

AÑO 1958

Expediente núm.



245544

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCION

245544

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INTRODUCCION por diez 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 MEJORAR LAS PROPIEDADES DE LAS POLIOLEFINAS DE BAJA PRESIÓN

Nº 10653

Agente Sr. Don Jaime Isern Miralles.



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

245544

por "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE LAS 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 mejorar las propiedades de las poliolefinas de baja presión.

5. Las poliolefinas llamadas "de baja presión", que se obtienen polimerizando olefinas, en particular etileno, 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, 10. hidruro de aluminio o combinaciones orgánicas del aluminio, del magnesio, del zinc, o de los metales alcalinos o bien con metales alcalinos, contienen por lo regular impurezas constituidas por combinaciones de los metales presentes en los catalizadores, de las cuales hay que exonerarlas previamente. Para 15. purificar las poliolefinas de baja presión se ha propuesto el

245544 25 NO 3



5. tratarlas con alcoholes lo mas anhidros posible, así como con soluciones alcohólicas o acuosas de ácidos. Por medio de estos procedimientos se logra ciertamente disminuir de manera satisfactoria el contenido de cenizas de las poliolefinas de baja presión. Sin embargo, al trabajarlas a temperaturas elevadas las poliolefinas de baja presión así purificadas adolecen de la desagradable propiedad de atacar por corrosión, y en ocasiones llegar a inutilizar, las máquinas elaboradoras, los mol-des y las herramientas. Este ataque se deriva probablemente de 10. vestigios de impurezas perjudiciales que no es posible eliminar con los medios conocidos.

15. Se ha descubierto que se pueden mejorar ventajosamente las propiedades de las poliolefinas de baja presión purificadas con alcoholes anhidros o con soluciones alcohólicas o acuosas de ácidos si se tratan las poliolefinas de baja presión con so-luciones de materias alcalinas, con adición en determinados ca-sos de combinaciones epóxidas o alcoholes acetilénicos. Por ma-terias alcalinas se entienden de preferencia hidróxido sódico, 20. potásico y lítico, amoniaco, etanolaminas, además de sales al-calinas de sosa, potasa y litio, en particular los metilatos, etilatos, propilatos, etc. Estas material alcalinas se agregan en cantidades de 0,1 a 5% en peso, referidas a la poliolefina de baja presión en bruto, y mas ventajosamente en solución de 0,05 a 1%. En calidad de disolvente puede emplearse sencilla- 25. mente el agua, pero también pueden utilizarse en casos dados alcoholes inferiores, como el metanol, el etanol, el propanol, etc. Para los alcoholatos alcalinos únicamente merecen consi-deración como disolventes los alcoholes. El empleo de alcho-les como disolventes se recomienda particularmente cuando la 30. eliminación de las impurezas procedentes de los catalizadores

245544

25 110



- se realiza en las poliolefinas de baja presión por tratamiento con alcoholes. En este caso es posible agregar directamente las materias alcalinas a los alcoholes que se emplean para lavar las poliolefinas brutas de baja presión y que se añaden a la suspensión que se produce durante la polimerización de
5. poliolefina de baja presión en el disolvente o diluyente empleado o bien en la poliolefina bruta de baja presión separada del disolvente o del diluyente después de la polimerización. Si se emplean soluciones acuosas de las materias alcalinas es conveniente hacer seguir el tratamiento de las poliolefinas de baja
10. presión con estas soluciones a la purificación con alcoholes lo mas anhidros posible o con soluciones alcohólicas o acuosas de ácidos. Después de tratarlas con soluciones de materias alcalinas, las poliolefinas de baja presión se lavan con agua o con
15. alcoholes; quedan entonces aptas para la elaboración ulterior y ya no atacan mas las máquinas elaboradoras, moldes e instrumental, por corrosión.

- La acción de las materias alcalinas mejora notablemente con pequeñas cantidades de combinaciones epóxidas o alcoholes
20. acetilénicos. En calidad de combinaciones epóxidas resultan particularmente apropiadas las de alto punto de ebullición, como éter glicolíglicérico, éter dodecilglicérico, éter octadecilglicérico, éter 1,3-butanodiolíglicérico, etc. Alcoholes acetilénicos apropiados son el 3,6-dimetiloctin-4-diol-3,6, el 2,5-
25. dimetilhexin-3-diol-2,5, el etinilciclohexanol, el etinildiciclohexanol, el 2,7-dimetil-octadin-3,5-diol-2,7, etc. Las combinaciones epóxidas o los alcoholes acetilénicos se agregan convenientemente a las soluciones de materias alcalinas en cantidades de 0,01 a 1%, referidas al polietileno. Su presencia excluye con seguridad el ataque a los moldes por las poliolefinas
- 30.

245544

25 NO



de baja presión tratadas de ese modo, aun en el caso de que se haya disminuido la cantidad de las materias alcalinas a 1% y menos, en relación con la poliolefina bruta de baja presión.

- Ejemplo 1º.- Se polimerizan a una temperatura de 50 grados, aproximadamente, y una presión de 1,5 atmósferas, en el curso de una hora y media, 200 partes en peso de etileno en 1000 partes en peso de isopropilciclohexano, en presencia de 2,5 partes en peso de monocloruro de dietilaluminio y 3,5 partes en peso de tetracloruro titánico. La suspensión que se obtiene de polietileno bruto de baja presión en isopropilciclohexano se trata con una solución de 10 partes en peso de isopropilato sódico en 1000 partes en peso de isopropanol y se agita durante una hora a temperatura de 20 a 30 grados. A continuación se aspira el polietileno de baja presión purificado que se ha obtenido y se le lava con 500 partes en peso de metanol, y por último, 2000 partes en peso de agua. Se obtiene un polietileno de baja presión con un peso molecular de 60000 y un contenido de cenizas inferior a 0,01%, el cual no ataca las máquinas elaboradoras ni las formas o moldes durante las operaciones.
- Ejemplo 2º.- Se polimerizan 200 partes en peso de etileno siguiendo las indicaciones del Ejemplo 1º, pero con la diferencia de que se emplea para disolvente o diluyente 1300 partes en peso de isopropilciclohexano, y la suspensión de polietileno de baja presión que se obtiene se trata durante una hora a temperatura de 20 a 30 grados con 1200 partes en peso de isopropanol anhidro. Se aspira el polietileno de baja presión purificado que resulta, se le lava con 500 partes en peso de metanol y a continuación se le calienta durante una hora bajo refrigeración por reflujo con una solución de una parte en peso de hidróxido sódico en 2000 partes en peso de agua. Acto seguido

245544

25



se aspira y se lava con agua. El polietileno de baja presión que se obtiene presenta un peso molecular de 70000 y un contenido de cenizas inferior a 0,01%; al trabajarlo a temperaturas elevadas no muestra huella alguna de atacar los moldes.

5. Ejemplo 3º.— El polietileno de baja presión que, conforme a las indicaciones del Ejemplo 2º, se ha obtenido a base de 200 partes en peso de etileno y se ha tratado a temperatura de 40 a 50 grados con 1200 partes en peso de isopropanol anhidro, se lava con 500 partes en peso de metanol y se trata durante una hora, bajo refrigeración por reflujo, con una solución de una parte en peso de hidróxido sódico y una parte en peso de éter 1,3-butanodiol-glicérico en 2000 partes en peso de agua. A continuación se aspira y se lava con agua. Se obtiene un polietileno de baja presión con un peso molecular de 65000 y un contenido de cenizas inferior a 0,01%, el cual no da indicio alguno de que ataque los moldes.

15. Ejemplo 4º.— El polietileno de baja presión obtenido por polimerización según las indicaciones del Ejemplo 1º, a base de 500 partes en peso de etileno, se calienta, después de separarlo del disolvente o en su caso del diluyente empleado en la polimerización, con una solución de 30 partes en peso de trietanolamina en 3000 partes en peso de metanol anhidro, durante una hora y bajo refrigeración por reflujo. Se aspira el polietileno de baja presión purificado que así resulta, se le lava con 1000 partes en peso de metanol y se le agita durante una hora a temperatura de 20 a 30 grados con una solución de 2,5 partes en peso de 2,5-dimetilhexin-3-diol-2,5 en 3000 partes en peso de agua. A continuación se aspira y se lava con agua. Se obtiene un polietileno de baja presión con un peso molecular de 60000 y un contenido de cenizas inferior a 0,01%,

245544

25



el cual no da señal alguna de que ataque los moldes.

- Ejemplo 5º.- Se polimerizan 200 partes en peso de etileno siguiendo las indicaciones del Ejemplo 1º y la suspensión obtenida de polietileno de baja presión se trata durante una hora a temperatura de 60 a 65 grados con 800 partes en peso de ácido clorhídrico metanolizado al 10%. Se aspira el polietileno purificado, se le lava con 500 partes en peso de metanol y a continuación se le calienta durante una hora, bajo refrigeración por reflujo, con una solución de una parte en peso de hidróxido sódico en 2000 partes en peso de agua. Luego se aspira y se lava con agua. El polietileno obtenido presenta un peso molecular de 60000 y un contenido de cenizas inferior a 0,01%; al trabajarlo no da indicios de atacar los moldes en manera alguna.
- 5.
- 10.
15. Ejemplo 6º.- Se polimerizan, siguiendo las indicaciones del Ejemplo 1º, 200 partes en peso de etileno, se aspira el polietileno de baja presión obtenido, se le lava con 100 partes en peso de metanol y se le calienta durante una hora bajo refrigeración por reflujo con una solución de 10 gramos de ácido oxálico en 1000 partes en peso de agua. El polietileno así purificado es aspirado y se le agita durante una hora a temperatura de 70 a 80 grados con una solución de un gramo de oleato sódico en 1000 partes en peso de agua. A continuación se aspira y se lava con agua. Se obtiene un polietileno con un peso molecular de 60000 y un contenido de cenizas inferior a 0,01%, el cual no da indicio alguno de que ataque los moldes.
- 20.
- 25.

245544

25 NOV



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:

5. 1.- Procedimiento para mejorar las propiedades de las poliolefinas de baja presión, purificadas con alcoholes anhidros o con soluciones alcohólicas o acuosas de ácidos, caracterizado por el hecho de tratar las poliolefinas de baja presión con soluciones de materias alcalinas, con adición en ciertos casos de combinaciones epóxicas o alcoholes acetilénicos.
10. 2.- Procedimiento para mejorar las propiedades de las 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.

JAIME ISERN MIRALLES