partes de acrilonitrilo, una mezcla de 80 partes de estireno y



296398

20 partes de metacrilato metílico, una mezcla de 75 partes de estireno y 25 partes de alfa-metilestireno, o una solución de 10 partes de un copolímero de butadieno-estireno elástico (75:25) en 100 partes de estireno.

5. En el procedimiento de la invención, se polimeriza un material polimerizable que incluya un hidrocarburo aromático monovinilo y/o un hidrocarburo aromático monovinilo ar-halogenado, en presencia de una cantidad catalítica de t-butilperoxitrimetilsilano, discrecionalmente en conjunción
10. con un catalizador peroxilo convencional que tenga una media vida de 10 a 15.000 horas aproximadamente en benceno a 100°C.
15. Como quiera que, aunque el catalizador sea de particular utilidad en la preparación de polímeros moldeables mediante un procedimiento de masa, puede también usarse en la preparación de polímeros que tengan pesos moleculares superiores o inferiores a los de los polímeros moldeables, la
20. concentración de t-butilperoxitrimetilsilano en la mezcla de reacción varía con el particular producto deseado. Ordinariamente, la mezcla de reacción contiene aproximadamente del 0,001 al 0,1% del silano, basado en el peso de material polimerizable.
25. Las concentraciones inferiores de silano, por ejemplo del 0,001 al 0,02% aproximadamente, se emplean generalmente cuando se utiliza un cocatalizador; las concentraciones superiores de silano, por ejemplo del 0,04 al 0,1% aproximadamente, se emplean
30. ordinariamente cuando no se utiliza ningún cocata-



296398

lizador.

El componenete discrecional del catalizador puede ser cualquier compuesto peroxilo soluble en monómero que tenga una media vida de 10, a 15.000 horas en benceno a 100°C. Los compuestos peroxilos utilizables incluyen, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, diperftalato di-t-butílico, peracetato t-butílico, perbenzoato t-butílico, peróxido de di-cumilo, peróxido di-t-butílico, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)exano; 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)exina-3; hidroperóxido t-butílico; hidroperóxido cuménico; hidroperóxido de p-metano; hidroperóxido de ciclopentano; hidroperóxido de diisopropilbenceno; hidroperóxido de p-t-butilcumeno; hidroperóxido de pinano; 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilexano, etc., y mezclas de ellos.

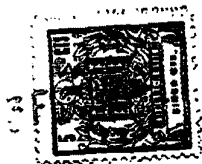
La mezcla de reacción puede contener hasta un 0,1% del compuesto peroxilo, basado en el peso de material polimerizable. Este componente discrecional puede resultar deseable cuando ha de realizarse una cantidad sustancial de polimerización a temperaturas a las que tales compuestos peroxilos son eficaces, por ejemplo cuando el procedimiento utiliza el ciclo de tiempo temperatura que mas adelante se define como el ciclo a emplear en un procedimiento de masa, cuando el producto ha de ser un polímero moldeable que contenga una cantidad mínima de monómero residual. Cuando se incluye como componente catalizador, el compuesto peroxilo se emplea ordinariamente en concentraciones del 0,01 al 0,1% y preferiblemente del 0,01 al 0,05%.



296398

- El catalizador de la invención se emplea en la polimerización de materiales polimerizables que incluyen un hidrocarburo aromático monovinilo y/o un hidrocarburo aromático monovinilo ar-halogenado, por ejemplo estireno; naftaleno vinílico; ar-alquilestirenos, tales como o-, m- y p-metilestirenos, ar-etilestirenos, etc.; ar-haloestirenos, tales como o-clo-roestireno, p-bromoestireno, 2-cloro-4-metilestireno, etc.; y mezclas de ellos. El monómero aromático monovinilo puede constituir el único componente del material polimerizable o puede estar en mezcla con cantidades menores de uno ó mas monómeros copolimerizables, tales como acrilonitrilo; metacrilonitrilo; un metacrilato alquílico, por ejemplo los metacrilatos metílico-etílico, propílico y butílico; los correspondientes acrilatos alquílicos; alfa-alquilestirenos, por ejemplo alfa-metilestireno, alfa-estilestireno, alfa-metil-p-metilestireno, etc.

- Cuando se desee, el material polimerizable puede tener un polímero 1,3-dieno conjugado elástico (por ejemplo, caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de butadieno y/o isopreno con menores cantidades de comonómeros tales como estireno, acrilonitrilo, metacrilato metílico, etc.) disuelto en él, ordinariamente en concentraciones del 1 al 25%, basado en el peso de material polimerizable. Asimismo, la mezcla de reacción puede contener otros ingredientes discretionales, por ejemplo plastificadores, estabilizadores, lubricantes tales como aceites minerales, ácidos grasos, ésteres de



296398

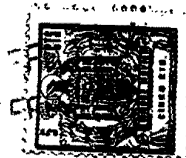
ácidos grasos, y otros aditivos lubricantes convencionales, etc.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo a 180-220°C y preferiblemente a 180-200°C, durante la etapa final de la reacción. Antes de esta

5. etapa final, la reacción puede conducirse bajo cualesquiera condiciones adecuadas a la técnica empleada (por ejemplo una técnica de masa, suspensión, por cargas o continua) y al tipo de producto deseado. Así, el procedimiento puede conducirse a 180-220°C a todo
10. lo largo de la reacción, cuando se desee un producto de peso molecular comparativamente bajo, en tanto que se mantendrán temperaturas inferiores, por ejemplo de 90°C, durante el tiempo que resulte práctico cuando se desee un producto de superior peso molecular. Naturalmente, se conocen ya bien en el arte métodos para variar las condiciones de polimerización a fin de obtener un tipo particular de producto. Como fácilmente se comprenderá, el tiempo en que la temperatura de reacción debe elevarse a la temperatura final variará
15. con las condiciones que hayan sido empleadas durante las primeras etapas de la reacción, puesto que algunas de estas condiciones conducen normalmente a superiores grados de conversión que otras. Ordinariamente, la temperatura final o de acabado de 180-220°C se utilizará por lo menos durante la etapa de la reacción
20. posterior a la conversión del 98% de monómero a polímero.

Una preferida versión de la invención es el uso de t-butilperoxitrimetilsilano, solo o conjuntamente con un catalizador peroxilo convencional, en la

30. polimerización de masa de monómeros de tipo estireno a

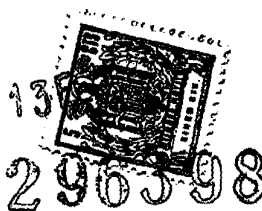


296398

polímeros moldeables que tengan un contenido mínimo de monómero residual. A fin de que el producto de este procedimiento de masa presente las deseadas propiedades, deberá emplearse un ciclo de tiempo-temperatura bastante específico. En la primera etapa de la

5. reacción, la polimerización se conduce a 75-125°C durante 6 a 24 horas aproximadamente, hasta que se ha convertido del 15 al 45% del monómero a polímero; en la segunda etapa, la temperatura de reacción se eleva gradualmente desde 75-95 a 180-200°C durante un periodo de unas 3 a 7 horas; en la etapa final, la temperatura de reacción se mantiene a 180-200°C durante 0,5-5 horas aproximadamente.

15. La manera de manipular la temperatura de reacción durante la primera etapa de la misma, a fin de que sea del orden de 75 a 95°C durante el comienzo de la segunda etapa de la reacción, no es crítica; por ejemplo, una temperatura inicial de 100 a 125°C aproximadamente, puede descenderse gradualmente a 75-95°C durante la primera etapa de la reacción o bien mantenerse la temperatura a 75-95°C durante toda la primera etapa de la reacción, etc. De acuerdo con una versión particularmente preferida de la invención, se calienta inicialmente la mezcla de reacción a 105-115°C y se mantiene a una temperatura gradualmente descendida hasta
20. unos 90°C, hasta que se obtiene del 25 al 45% aproximadamente de conversión a polímero, después de lo cual se eleva gradualmente la temperatura a 180-200°C durante un periodo de unas 3 a 7 horas y luego se mantiene
25. en este último valor durante 2 a 5 horas aproximadamente
- 30.



para completar la reacción. También se obtiene resultados especialmente buenos calentando inicialmente la mezcla de reacción a 90°C hasta una conversión del 25 al 35% aproximadamente, calentando luego a una temperatura gradualmente elevada hasta 180-200°C durante un periodo de unas 4 a 5 horas y calentando finalmente a 180-200°C durante 2 a 4 horas.

5.

Aunque también generalmente útil como nuevo método catalítico de polimerización de monómeros de tipo estireno, la presente invención es particularmente ventajosa en el sentido de que permite la formación, mediante un procedimiento de masa, de materiales de tipo polistireno moldeables que tengan contenidos de monómero residual tan bajos o incluso inferiores a los contenidos de monómero residual de polímeros comparables obtenidos mediante el uso de catalizadores de ácidos alcanóicos. Los productos tienen mejor color que los polímeros preparados en presencia de ácidos alcanóicos, y el reducido contenido de monómero residual mejora sus propiedades físicas y moldeables.

10.

15.

20.

Es evidente la posibilidad de efectuar muchas variaciones en los productos y procedimientos anteriormente expuestos sin apartarse del espíritu y ámbito de la invención.

NOTA

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizar en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

30.



296398

corresponde a una solicitud de patente presentada en Estados Unidos con fecha y número siguientes: 18 de febrero de 1.963, Serie nº 259.386, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España. "Procedimiento de polimerización"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento de polimerización caracterizado por comprender la disolución de una cantidad catalítica de t-butilperoxitrimetilsilano en un material polimerizable que comprende un monómero aromático monovinilo del grupo consistente en un hidrocarburo aromático monovinilo, un hidrocarburo aromático monovinilo ar-halogenado y mezclas de ellos, y calentamiento para polimerizar el material polimerizable, conduciéndose dicho procedimiento a 180-220°C durante la etapa final de la reacción.
10. 2.- Procedimiento de polimerización de masa, caracterizado por comprender (1) la disolución de una cantidad catalítica de t-butilperoxitrimetilsilano en un material polimerizable que comprende un monómero aromático monovinilo del grupo consistente en un hidrocarburo aromático monovinilo, un hidrocarburo aromático ar-halogenado monovinilo, y mezclas de ellos, (2) el calentamiento del material polimerizable a 75-125°C hasta que se obtenga una conversión del 15 al 45% a polímero, regulándose la temperatura de tal manera que sea del orden de 75 a 95°C
15. cuando se obtiene esta conversión; (3) la elevación
- 20.
- 25.
- 30.

296393

gradual de la temperatura de reacción a 180-200°C durante un período de unas 3 a 7 horas; y (4) el mantenimiento de la temperatura de reacción a 180-200°C durante 0,5 a 5 horas aproximadamente.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material polimerizable es estireno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material polimerizable es una mezcla de estireno y alfa-metilestireno.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material polimerizable es una mezcla de estireno y acrilonitrilo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material polimerizable es una mezcla de estireno y metacrilato metílico.

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material polimerizable contiene un polímero 1,3-dieno elástico conjugado disuelto.

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se disuelve aproximadamente de 0,001 a 0,1 parte en peso de t-butilperoxitrimetilsilano en 100 partes en peso del material polimerizable.

25. 9.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se disuelven aproximadamente de 0,001 a 0,02 partes en peso de t-butilperoxitrimetilsilano y aproximadamente de 0,01 a 0,1 parte en peso de un compuesto peroxi que tiene una media vida de 10 a 15.000 horas en benceno a 100°C, en 100 partes en peso del material polimerizable.

30. 10.- Procedimiento de polimerización de masa

296398
296398

- caracterizado por comprender (1) la disolución de 0,001 a 0,1 parte aproximadamente en peso de t-butilperoxitrimetilsilano y de 0 a 0,1 parte en peso de peróxido di-t-butílico en 100 partes en peso de estireno;
5. (2) el calentamiento del monómero a 105-115°C y ulterior descenso gradual de la temperatura a 90°C aproximadamente para obtener una conversión del 25 al 45% a polímero; (3) la gradual elevación de la temperatura a 180-200°C durante un período de unas 3 a 7 horas; y (4) el mantenimiento de la temperatura de reacción a 180-200°C durante 2 a 5 horas.
- 10.

11.- Procedimiento de polimerización tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 FEB. 1964

MONSANTO CHEMICAL COMPANY

J. GONZÁLEZ Y MODEI
E.E.

