



10

23750

C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de registro de una Patente de Invención por veinte años, en España, por "PROCEDIMIENTO PARA IMPEDIR EL DESARROLLO DE COLOR EN EL ESTIRENO", a favor de "TORAY INDUSTRIES INC.", entidad de nacionalidad japonesa, domiciliada en 2, Nihonbashi Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokio (Japón).

- - -

5. La presente invención tiene por objeto un procedimiento para impedir la coloración del estireno y, más específicamente, para impedir la coloración del estireno que se produce durante su almacenamiento, transporte o polimerización.

10. En los últimos años, la demanda de estireno de alta calidad se ha incrementado a causa de su amplio uso como materia prima para diversos polímeros que incluyen la resina ABS. La formación de color en el estireno influye en gran manera en la calidad del polímero y, por consiguiente, constituye un vehemente deseo el poder eliminar completamente del estireno las impurezas que provocan tal formación de color.



Se conocen varios procedimientos para la preparación de estireno. Por ejemplo, un procedimiento implica el calentamiento de etil-benceno o de una mezcla de etil-benceno y xileno o similar, en presencia de un catalizador de deshidrogenación. Otro implica la extracción por destilación de la gasolina de cracking térmico producida secundariamente en las plantas de fabricación de propileno o etileno. Todos los procedimientos conocidos van acompañados de la etapa de destilación de estireno crudo para la separación de estireno.

5.

10.

Sin embargo, el estireno así preparado es propenso a desarrollar, en el curso del almacenamiento, -- transporte o polimerización y por la influencia del oxígeno del aire, un color verde amarillento, ambar o amarillo. Tal formación de color se hace marcada cuando un inhibidor de polimerización, tal como catecol de p-terc-butilo, está presente en el estireno.

15.

Aunque se conocen varios procedimientos eficaces para decolorar estireno, no se ha descubierto ningún procedimiento efectivo para impedir su coloración. Los procedimientos más populares para eliminar las impurezas coloreadas son la destilación en matraz o la filtración a través de un adsorbente adecuado, tal como -- alúmina activada. Recientemente, se han propuesto algunas mejoras para ayudar a la decoloración de estireno. Un ejemplo de tales mejoras es la disolución de cantidades menores de compuestos de hidracinas en estireno, según se propone en la Patente norteamericana nº 3.541.173. Otro consiste en la exposición de estireno a luz artificial con longitudes de onda del orden de 3.000 a 7.000 Å, según se propone en la Publicación de Patente Japone

20.

25.

30.



sa (Kokai) nº 22.426/1973.

Estos procedimientos para obtener estireno in coloro resultan desventajosos o inconvenientes en los siguientes aspectos. En primer lugar, tales procedimientos son sólo utilizables después de que el estireno desarrolla color y, por tanto, no son empleados por los productores de estireno antes del transporte o envío, sino que son más bien empleados por los compradores o usuarios cuando la ocasión lo requiere. En segundo lugar, el estireno, aún después de la decoloración, puede desarrollar color nuevamente durante su almacenamiento, en cuyo caso es necesario repetir el procedimiento de decoloración.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para impedir o reducir al mínimo la no deseable coloración del estireno, que habitualmente se produce durante su almacenamiento, transporte o polimerización.

Otros objetivos y ventajas se pondrán de manifiesto en la descripción que a continuación se hace de la invención.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para impedir o reducir al mínimo la coloración en el estireno, que comprende la puesta en contacto del mismo con agua durante o después de la destilación del estireno, en la que se obtiene estireno como destilado, y antes de que el estireno desarrolle color.

El tipo de estireno a tratar por el procedimiento de la invención no es decisivo. Se puede tratar cualquier tipo de estireno, con independencia del proce



dimiento por el que haya sido preparado. Por ejemplo, - se puede utilizar tanto el estireno preparado por deshidrogenación de etil-benceno como el preparado por destilación de gasolina de cracking térmico.

5. El contacto del estireno con agua debe ser -- llevado a cabo simultáneamente con o después de la destilación de estireno, pero antes de que éste desarrolle color. Incluso si un estireno crudo es puesto en contacto con agua antes de la destilación, no se obtiene el --
10. beneficio de la invención. De igual forma, una vez que el estireno desarrolla color durante el almacenamiento, tal color no desaparecerá ni aún cuando el estireno sea puesto en contacto con agua. Preferentemente, el estireno es puesto en contacto con agua simultáneamente con o
15. inmediatamente después de la destilación.

La manera en que el estireno es puesto en contacto con agua no es decisiva. Sin embargo, es preferible emplear un procedimiento por el que se obtenga el -- máximo contacto.

20. En un procedimiento convencional de destilación continua el estireno es separado como destilado -- desde la parte superior de la última columna de destilación y las impurezas con altos puntos de ebullición son extraídas como fondo.

25. En un ejemplo preferente de realización de la invención se puede suministrar agua o vapor al estireno en el receptor del destilado, mientras se le somete a -- agitación. O se puede incorporar agua al estireno entre el receptor del destilado y un tanque de almacenamiento.
30. Por ejemplo, el estireno y el agua pueden ser conducidos a través de mezcladores de línea o flujo, tales como



un mezclador de chorro y un mezclador inyector, o a través de un contactor de disco giratorio.

5. En otro ejemplo preferente de realización, el estireno puede ser puesto en contacto con agua o vapor en la última columna de destilación. Se puede introducir continuamente vapor en la columna de destilación a través de una entrada prevista a una especial altura.

10. No es necesario purificar el agua empleada en el procedimiento objeto de la presente invención por cualquier método especial. Se puede utilizar el agua de tratamiento usado en diversas fábricas y el agua para beber. Sin embargo, el agua utilizada no debe contener impurezas perjudiciales para el estireno.

15. La cantidad de agua utilizada varía de acuerdo con la particular manera en que se ponga en contacto con el estireno. Por ejemplo, la cantidad de agua varía generalmente dentro del orden de 1 a 100%, preferentemente de 5 a 30%, por volumen, para el procedimiento de mezcla, y dentro del orden de 20 a 200%, por volumen, para el procedimiento en que se introduce vapor en la columna de destilación, sobre la base, en ambos casos, del volumen de estireno.

25. El periodo de tiempo durante el que el estireno permanece en contacto con el agua varía según la particular manera de mezclarlos y otras condiciones, y es habitualmente de más de un minuto. La temperatura y la presión tampoco están específicamente limitadas. Se emplean habitualmente temperaturas de 0° a 100°C, resultando adecuada la temperatura ambiente.

30. Un inhibidor de polimerización, tal como catecol de p-terc-butilo, se puede añadir convenientemen-



te al estireno, antes o durante el contacto con agua, o a la mezcla de estireno y agua, después del contacto con agua. Se pueden añadir también otros aditivos, dependientes del efecto que se desee. Aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, agentes que faciliten la eliminación del color -tales como hidracinas-, agentes que ayuden al contacto -tales como alcoholes- y sustancias alcalinas.

5. Después del tratamiento de contacto con agua, el estireno puede ser, bien directamente, bien después de separarlo del agua, sometido a almacenamiento, embarque o polimerización. No es necesario ningún procedimiento especial para evitar que el estireno esté en contacto con oxígeno durante su almacenamiento y transporte.

10. El procedimiento objeto de la invención, destinado a impedir la no deseable formación de color en el estireno, va acompañada de las siguientes ventajas: En primer lugar, resulta muy conveniente y no costoso, e implica una escasa o nula pérdida en la cantidad de estireno; en segundo lugar, permite impedir el coloreado aún en el caso de que haya oxígeno presente en el estireno; y, en tercer lugar, no necesita de complicados y costosos procedimientos tales como el cierre her mético del vaso de almacenamiento con nitrógeno.

15. La invención se ilustra a continuación por medio de algunos ejemplos, aunque no debe considerarse la limitada en modo alguno por ellos. En tales ejemplos, la coloración se expresa como unidades APHA (American Public Health Association), tal como se determinan por el Japanese Industrial Standard K-6727-1963.

20. La invención se ilustra a continuación por medio de algunos ejemplos, aunque no debe considerarse la limitada en modo alguno por ellos. En tales ejemplos, la coloración se expresa como unidades APHA (American Public Health Association), tal como se determinan por el Japanese Industrial Standard K-6727-1963.

25. La invención se ilustra a continuación por medio de algunos ejemplos, aunque no debe considerarse la limitada en modo alguno por ellos. En tales ejemplos, la coloración se expresa como unidades APHA (American Public Health Association), tal como se determinan por el Japanese Industrial Standard K-6727-1963.

30. La invención se ilustra a continuación por medio de algunos ejemplos, aunque no debe considerarse la limitada en modo alguno por ellos. En tales ejemplos, la coloración se expresa como unidades APHA (American Public Health Association), tal como se determinan por el Japanese Industrial Standard K-6727-1963.



Ejemplo 1.

5. Un matraz de tres cuellos y fondo redondo, - de 300 ml. de volúmen, fué cargado con 160 ml. de estireno de procedencia comercial y 0,16 g. de catecol de p-terc-butilo. Se llevó a cabo la destilación bajo las siguientes condiciones: --
- |                                    |                                                                  |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Tipo de columna de fraccionamiento | Espiral Widmer                                                   |
| Presión                            | 130 mmHg.                                                        |
| Atmósfera de destilación           | Se introdujo aire a través de un capilar en el fondo del matraz. |
| Relación de volúmen en destilación | 50 ml./hora                                                      |
| Destilados                         | Destilado inicial 10 ml.                                         |
|                                    | Destilado principal 120 ml.                                      |
| 15.                                | Resíduo 30 ml.                                                   |
20. Se insufló aire en el destilado principal a razón de aproximadamente 25 ml./min durante un periodo de una hora mientras el destilado era enérgicamente -- agitado. Se añadió 1.2 ml. de una solución de catecol de p-terc-butilo de 0.5% por peso en estireno. A continuación, la misma cantidad de agua para beber se añadió al líquido anterior, siguiendo una enérgica agitación durante 5 minutos. Después del asentamiento, se -- separó el agua mediante un embudo de separación. Se co
25. locó el estireno en un tubo de comparación de color y se probó el grado de coloración. El tubo fué mantenido en un lugar oscuro a temperatura ambiente, repitiéndose la prueba con regulares intervalos de tiempo. Después de 24 horas, no se observó ningún incremento ap
30. re ciable en el grado de coloración (APHA).



Tiempo transcurrido en horas	1	24
APHA	Por debajo de 5.	Por debajo de 5.

5. Se repitió el procedimiento anterior efectuando la adición de catecol de p-terc-butilo después de la mezcla con agua, en vez de antes, y manteniendo esencialmente iguales todas las demás condiciones. Los resultados fueron similares a los que se han expuesto más arriba.
10. Según puede apreciarse a través de tales resultados, se puede impedir la coloración del estireno aún cuando éste sea mantenido en rigurosas condiciones, es decir, en estado de saturación con aire.
- Ejemplo 2.
15. Gasolina de cracking térmico, secundariamente producida en una planta de fabricación de etileno y propileno, fué destilada a presiones normal y reducida para obtener una fracción predominantemente compuesta de estireno. Esta fracción fué purificada, por un procedimiento que utiliza la destilación extractiva, en la que se utiliza un disolvente polar orgánico, para obtener un estireno crudo con la siguiente composición:
- 20.
- |                  |                  |
|------------------|------------------|
| Meta-xileno      | 0.018% por peso  |
| Orto-xileno      | 0.287% por peso  |
| Estireno         | 99.665% por peso |
| Isopropilbenceno | 0.019% por peso  |
| Otras impurezas  | 0.011% por peso. |
- 25.
30. El estireno crudo tenía APHA de 100. 31.7 Kg. del estireno crudo fueron sometidos a destilación intermitente, a una presión de 30 mmHg, después de incorporar al mismo 32 g. de catecol de p-terc-butilo. La -



columna de destilación utilizada era una torre empaquetada, hecha de cristal y empaquetada con anillos Raschig, que tenía un número teórico de placas de aproximadamente 10. Después de efectuar un reflujo total durante 20 minutos, se obtuvo un litro de destilado inicial y, después, destilado principal a relaciones de reflujo de 2 y 1, respectivamente. Los destilados así obtenidos fueron elaborados en las formas que se ilustran en la siguiente Tabla I.

Tabla I

Muestra de destilado Nº	Fracción de destilado (% integrado)	Forma de elaboración *1
1 Destilado inicial	0- 950 gr (3.04%)	A
2 1º destilado principal	950 - 1429 gr (4.57%)	B
3 2º destilado principal	1429 - 14229 gr (45.55%)	A
4 3º destilado principal	14229 - 14743 gr (47.20%)	B
5 4º destilado principal	14743 - 27393 gr (87.69%)	A'
6 5º destilado principal	27393 - 27913 gr (89.36%)	B
7 6º destilado principal	27913 - 28613 gr (91.60%)	A'
Resíduo	2625 gr	
Pérdida	480 gr	

\*1 Forma de elaboración.

A (Control): El destilado fué almacenado en una lata de 1 l o 18 l de volumen, sin tratamiento de contacto con agua.



B (Invención): La mitad de la cantidad, basada en el peso del destilado, de agua se añadió al destilado, sometiéndose a enérgica agitación durante 5 minutos en un embudo de separación. Después del asentamiento y de la separación del agua, el destilado fué almacenado en una lata de 1ℓ de volúmen.

A' (Control): Los dos destilados núms. 5 y 7 fueron combinados y almacenados en una lata de 18ℓ de volúmen, sin tratamiento de contacto con agua.

Antes de mezclarlo con agua o de cargarlo en la lata, se añadió catecol de p-terc-butilo al destilado en tal cantidad que proporciona una solución de 10 ppm. de concentración cada vez que la cantidad de destilado producido alcanza aproximadamente 500 gr.

La dependencia del cambio en el grado de coloración (APHA), en el tiempo transcurrido, fué la que se muestra a continuación en la Tabla II.

Tabla II

Muestra no.	Despues de 1 día	Despues de 18 días	Despues de 18 días *
1 (Control)	3	15	3
2 (Invención)	0	3	3
3 (Control)	5	10 - 15	7
4 (Invención)	0	3	0
5, 7 (Control)	0	7	0
6 (Invención)	3	3	3

\* Los datos de esta columna fueron obtenidos como sigue.

Una parte de cada destilado de muestra fué transferida a un tubo de cristal de comparación de color,



5. inmediatamente después del comienzo del almacenamiento en la lata, y dejada en el interior de una habitación. El aumento de APHA en este caso es menor en comparación con el del caso en que el destilado fué mantenido en la lata. Se presume que ello es debido a que la luz del sol y la luz artificial controlan la formación de color.
10. Se preparó un polímero a partir de cada destilado, que había sido almacenado durante un día en la lata, como sigue: Cada destilado fué cargado en una ampolla y se eliminó el aire por succión, en estado de congelación del destilado. Las ampollas fueron herméticamente cerradas bajo una presión reducida y, a continuación se mantuvieron a 120°C durante 5 horas, a 150°C durante 10 horas, a 180°C durante 15 horas y, después, a 200°C durante 9 horas. El polímero así obtenido fué moldeado en una placa por una prensa de calor. La placa -- fué probada para su coloración manteniéndola a la luz. Las placas preparadas a partir de las muestras núms. 2, 4 y 6 (Invención) fueron incoloras, lo que era similar a las placas igualmente preparadas a partir de estireno de procedencia comercial. Las placas preparadas a partir de las muestras núms. 1, 3 y 5+7 estaban ligeramente coloreadas, lo que era inferior a las placas igualmente preparadas a partir de estireno de procedencia comercial.
15. Según puede apreciarse a través de los resultados de este ejemplo, el efecto de evitación de la coloración es acentuado, particularmente cuando el estireno es almacenado en un vaso metálico, es decir, en un lugar oscuro, pero observado incluso bajo la influencia de la luz del sol o de la luz artificial.
- 20.
- 25.
- 30.



Ejemplo 3.

Un matraz de fondo redondo fué cargado con 200 ml. de un estireno crudo, similar al usado en el ejemplo 2. Después de añadirle 0.2 gr. de catecol de p-terc-butilo, el estireno crudo fué sometido a destilación al vapor a una presión de 450 mmHg de una manera convencional. La destilación continuó hasta que la cantidad de destilado de estireno alcanzó los 100 ml. La cantidad de agua cuando se detuvo la destilación era de aproximadamente 67 ml. Después de separar el agua, se añadió catecol de p-terc-butilo al estireno a una concentración de 10 ppm. El estireno fué cargado en un tubo de comparación de color y mantenido en un lugar oscuro a temperatura ambiente. El grado de coloración (APHA) fué comprobado a intervalos regulares, comprobándose que era por debajo de 5 inmediatamente después de la destilación, de 5 cuando habían transcurrido 13 horas y de 5 a 10 al cabo de 70 horas.

A efectos de comparación, se repitió el procedimiento no sometiendo el estireno crudo a destilación al vapor, sino destilándolo a una presión de 90 mmHg, mediante una espiral Widmer de cristal, y manteniendo esencialmente todas las demás condiciones. El grado de coloración (APHA) fué de 10 inmediatamente después de la coloración, de 15 cuando habían transcurrido 13 horas y de 25 al cabo de 70 horas.

N O T A

Descritos suficientemente el objeto de la presente Patente de Invención que se acoge a los derechos de prioridad de la solicitud de Patente japonesa nº 77074/73, depositada en la Oficina Japonesa de Patentes



con fecha 10 de julio de 1973- y sus diferentes partes, se declara que lo que constituye su esencialidad y para lo que se pide la correspondiente protección es lo que se concreta en las siguientes reivindicaciones:

5. 1ª.- Procedimiento para impedir el desarrollo de color en el estireno, que comprende la puesta del estireno en contacto con agua durante o después de la destilación del estireno, en la que se obtiene éste como destilado, y antes de que el estireno desarrolle color.
10. 2ª.- Procedimiento para impedir el desarrollo de color en el estireno, según la reivindicación 1ª, en el que dicho contacto del estireno con agua es efectuado después de la destilación, mezclando estireno líquido con agua o vapor.
15. 3ª.- Procedimiento para impedir el desarrollo de color en el estireno, según la reivindicación 2ª, en el que la cantidad de agua es de 1 a 100% por volumen, basado en el estireno.
20. 4ª.- Procedimiento para impedir el desarrollo de color en el estireno, según las reivindicaciones 2ª o 3ª, en el que la mezcla del estireno con agua o vapor se realiza a una temperatura de 0º a 100ºC, durante más de un minuto.
25. 5ª.- Procedimiento para impedir el desarrollo de color en el estireno, según la reivindicación 1ª, en el que el contacto del estireno con agua se realiza durante la destilación, introduciendo vapor en la columna de destilación.
30. 6ª.- Procedimiento para impedir el desarrollo de color en el estireno, según la reivindicación 5ª, en el que la cantidad de vapor introducido en la columna -



de destilación es de 20 a 200% por volúmen en términos de líquido, sobre la base del estireno.

5. 7ª.- Procedimiento para impedir el desarrollo de color en el estireno, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que se añadió catecol - de p-terc-butilo al estireno, antes, durante o después de la destilación del estireno.

8ª.- Procedimiento para impedir el desarrollo de color en el estireno.

Todo según se describe y reivindica en la presente Memoria descriptiva que consta de catorce hojas - debidamente foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 10 de julio de 1.974

EL AGENTE:  
p.p.

