

AÑO 1958

Expediente núm. _____



245543

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCION

245543

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años, en España

a favor de

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad
alemana domiciliado en MARL (Kreis Recklinghausen) Alemania.
calle de _____ núm. _____

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLIOLEFINAS DE BAJA PRESION

Nº 10650

Agente Sr. D. Jaime Isern Miralles.



25

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N **245543**

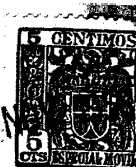
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIOLEFINAS DE BAJA PRESION", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en MARL (Kreis Recklinghausen). Alemania.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliolefinas de baja presión.

- Las poliolefinas llamadas "de baja presión", que se obtienen polimerizando olefinas, en particular etileno,
5. con presiones y temperaturas relativamente bajas en presencia de catalizadores de polimerización formados a base de combinaciones de los grupos secundarios IV a VI del Sistema Periódico, incluidos el torio y el uranio, con aluminio metálico, hidruro de aluminio o combinaciones orgánicas del aluminio, del magnesio, del zinc o de los metales alcalinos o bien con metales alcalinos, dan lugar a
 10. dificultades durante la elaboración y la aplicación, a causa de que presentan impurezas con regularidad, constituidas por combinaciones de los metales contenidos en los catalizadores, de las cuales hay que librarlas previamente.
 - 15.

245543 25



Para purificar las poliolefinas de baja presión se ha propuesto el tratamiento con alcoholes lo mas anhidros que sea posible. Este procedimiento, sin embargo, es de larga duración y exige cantidades considerables de dichos alcoholes.

5. Se ha intentado tambien eliminar las impurezas tratando las poliolefinas de baja presión con soluciones alcohólicas o acuosas de ácidos. En calidad de ácidos se han empleado hasta ahora sobre todo ácidos minerales fuertes, los cuales sin embargo son retenidos adsorbentemente por las poliolefinas
10. de baja presión hasta tal punto que no se les puede eliminar del todo ni siquiera con lavados prolongados de agua, de manera que la poliolefina de baja presión purificada con ayuda de ácidos ataca por corrosión, y en ocasiones llega a inutilizar, las máquinas elaboradoras, los moldes y las herramientas durante las operaciones siguientes que se efectúan con ella.
- 15.

Se ha descubierto que se pueden preparar mejor las poliolefinas de baja presión si se tratan con una solución acuosa de una combinación orgánica ácida formadora de complejos

20. las poliolefinas brutas de baja presión que se presentan durante la polimerización. En calidad de combinaciones orgánicas ácidas formadoras de complejos se prestan de preferencia los ácidos oxálicos, así como la combinación de adición a base de ácido oxálico y oxalato alcalino ácido conocida
25. con el nombre de tetraoxalato. Pueden emplearse además ácidos oxicarboxílicos, como por ejemplo el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido tartárico, etc. Estas combinaciones orgánicas ácidas formadoras de complejos se aplican en cantidades del 2 al 8%, referido al producto de polimerización
30. bruto. La concentración de las soluciones acuosas mas con-

245543

25 NOV 5



- Veniente es del 1 al 3%. Puede trabajarse a la temperatura ordinaria. Sin embargo resulta mas ventajoso en general calentar, y hasta llevar a la ebullición, el producto de polimerización bruto con la solución acuosa de las combinaciones orgánicas formadoras de complejos ácidos. La solución acuosa puede agregarse a la suspensión de polimerizado que se origina durante la polimerización. Sin embargo, en la mayoría de los casos se separa previamente el disolvente o diluyente empleado. Después del tratamiento se separa de la solución acuosa la poliolefina purificada de baja presión y se la lava a fondo con agua, hasta que en el agua del lavado no aparezca ningún vestigio de la combinación orgánica formadora de complejos ácidos que se ha empleado.
- 5.
- 10.

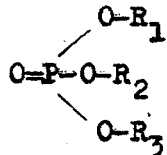
- Puede activarse considerablemente la purificación por medio de soluciones acuosas de combinaciones orgánicas formadoras de complejos ácidos si se trata previamente el polimerizado bruto con pequeñas cantidades de alcoholes anhidros, por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanoles. De esta manera los residuos de catalizadores que en forma de impurezas se hallan en el polimerizado bruto y que por lo general tienen color pardo, adoptan un aspecto incoloro o poco teñido, forma en que son mas accesibles al ataque de las combinaciones orgánicas formadoras de complejos ácidos. Procediendo así es posible en ciertos casos operar con escasas cantidades de combinaciones orgánicas formadoras de complejos ácidos y tambien abreviar la duración del tratamiento.
- 15.
- 20.
- 25.

- Para la eficacia del tratamiento con combinaciones orgánicas formadoras de complejos ácidos tiene importancia decisiva que la solución acuosa empleada humecte bien al polimerizado bruto. Si se parte de un polimerizado bruto que ha sido
- 30.

245543⁵



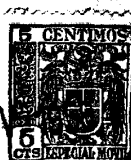
- tratado previamente con pequeñas cantidades de alcohol, existe sin más humectación suficiente. Sin embargo, en los casos en que se quiera emplear directamente el polimerizado que se presenta después de eliminar el disolvente o diluyente, para asegurar una humectación suficiente hay que agregar, la mayoría de las veces, humectantes adecuados. En calidad de humectantes son apropiadas las combinaciones de óxido de etileno de los alcoholes grasos superiores, alquilarilsulfonatos, etc. Al escoger el humectante hay que tener en cuenta que las poliolefinas de baja presión los retienen adsorbentemente, con lo que ni el mejor lavado puede impedir que pequeñas partes de ellos lleguen al producto final. Se recomienda, por consiguiente, averiguar mediante ensayos previos, si los humectantes elegidos causan perturbación en el proceso correspondiente, o sea si perjudican los productos finales. Particularmente ventajosos como humectantes son para este caso los ésteres fosfóricos de la fórmula
- 5.
- 10.
- 15.



20. en la cual R_1 significa un resto alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, R_2 un resto alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo o nitrógeno o metal alcalino o bien amonio, y R_3 metal alcalino o amonio, tal como se describen en otra patente de la actual solicitante. Las porciones de ésteres fosfóricos que permanecen en la poliolefina de baja presión elaborada cuando se emplean estos humectantes, impiden, de manera extremadamente favorable, que las poliolefinas de baja presión ataquen por corrosión las máquinas elaboradoras, los moldes y las herramientas durante el tratamiento ulterior.
- 25.

30. Ejemplo 1º.— Se carga un recipiente resistente a la pre-

245543⁵ NOV



- sión con 10 partes en peso de butano, 80 partes en peso de monocloruro de dietilaluminio y 70 partes en peso de tetracloruro titánico. Se inyectan luego gradualmente, a temperatura de 40 a 50 grados y manteniendo una presión media de 8 a 12 atmósferas, 3000 partes en peso de etileno, y se polimeriza. Terminada la polimerización, se separa el butano por vaporización y se calienta a temperatura de 100 grados durante 2 horas el polietileno bruto de baja presión que se ha obtenido, con una solución de 300 partes en peso de ácido oxálico y 5 partes en peso de alquilarilsulfonato en 15000 partes en peso de agua. A continuación se aspira el polietileno de baja presión, se lava con agua exenta de ácido oxálico y se seca. Se obtiene un polietileno de baja presión con un peso molecular de 90000 y un contenido de cenizas menor de 0,01%, el cual no da el menor indicio de que ataque los moldes cuando se le trata a altas temperaturas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Ejemplo 2º.- En la suspensión de polietileno de baja presión en butano obtenida en la polimerización del etileno, según las indicaciones del Ejemplo 1º, se inyecta una solución de 330 partes en peso de tetraoxalato y 5 partes en peso de alcohol graso etoxilado en 15000 partes en peso de agua, con ayuda de nitrógeno. Luego se evapora el butano y se remueve a fondo la masa a temperatura de 100 grados. A continuación se aspira el polietileno de baja presión purificado y se le lava con agua exenta de tetraoxalato. Se obtiene un polietileno de baja presión con un peso molecular de 90000 y un contenido de cenizas menor de 0,01%, el cual permite efectuar sin inconvenientes las operaciones de ulterior elaboración.
- 20.
- 25.

- Ejemplo 3º.- Se polimerizan 500 partes en peso de etileno en 2500 partes en peso de ciclohexano, en presencia de 6,25
- 30.

245543^{25 NG}



- partes en peso de monocloruro de dietilaluminio y 8,75 partes en peso de tetracloruro titánico, a una temperatura de 50 grados, aproximadamente, y una presión de 1,5 atmósferas poco mas o menos. Se trata con 80 partes en peso de isopropanol seco la suspensión obtenida de polietileno de baja presión en ciclohexano. Al cabo de un breve tiempo de actuación se aspira el polietileno y luego se le calienta durante una hora, con refrigeración por reflujo, con una solución de 50 partes en peso de ácido oxálico en 2000 partes en peso de agua. Después de lavar con agua y secar se obtiene un polietileno de baja presión con peso molecular de 60000 y un contenido de cenizas menor de 0,01%.
- 5.
- 10.
- Ejemplo 4º.- Se polimerizan, según las indicaciones de Ejemplo 1º, 3000 partes en peso de etileno, y se trata durante una hora, a temperatura de 100 grados, el polietileno bruto de baja presión obtenido con una solución de 100 partes en peso de ácido tartárico y 5 partes en peso de fosfato láurico bisódico en 10000 partes en peso de agua. Se aspira el polietileno, se le lava con agua y se le seca. Se obtiene un polietileno de baja presión con un peso molecular de 90000 y un contenido de cenizas inferior a 0,01%, que se presta a una elaboración impecable.
- 15.
- 20.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, lo que se declara como no practicado ni puesto en ejecución en España, comprende las reivindicaciones siguientes:

25. 1.- Procedimiento para la preparación de poliolefinas de baja presión, caracterizado por el hecho de que la poliolefina bruta de baja presión que se presenta durante la polimeriza-

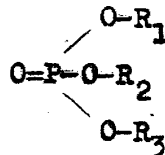
245543 5 NOV



ción es tratada con una solución acuosa de una combinación orgánica formadora de complejos ácidos.

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la poliolefina de baja presión en estado bruto, antes de ser tratada con una solución acuosa de una combinación orgánica formadora de complejos ácidos, es tratada previamente con pequeñas cantidades de alcoholes anhidros.

10. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de efectuar el tratamiento de la poliolefina bruta de baja presión con una solución acuosa de una combinación orgánica formadora de complejos ácidos en presencia de esteres fosfóricos de la fórmula



15.

en la cual R₁ significa un resto alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, R₂ un resto alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo o nitrógeno o metal alcalino o bien amonio, y R₃ metal alcalino o amonio.

20.

4.- Procedimiento para la preparación de poliolefinas de baja presión.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 25 de Noviembre de 1958.

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLÉS