

225784

225784

24 DIC. 1955



24 DIC. 1955

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de PROF. DR. DR. KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, residente en Kaiser-Wilhelm-Platz 1, Mülheim-Ruhr, Alemania, por:

" PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION
DE POLIOLEFINAS "

=====

En una serie de patentes o de antiguas solicitudes de patentes del solicitante han sido reivindicados procedimientos para la obtención de poliolefinas,



1955

225784

tales como polietileno, polipropileno, poli- α -butileno, y polímeros mixtos de etileno y otras olefinas a bajas presiones y temperaturas en los cuales se utilizan catalizadores de polimerización de particular eficacia formados por reacciones de combinaciones de subgrupos de los grupos IV a VI del sistema periódico incluyendo lorio y uranio, especialmente combinaciones de titanio y circonio con aluminio metal, con hidruro de aluminio o con combinaciones orgánicas del aluminio, magnesio, cinc, o de los metales alcalinos, o con estos últimos. (Solicitudes de Patente 219.019, 219.546, 22.567, 222.578, 219.168, 223.499, 222.690, 222.836 y memoria de la Patente belga 534.888).

Las poliolefinas obtenidas según este procedimiento contienen, como impurezas, regularmente, combinaciones de los metales contenidos en los catalizadores las cuales tienen que ser primero obtenidas para la mayoría de las aplicaciones.

En las patentes y solicitudes de patentes ennumeradas se indican los medios a emplear para proceder a la eliminación de dichos restos del catalizador. Se sugiere particularmente tratar las poliolefinas con ácido metilalcohólico o acuoso. Pero según está probado, con estos recursos sólo se consigue una eliminación incompleta de las partes fijas minerales de las poliolefinas. Con el tratamiento de las poliolefinas en gran escala técnica con ácidos calientes interviene

225784



también una corrosión perjudicial de los aparatos. Las poliolefinas lavadas de esta manera tienen un contenido de cenizas raramente inferior al 0,1%, generalmente mayor todavía. Entre otras quedan afectadas, sobre todo, las características eléctricas de las poliolefinas.

Para contrarrestar estas dificultades cabe emplear durante la polimerización, solamente cantidades muy pequeñas de catalizador las cuales en caso dado, pueden permanecer en la poliolefina si se renuncia a las operaciones adicionales de lavado. Las polimerizaciones resultan entonces antieconómicas de tan lentas como son. Los productos obtenidos de las poliolefinas tampoco son completamente incoloros, sino que tienen tonalidades más o menos intensas que merman su valor.

Pero, sorprendentemente, se ha podido comprobar que es posible eliminar prácticamente por completo las partes del catalizador lavando o extrayendo las poliolefinas, convenientemente de modo inmediato a continuación de la polimerización, con alcoholes lo más anhidros posible o que contengan muy poca agua y sin utilizar ácidos. En los polietilenos bien filtrados, tal y como se suelen obtener a partir de etilenos, preferentemente con tetracloruro de titanio más triálquileno de aluminio o hidruros o halogeneros de dialquil-aluminio, o también a partir de tetracloruro de titanio + aluminio metal como catalizadores, es suficiente, por ejemplo,



225784

5 un lavado varias veces repetido con uno de los alcoho-
les baratos con 1 a 4 pero de preferencia, 2 - 4, áto-
mos de carbono directamente en el dispositivo de filtra-
do utilizado para la separación. De contener todavía
10 el polietileno algunas partes de aluminio metálico, se
amasa entonces el polietileno convenientemente con uno
de dichos alcoholes y, de preferencia con un calenta-
miento moderado, se le deja repasar hasta que los res-
tos del aluminio se hayan disuelto en forma de alcoho-
lato. Particularmente indicados para ello están los
alcoholes lentílicos, sobre todo, n-butano~~o~~ y butanol
sec, incluso mezclados entre sí o con otros alcoholes.

15 De esta manera es fácil rebajar el
contenido de cenizas de los polietilenos y en general,
de las poliolefinas, hasta 0,01% y menos todavía. Los
productos obtenidos de los polietilenos lavados de es-
ta manera, tienen un aspecto excelente y, en cuanto a
las propiedades eléctricas (constante dieléctrica, án-
gulo de pérdida) son completamente equivalentes a las
20 mejores marcas comerciales de polietilenos conocidos
hasta ahora y fabricados según el proceso por alta pre-
sión.

25 Ahora, merced al presente invento,
es ya posible llevar a cabo la polémerización de olefi-
nas con presión normal y baja a velocidades particular-
mente elevadas para conseguir productos de óptimas



225784

5 propiedades. Así, con etileno y con una presión baja
o, incluso, normal, cabe ahora alcanzar la velocidad
de polimerización particularmente elevada de unos 250-
300 g, de polietileno por litro de disolvente (ode agen-
te de suspensión) y hora. Semejantes velocidades pre-
suponen, empero, catalizadores con concentraciones de
por ejemplo, 10 a 15 mMol de $TiCl_4$ y 5 - 50 mMol de com-
puesto de aluminio por litro de disolvente, cuya elimi-
nación es necesaria para conseguir propiedades óptimas,
10 aún cuando hasta ahora no haya sido posible con los pro-
cedimientos usados hasta el presente.

El lavado con alcoholes puede hacer-
se también convenientemente en aquellos polímeros de o-
lefinas y, especialmente, etilénicos que hayan sido ob-
tenidos por polimerización de olefinas gaseosas en par-
ticular etileno, en ausencia de cualquier disolvente.
15 Tales polímeros contienen todavía, como es lógico, to-
do el catalizador de la polimerización, del cual pueden,
empero, librarse por medio del procedimiento según el
presente invento. Esta combinación de la polimeriza-
ción sin disolvente y del lavado con alcohol ofrece cier-
tas ventajas frente al tratamiento con alcohol de los
20 polímeros obtenidos en solución. De todas formas no se
puede evitar que en el transcurso del procedimiento re-
sulten durante los procesos de filtrado y de lavado u-
25 nas cantidades más o menos grandes de mezclas de disol-

225784



5 vente, las cuales tienen que ser separadas antes de su nuevo empleo, por ejemplo, mediante una destilación. La polimerización propiamente dicha no puede hacerse en un alcohol. Si en la fase de polimerización se ha trabajado sin disolvente, el alcohol de lavado puede ser recuperado entonces con mucha mayor facilidad durante la fase del lavado.

Ejemplo 1.

10 Con el concurso de 6 g. de monocloruro de dietil-aluminio y 4,75 g. de tetracloruro de titanio en 25 litros de gas-oil Fischer - Tropsch se polimerizan de acuerdo con las normas especificadas en la solicitud 223.499, 400 g. de etileno y, después de conducida la reacción propiamente dicha de la polimerización se extrae el producto durante media hora en un extractor de vapor con 1 litro de n-butanol seco. Después del secado en la estufa a 80 - 90°, el polietileno depurado de esta manera contenía menos del 0,01% en peso de ceniza.

15 20 Ejemplo 2.

25 Según el ejemplo 1, empleando 3 g. de aluminio-trisobutilo y 4,75 g. de tetracloruro de titanio en 25 litros de gas-oil Fischer - Tropsch se polimerizan en el transcurso de una hora 320 g. de etileno. A continuación de la polimerización propiamente dicha se seca por aspiración el polímero, se le devuelve todavía húmedo al recipiente de la polimerización o

225784



a otro parecido y, con 2 litros de butanol sec. seco, se le remueve intensamente durante una hora a 65-70°, luego en el filtro para vacío, se aspira a fondo el polietileno y se le lava una vez con acetona. El contenido de ceniza del polímero elevado seco es menor del 0,01% en peso.

Ejemplo 3.

Según el ejemplo 1, con ayuda de 4,75 g. de tetracloruro de titanio y 3,8 g. de aluminio-trisobutilo en heptano como disolvente o medio de suspensión, se polimerizan en una hora 365 g. de etileno y, enseguida se agrega 1 litro de metanol seco. Durante 1 a 2 horas se remueve intensamente la mezcla y, a continuación, en el filtro para vacío, se aspira a fondo el polietileno. En el filtrado, el catalizador está disuelto principalmente en la fase metanólica. El polietileno lavado de esta manera contiene después del secado, 0,01% en peso de cenizas.

Ejemplo 4.

Con 6,8 g. de circonacetilacetato y 16 g. de aluminio-trietilo se polimerizan en 15 horas 45 g. de etileno con presión normal y removiendo a 55°, según el ejemplo 2, de la memoria de patente belga 533.362. A continuación se agrega 1 litro de n-propañol seco y se remueve toda la mezcla durante 2 - 3 horas a 70 - 80°. En el filtro para vacío se aspira a fondo el producto, se le lava con acetona y se le seca en la

225784



estufa. El polietileno depurado de esta manera tiene un contenido de cenizas de 0,02% en peso.

Ejemplo 5.

5 Con 25 g. de granalla de aluminio y 10 g. de tetracloruro de titanio se polimerizan 100 g. de etileno en dos horas. Verter inmediatamente sobre el polimerizado 1 litro de butanol seco y remover intensamente durante 3 horas a 90°. Aspirar en el filtro para vacío a fondo el polietileno, lavarlo con 1 litro de butanol sec. y secar el producto al vacío a 70 - 80°. El contenido de cenizas de polietileno lavado de este modo es menor que el 0,01% en peso.

10

Ejemplo 6.

15 Se polimerizan 225 g. de propileno utilizando 6 g. de tetracloruro de circonio y 8 g. de aluminio-trietilo y, a continuación de la polimerización, se agrega enseguida a la mezcla de esta última en el autoclave 1 litro de n-butanol seco y se remueve intensamente durante 1 hora. Acto seguido se succiona el polímero sólido en el litro de vacío y se lleva todavía húmedo con más n-butanol a la mezcladora. En ésta se mezcla el macropolímero de 2 a 3 veces durante media hora cada vez con nuevo n-butanol a 60 - 90°. Lavado con acetona y secado seguidamente, el polipropileno contiene

20

25 menos del 0,01% en peso de ceniza.



225784

Ejemplo 7.

5 Como se ha descrito en el Ejemplo 2 de la Memoria de la Patente número 222.690 se polimerizan 82 grs. de butileno normal empleando 4,75 grs. de tetracloruro de titanio y 5,7 grs. de aluminio trietilá y en seguida, a continuación de la polimerización, se añade un litro de butanol normal seco y se remueve ántensamente a 80-90°C durante 2-3 horas. Después de enfriar fuertemente se absorbe el polímero sólido desde el filtro de aspiración, se lava 2-3
10 veces con butanol fresco, se lava de nuevo con acetona y a continuación se seca. El poli-butileno contiene menos de 0,02% en peso de cenizas.

Ejemplo 8.

15 Con ayuda de 15 grs. de cloruro de dietil-aluminio y 4,75 grs. de tetracloruro de titanio se polimerizan después de 6 horas, análogamente al Ejemplo 7 de la Memoria de la Patente 222.690, 165 grs. de etileno junto con 78 grs, de isobuteno. El polímero mixto, a continuación de la polimerización recibe la adición inmediata de un litro de propanol normal seco. La mezcla se agita durante 2-3
20 horas a 70-80°C. Después de enfriar se absorbe fuertemente el producto sobre el filtro de aspiración, se lava otra vez con acetona y se seca. El contenido de cenizas del polímero mixto así depurado asciende a 0,01% en peso.
25

225784



7 DIC. 1954

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania con fecha 27 de Diciembre de 1954, bajo el número Z 4627 IVb/39c, se acoje a los beneficios establecidos por el artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención, en España por VEINTE años, son los siguientes:

10

1º.- Procedimiento para la depuración de poliolefinas, principalmente polietileno, polipropileno y poli- α -butileno, obtenidas con el empleo de catalizadores que contienen metales, caracterizado porque las poliolefinas se lavan o extraen con alcoholes lo más anhidros posible o que contengan muy poca agua, de frecuencia aquéllos con 1 - 4 átomos de carbono.

15

2º.- Procedimiento según reivindica-

225784



ción 1, caracterizado porque como agente de lavado, se utilizan alcoholes butílicos, en particular, n-butanol o butanol sec.

5 3º.- Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el agente de lavado se agrega directamente a la solución o suspensión del polietileno, la mezcla se remueve intensamente durante un cierto tiempo y el polietileno es separado de los disolventes.

10 4º.- Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque primero se separa el polietileno del agente disolvente o de suspensión empleado en la obtención y después se le trata ya con el agente de lavado.

15 5º.- Procedimiento de lavado según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las poliolefinas, en particular polietileno, se lavan o extraen con alcoholes preparados en ausencia de cualquier disolvente y, por consiguiente, que todavía contienen todo el catalizador.

20

6º.- Procedimientos según reivindicaciones 4 a 5, caracterizado porque la mezcla de la reacción es calentada moderadamente en el agente de lavado.

25 7º.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el producto de la reacción se lava con acetona.

225784



8º.- Procedimiento para la depuración
de poliolefinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y, para los fines que se han especificado.

5

La presente Memoria consta de doce hojas
escritas a máquina por una sólo de sus caras.

Madrid, 24 DIC 1955

B. A.
Alberto de Elizalde

Por Poder.

C/rg.