

227752



227752

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

a favor de

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DE POLIOLEFINAS"

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

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 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, se describe la obtención de poliolefinas de elevado peso molecular, utilizables como materias plásticas y, especialmente, de polietileno, a bajas presiones y bajas temperaturas, mediante compuestos reducibles de metales pesados, especialmente tetracloruro de titanio, y metales alcalinos, alcalinotérreos

10.



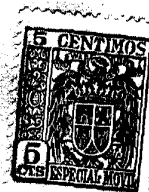
15. térreos, sus hidruros o compuestos órganometálicos y similares, especialmente alquilohalogenuros de aluminio.

20. Cuando se procede según las Patentes mencionadas, se emplean para la polimerización medios dispersantes indiferentes, por ejemplo hidrocarburos, como hexano, heptano, octano, ciclohexano, toluol, hidrocarburos alifáticos de una zona de ebullición de 100-250º, como se obtienen en la destilación de petróleo. El producto de polimerización se obtiene entonces, suspendido en el medio disolvente, en forma de fina distribución. En la ulterior elaboración tiene que ser separado del medio dispersante y depurado de los restos de contacto aun adheridos y respectivamente incluidos.

25. En las Patentes mencionadas se procede separando primero el producto de polimerización, mediante un filtro, del medio dispersante, y calentándolo luego con ácido clorhídrico metanólico para la destrucción y la solución de las cantidades residuales de contacto. Después de su ulterior filtración, el producto es lavado aun algunas veces con metanol o isopropanol, butanol, ciclohexanol u

30. otro alcohol, y luego secado. También se puede mezclar en seguida la suspensión de producto de polimerización con un alcohol o un ácido alcohólico, agitándola algún tiempo y eventualmente calentándola. Después de una filtración subsiguiente, el producto de polimerización es lavado con un alcohol y secado. Una tercera posibilidad de elaboración está constituida por el tratamiento del producto filtrado con ácidos acuosos, como ácido nítrico diluido.

35. Hasta ahora, se indican en todos los casos métodos ácidos de depuración, es decir que los restos de contacto presentes en el producto de polimerización son destruidos y disueltos por una hidrólisis ácida. Si en la polimerización se trabaja con contactos que contienen grupos ácidos, resulta naturalmente superflua una ulterior adición de ácidos en la elaboración. Así, por ejemplo al



45. emplearse tetracloruro de titanio y monocloruro dietílico de aluminio como sustancias de contacto, puede procederse mezclando la suspensión del producto de polimerización sólo con un alcohol, por ejemplo isopropanol, removiendo algún tiempo y luego filtrando. Después de un segundo lavado con el alcohol, puede secarse el producto.
50. Se ha comprobado que no puede ejecutarse técnicamente en la práctica una preparación de las poliolefinas de baja presión con agentes ácidos. Tanto en el medio alcohólico como en el medio acuoso se producen, debido al ácido libre, grandes corrosiones en calderas, tuberías y centrifugadoras. Por este procedimiento de elaboración, el producto mismo contiene sensibles cantidades de materiales empleados en los aparatos, por ejemplo hierro, además, en el producto de polimerización sigue habiendo pequeños indicios de ácido que, al elaborarse el producto, originan coloraciones y que por otra parte producen en las máquinas elaboradoras, a las elevadas temperaturas de trabajo, corrientes grandes corrosiones.
55. Ahora bien, se ha comprobado que pueden prepararse perfectamente poliolefinas de baja presión, y preferiblemente polietileno, fabricado por el procedimiento de la Patente belga 533.362, a la que corresponden las solicitudes de Patentes alemanas Z 3799, Z 3862 y Z 3882 IVc/39c, de la Patente belga 534.792, a la que corresponde la solicitud de Patente alemana Z 3941 IVc/39c, y de la Patente belga 534.888, a la que corresponde la solicitud de Patente alemana Z 3942 IVc/39c, y de 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 mencionados anteriormente, tratando la suspensión del producto de polimerización o el polímero separado del agente dispersante con soluciones acuosas o alcohólicas de sustancias or-
- 60.
- 65.
- 70.



gánicas o inorgánicas de reacción alcalina.

75. Gracias a las medidas según la invención se evitan corrosiones en los aparatos de preparación y de elaboración.

Como sustancias de reacción alcalina pueden emplearse los hidróxidos alcalinos, preferiblemente el hidróxido de sodio, el hidróxido de calcio, el amoníaco, la dietanolamina y otros. En

80. principio puede trabajarse aquí también en medio acuoso o en medios dispersantes, como alcoholes, pudiéndose emplear como alcoholes metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, ciclohexanol y otros alcoholes similares. Como ulterior ventaja se ha compro-

85. bado que los productos obtenidos de la manera descrita, una vez prensados en hojas o elaborados en artículos inyectados, poseen un color considerablemente más claro y una claridad y transparencia superiores a las de los productos tratados con agentes ácidos.

Si se emprende el tratamiento de las poliolefinas con alcalis acuosos al 0,1 - 20%, es preciso añadirle al baño de tratamiento 90. pequeñas cantidades de emulgadores, como sulfonatos alquílicos, pudiendo el grupo alquilo contener 6 - 20 átomos de

95. carbono, ya que la poliolefina hidrófoba no es humedecida por el agua sin la adición de tales sustancias. Al emplearse los hidrocarburos alifáticos y aromáticos anteriormente mencionados en la polimerización, han resultado ser particularmente adecuados para la obtención de polietileno de baja presión los alquilfenoles polietoxilados, como el isooctilfenol polietoxilado.

100. Caso de que se traten los productos de polimerización con sustancias acuosas alcalinas puede en principio procederse según dos métodos distintos:

1. Después de separar el producto de polimerización del medio dispersante mediante un filtro, se remueve durante cierto tiempo, la poliolefina en agua en presencia de sustancias de reacción alcalina mediante emulgadores o humedecedores, filtrán-

227752



105. dese luego por aspiración y se lava en medio neutro.

2. La suspensión del producto de polimerización es mezclada inmediatamente después de la polimerización con álcali acuoso. La suspensión, inicialmente morena, se decolora después de algún tiempo y puede ser filtrada. El producto de polimerización es diluido con adición de emulgador y sometido a un lavado neutro.

110.

Al tratarse con álcalis alcohólicos - pudiéndose emplear como alcoholes metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, ciclohexanol y otros alcoholes similares - se mezcla convenientemente, removiendo, la suspensión de producto de polimerización con los álcalis alcohólicos, se filtra por aspiración y se lava con uno de los alcoholes anteriormente mencionados o con otro disolvente, como acetona. Para un ulterior lavado con agua es recomendable aquí también emplear un poco de agente humedecedor o un emulgador.

115.

120.

La cantidad de álcali para emplear depende del contenido de contacto del producto. En general se necesita un 0,1 - 2,0% referido a la poliolefina. La proporción entre la lejía acuosa o alcohólica y la suspensión de producto de polimerización puede ser elegida a voluntad, eligiéndose sin embargo preferiblemente la proporción de 1 : 8 hasta 1:1 entre la lejía acuosa o alcohólica y la suspensión del producto de polimerización.

125.

Al tratar la suspensión de producto de polimerización o el producto de polimerización con la lejía acuosa hay que remover muy bien, para conseguir una mezcla íntima. En general, basta una hora de remoción para decolorar y neutralizar la mezcla de polimerización. Durante el ulterior lavado con agua, se diluye el producto y se remueve durante 20 minutos, pudiendo entonces volver a ser filtrado por aspiración.

130.



135. Según los procedimientos descritos, puede trabajarse a temperatura ambiente o a temperaturas más elevadas de hasta 80 - 100° C. El mencionado modo de proceder puede naturalmente ser también aplicado de forma continua mediante adecuados aparatos.

Los ejemplos siguientes tienen que explicar el procedimiento:

140.

Ejemplo 1

145. Durante una polimerización de etileno en ciclohexano con tetracloruro de titanio y monocloruro dietílico de aluminio como sustancias de contacto, se obtuvieron después de la filtración por aspiración en una fruta de vidrio 200 g de producto de polimerización, que contenía todavía 60 g de ciclohexano y que tenía un color moreno oscuro.

150. Este pastel de polietileno es removido intensamente durante 1/2 hora con un litro de amoníaco acuoso al 3%, con adición de 5 g de fenol isooctílico polietoxilado, luego se filtra por aspiración y se lava con agua hasta que el producto de filtración que sale es neutro y libre de emulgador. El producto es secado a 85° en el armario de vacío, proporcionando, al ser prensado películas incoloras y claras.

155. Ejemplo 2

160. En una operación de polimerización, se consumieron en 300 l de un hidrocarburo alifático de elevado punto de ebullición (zona de ebullición 160 - 180°) con tetracloruro de titanio y dicloruro monoetilico de aluminio como catalizador 100 kg de etileno en la polimerización. La suspensión obtenida es introducida inmediatamente después de la polimerización en un recipiente agitador de 500 l, en el cual se habían predispuesto 50 l de una lejía de sosa al 1%. Esta mezcla es removida bien durante 60 minutos y luego es centrifugada mediante una centrifugadora de empuje. Se



165. obtienen 140 kg de polietileno húmedo que contiene todavía 10 kg de lejía acuosa y 30 kg de hidrocarburo. Este producto es diluido con 600 l de agua, con adición de 140 g de emulgador, removido durante 10 minutos y vuelto a cargar en una centrifugadora. Después de volver a diluir con 600 l de agua y de filtrar, se seca el producto de polimerización.

Con este producto se obtienen en una máquina de inyectar piezas claras e incoloras.

Ejemplo 3

175. Se remueven intensamente a 40° C, durante 1/2 hora, 0,5 kg de una suspensión de polietileno al 30 % (siendo medio de suspensión un hidrocarburo alifático) con 0,2 litros de una lejía de potasa cáustica al 5% en metanol. Después de filtrar por aspiración, se mezcla renovando el producto acabado durante 1/2 hora con 0,3 litros de agua, con adición de 3 g de alquilsulfonato se vuelve a filtrar y se lava con agua hasta que el producto de filtración es neutro y sin cloruro ni emulgador. Después del secado se obtiene un polvo de polietileno blanco como la nieve que, al ser prensado, produce hojas claras e incoloras.

REIVINDICACIONES

185. 1).- Procedimiento para la depuración de poliolefinas, caracterizado por el hecho de que el polímero es tratado con un medio alcalino.
- 2).- Procedimiento para la depuración de poliolefinas, caracterizado por el hecho de tratarse el polímero con un medio alcalino orgánico.
190. 3).- Procedimiento para la depuración de poliolefinas, caracterizado por el hecho de que el polímero es tratado con un medio



alcalino inorgánico.

195. 4).- Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de tratarse el polímero con un medio alcalino acuoso.

5).- Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de tratarse el polímero con un medio alcalino alcohólico orgánico.

200. 6).- Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por el hecho de tratarse el polímero con un medio alcalino inorgánico acuoso.

205. 7).- Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por el hecho de que el polímero es tratado con un medio alcalino inorgánico alcohólico.

8).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por el hecho de que la suspensión del polímero es tratada con un medio alcalino.

210. 9).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por el hecho de tratarse con medio alcalino el producto de polimerización separado por filtración, centrifugación o decantación de la suspensión del producto de polimerización.

215. 10).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por emplearse, juntamente con el medio alcalino, un emulgador.

11).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por el hecho de que el polímero, es separado después del tratamiento alcalino y lavado con agua que contiene emulgador.

12).- Procedimiento para la depuración de poliolefinas.

Esta Memoria consta de 8 hojas, mecanografiadas y foliadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 de junio de 1956.

227752

PATENTE DE INVENCION

por: 20 años

a favor de FARBWERKE HOECHST AG, vormals Meister Lucius & Brüning
entidad alemana residente en Frankfurt (Main) Hoechst. Por: "Proce-
dimiento para la preparación de poliiolefinas"

R E I V I N D I C Y A C I O N E S

- 1).- Procedimiento para la depuración de polietileno, obtenido por el procedimiento de baja presión, caracterizado por el hecho de que el polímero es tratado con un medio alcalino.
- 2).- Procedimiento para la depuración de polietileno obtenido por el procedimiento de baja presión caracterizado por el hecho de tratarse el polímero con un medio alcalino orgánico.
- 3).- Procedimiento para la depuración de polietileno obtenido por el procedimiento de baja presión, caracterizado por el hecho de que polímero es tratado con un medio alcalino inorgánico.
- 4).- Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de tratarse el polímero con un medio alcalino acuoso.
- 5).- Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de tratarse el polímero con un medio alcalino alcohólico orgánico.
- 6).- Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por el hecho de tratarse el polímero con un medio alcalino inorgánico acuoso.
- 7).- Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por el hecho de que el polímero es tratado con un medio alcalino inorgánico alcohólico.
- 8).- Procedimiento según las reivindicaciones 1), a 7), caracterizado por el hecho de que la suspensión de polímero es tratada con un medio alcalino.
- 9).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracteriza-

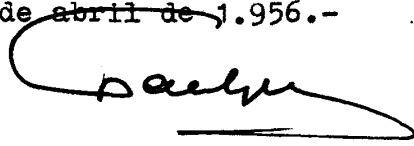
do por el hecho de tratarse con medio alcalino el producto de polimerización separado por filtración, centrifugación o decantación de la suspensión de producto de polimerización.

10).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por emplearse juntamente con el medio alcalino, un emulgador.

11).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por el hecho de que el polímero, es separado después del tratamiento alcalino y lavado con agua que contiene emulgador.

12).- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIOLEFINAS"

Madrid, 5 de abril de 1.956.-

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'D. Calvo', written over a horizontal line.