

AÑO 1958

Expediente núm.



245572

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

245572

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de MONTECATINI, Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica y de DON KARL ZIEGLER, de nacionalidad
italiana y alemana domiciliado en Milán (Italia) y Mülheim-Ruhr (Alemania)
calle de Via F. Turati = Kaiser Wilhelm-Platz núm. 18 y 1

por:

«METODO PARA PURIFICAR POLIMEROS OLEFINICOS SOLIDOS».

Nº 10192

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.

CASE "0.80".

26



245572

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

Por "METODO PARA PURIFICAR POLIMEROS OLEFINICOS SOLIDOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa' Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia) Via F. Turati, n° 18, y de Don KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, domiciliado en MULHEIM-RUHR (Alemania), Kaiser Wilhelm-Platz, núm. 1.

= . =

26 NO



MEMORIA DESCRIPTIVA

245572

- La presente invención se refiere a un método para purificar polímeros sólidos de olefinas tales como polipropileno, polibuteno, poliestireno, etc., obtenidos bajo presión reducida y con ayuda de catalizadores a base de complejos metálicos, cuyo método hace posible obtener poliolefinas casi completamente libres de fracciones de polímeros de bajo peso molecular y de impurezas orgánicas, y particularmente adecuadas para ser hiladas y para la extrusión en general.
- 5.
- De patentes o solicitudes de patente precedentes de los solicitantes se desprende que un procedimiento particularmente ventajoso para producir polímeros elevados de olefinas que presentan características excepcionales, consiste esencialmente en llevar a cabo la polimerización en un medio inerte (en general un hidrocarburo obtenido por destilación del petróleo), utilizando como catalizadores compuestos organometálicos, preferiblemente compuestos de alquil-aluminio, acoplados con compuestos de metales pertenecientes al primer subgrupo del grupo IV, V e VI de la Tabla Periódica según Mendeleiev.
- 10.
- 15.
- También es sabido que, seleccionando adecuadamente el catalizador dentro del alcance mencionado, esto es, utilizando compuestos de metal de transición sólidos en los que el metal tiene una valencia más baja que su valencia máxima, la polimerización puede ser guiada hacia la producción de polímero predominantemente cristalizables que tienen un peso molecular muy alto.
- 20.
- 25.
- Tales polímeros, no obstante, siempre contienen cierta proporción de sustancias que pueden ser extraídas con acetona, éter y heptano (en la práctica un polímero de estereobloque no cristalizable o parcialmente cristalizable, o también un polí-



26 NOV

245572

mero cristalizable pero con un peso molecular muy bajo) y una pequeña cantidad de sustancias inorgánicas derivadas de la descomposición del catalizador utilizado en la polimerización.

5. Todas estas sustancias han de ser consideradas como impurezas ya que presentan una influencia negativa sobre las operaciones de configuración subsiguientes.

10. De hecho, mientras que por una parte la presencia de fracciones de polímeros amorfos o en todo caso de peso molecular muy bajo, vuelve más o menos pegajoso el conjunto del polímero de modo que entorpece la extrusión y, en particular, la hilatura del polímero (y esta característica de pegajosidad permanece también en el artículo terminado), por otra parte los residuos inorgánicos favorecen la descomposición del mismo polímero disminuyendo su resistencia contra la acción de la luz y del oxígeno y producen una descoloración que es indeseable desde el punto de vista estético.

15. Al mismo tiempo, otra vez durante la manufactura a altas temperaturas, los cloruros metálicos tienden a descomponerse con el resultado de la producción de ácido clorhídrico que puede corroer los aparatos.

20. El método adoptado hasta ahora a fin de eliminar los inconvenientes mencionados anteriormente da buenos resultados, pero implica una serie completa de operaciones después de la polimerización; tales operaciones vuelven notablemente largo y caro el procedimiento.

25. Así, por ejemplo, en el caso del polipropileno, el polímero puede ser sometido a extracciones sucesivas con acetona, éter y heptano, y luego a un tratamiento con soluciones acuosas ácidas o alcalinas o con alcoholes; el producto que

245572²⁶ N3



.4.

se obtiene tiene un notable grado de pureza pero es evidente que el ciclo de trabajo resulta más bien voluminoso en lo que se refiere a los aparatos y reactivos necesarios, a la producción por hora y, por tanto, a los gastos.

5. Ahora se ha encontrado, y ello constituye el objeto de la presente invención, un método simple y económico que hace posible producir un polímero de olefinas, en particular polipropileno, con un alto grado de cristalinidad y pureza (en el significado mencionado anteriormente) que es particularmente adecuado para la transformación en fibras.
10. De hecho se ha encontrado que, si un polímero obtenido con ayuda de catalizadores estereoespecíficos, esto es, un polímero que es de lo más cristalizabile pero contiene hasta 25-30% de polímeros amorfos o estereobloque y 0.5 a 5% de productos inorgánicos, calculados como cenizas, es sometido a un simple tratamiento de lavado con disolventes orgánicos clorados que contienen de 1 a 10% en peso de ácido clorhídrico, las impurezas contenidas en el polímero pueden ser eliminadas de una manera prácticamente completa para los usos prácticos del polímero.
15. La invención proporciona un método de purificar polímeros de alto peso molecular y sólidos de alfa-olefinas, que contienen una mayor proporción de polímero altamente cristalizabile y menores proporciones de polímero no cristalizabile y de impurezas inorgánicas, el cual comprende el someter el polímero bruto a la acción de un disolvente orgánico capaz de hinchar el polímero cristalizabile de disolver el polímero no cristalizabile y un ácido mineral capaz de disolver las impurezas inorgánicas y lavando subsiguientemente para eliminar el ácido mineral.
20. La invención proporciona un método de purificar polímeros de alto peso molecular y sólidos de alfa-olefinas, que contienen una mayor proporción de polímero altamente cristalizabile y menores proporciones de polímero no cristalizabile y de impurezas inorgánicas, el cual comprende el someter el polímero bruto a la acción de un disolvente orgánico capaz de hinchar el polímero cristalizabile de disolver el polímero no cristalizabile y un ácido mineral capaz de disolver las impurezas inorgánicas y lavando subsiguientemente para eliminar el ácido mineral.
25. La invención proporciona un método de purificar polímeros de alto peso molecular y sólidos de alfa-olefinas, que contienen una mayor proporción de polímero altamente cristalizabile y menores proporciones de polímero no cristalizabile y de impurezas inorgánicas, el cual comprende el someter el polímero bruto a la acción de un disolvente orgánico capaz de hinchar el polímero cristalizabile de disolver el polímero no cristalizabile y un ácido mineral capaz de disolver las impurezas inorgánicas y lavando subsiguientemente para eliminar el ácido mineral.
30. La invención proporciona un método de purificar polímeros de alto peso molecular y sólidos de alfa-olefinas, que contienen una mayor proporción de polímero altamente cristalizabile y menores proporciones de polímero no cristalizabile y de impurezas inorgánicas, el cual comprende el someter el polímero bruto a la acción de un disolvente orgánico capaz de hinchar el polímero cristalizabile de disolver el polímero no cristalizabile y un ácido mineral capaz de disolver las impurezas inorgánicas y lavando subsiguientemente para eliminar el ácido mineral.

245572

26 NOV



Preferiblemente se emplea un disolvente orgánico clorado.

5. Entre los compuestos orgánicos clorados que son más activos en el tratamiento de purificación se ha de incluir los siguientes: tricloroetileno, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono.

10. El tratamiento puede ser llevado a cabo en una sola fase, continuamente o por lotes, preferiblemente a una temperatura muy cercana al punto de ebullición del disolvente, dentro de una gama de tiempos variable de acuerdo con la concentración del ácido clorhídrico. En general, con concentraciones comprendidas dentro de los límites mencionados anteriormente, es suficiente reflujar el producto durante varias horas, pero la duración del tratamiento puede ser reducida considerablemente si el disolvente clorado es saturado con ácido clorhídrico.

15. Como indicación, cuando se opera con tricloroetileno, se ha obtenido buenos resultados a 80-90°C, preferiblemente a 80-85°C. La relación de la cantidad de disolvente utilizado al peso de polímero es de 2:1 a 50:1.

20. Cuando el proceso de lavado descrito anteriormente ha terminado, el polímero es filtrado, preferiblemente en caliente, el ácido clorhídrico retenido en el polímero, si es que lo hay, es eliminado mediante más tricloroetileno (u otro disolvente orgánico equivalente) o agua, y el polímero es secado finalmente

25. por calentamiento, preferiblemente en un secadero al vacío.

30. De acuerdo con una característica de la invención, la suspensión del polímero en un disolvente clorado y ácido clorhídrico puede ser tratada con amoníaco gaseoso hasta que es neutralizada, luego el producto es filtrado y lavado con agua, en caso deseado mezclada con un agente de actividad superficial



245572 26 NOV.

que hace posible humectar el polímero, a fin de eliminar el cloruro amónico formado durante este procedimiento.

5. Es evidente que las anteriores condiciones de trabajo pueden ser variadas dentro de una gama muy amplia dependiente de la mayor o menor pureza del polímero a purificar; por el contrario, han de ser consideradas como un límite máximo que es inútil rebasar ya que, aun partiendo de las peores condiciones, esto es, de un polímero que contenga hasta 30% de productos gomosos y 5% de cenizas, se obtiene un polímero que no contiene más allá de 2% de polímero amorfo y/o de bajo peso molecular y que tiene un contenido en cenizas comprendido en la gama de unos pocos centigramos.
- 10.

Un polímero de esta naturaleza es perfectamente satisfactorio para la hilatura, y se obtiene artículos que tienen características muy buenas.

15.

En lo que se refiere a la cantidad de ácido clorhídrico gaseoso que puede ser disuelto en los disolventes clorados en cuestión, es oportuno apuntar, meramente a título de ejemplo, que una solución de cloroformo saturada a 10°C contiene 1.83 g/l de HCl, mientras que una solución saturada de tetracloruro de carbono contiene 6.19 g/l de HCl a 20°C.

20.

Los siguientes ejemplos son facilitados para ilustrar la invención.

E J E M P L O 1.

25.

Se introduce 10 kg de polipropileno con un contenido de cenizas de 0.92% y que contiene 14% de sustancias extraíbles con n-heptano hirviente, en un reactor esmaltado de 500 l al que se ha añadido 500 kg de tricloroetileno (345 litros) y 50 kg de ácido clorhídrico con una densidad de 1.18.



245572

26 NOV 1951

Esta mezcla es reflujaada durante 4 horas, filtrada en caliente, lavada con tricloroetileno fresco y luego con agua hasta que ha desaparecido el ácido clorhídrico.

5. Finalmente es secada por calentamiento en un secadero al vacío.

El polímero obtenido contiene 0.06% de ceniza y aproximadamente 1% de polipropileno extraíble con n-heptano.

E J E M P L O 2.

10. Se somete a un tratamiento de lavado como en el ejemplo precedente 10 kg de propileno que contiene 14% de polímero extraíble con acetona hirviente y 0.9% de cenizas. Después de secado, el polímero contiene 0.1% de polímeros extraíbles con acetona y 0.08% de cenizas.

E J E M P L O 3.

15. 10 kg de polipropileno que contiene 0.5% de cenizas y 22% de polímeros extraíbles con n-heptano hirviente son reflujaados durante 4 horas con 180 kg de tricloroetileno y 20 kg de ácido clorhídrico concentrado.

20. El producto obtenido es filtrado, lavado con tricloroetileno y acetona y finalmente con agua.

El polímero después de secarlo contiene 0.01% de cenizas y alrededor de 2% de polímeros extraíbles con n-heptano.

E J E M P L O 4.

25. 10 kg de polipropileno que contiene 22% de polímeros extraíbles con n-heptano hirviente y 0.5% de cenizas son tratados durante 2 horas al punto de ebullición con tricloroetileno saturado con ácido clorhídrico gaseoso.

30. Después de la filtración, lavado con acetona y secado, se obtiene un polímero que contiene 1.3% de polímeros extraíbles con n-heptano y 0.15% de cenizas.



26 NOV

EJEMPLO 5.

245572

5. 100 g de polipropileno, preparado utilizando trietil-
-aluminio y $TiCl_3$ como catalizador en n-heptano, son suspendi-
dos en 5000 g de tetracloruro de carbono, saturados con ácido
clorhídrico gaseoso, en un frasco de vidrio de 10 litros. Esta
suspensión es calentada al punto de ebullición durante 2 horas
mientras se agita vigorosamente. El ácido presente es neutrali-
zado entonces haciendo borbotear amoníaco gaseoso a través de
la masa, el polímero es filtrado por aspiración y luego es la-
vado con acetona y con agua hasta que la reacción de los iones
de cloro ha desaparecido. Finalmente es secado bajo nitrógeno.

La variación de las características del polímero son
las siguientes:

Polímero	viscosidad intrínseca	contenido en cenizas, %	extracto de acetona, %	extracto etéreo, %	extracto con n-heptano, %
Polímero inicial	1.1	0.14	9.30	8.33	10.4
Polímero tratado	1.49	0.015	1.97	1.34	0.36
Polímero inicial	3.1	0.17	2.0	5.2	9.2
Polímero tratado	3.33	0.015	0.41	0.73	0.3



245572

E J E M P L O 6.

La purificación del ejemplo precedente es repetida operando con 5000 g de una mezcla consistente en 90% de tetracloruro de carbono y 10% de ácido clorhídrico acuoso concentrado.

5. El polímero, lavado y secado, presenta las siguientes variaciones en sus características:

Polímero	viscosidad intrínseca	contenido en cenizas, %	extracto de acetona, %	extracto etéreo, %	extracto con n-heptano, %
Polímero inicial	1.1	0.14	9.3	8.33	10.4
Polímero tratado	1.4	0.05	1.94	0.39	0.66
Polímero inicial	3.1	0.17	2.0	5.2	9.2
Polímero tratado	3.58	0.06	1.04	0.71	0.83

E J E M P L O 7.

10. 100 g de polipropileno, preparado utilizando trietil-aluminio y tetracloruro de titanio en n-heptano, son suspendidos en 5000 g de cloroformo saturado con ácido clorhídrico gaseoso, en un frasco de vidrio pyrex de 10 litros.

15. La suspensión así obtenida es calentada al punto de ebullición durante 2 horas mientras se agita vigorosamente. El ácido presente es neutralizado entonces haciendo borbotear amoníaco gaseoso a través de la masa, el polímero es filtrado bajo aspiración, es lavado con acetona y con agua hasta que la reacción de los iones cloro han desaparecido. Finalmente es secado bajo nitrógeno.

20. El polímero presenta las siguientes variaciones en sus características:

245572 26 NOV.



Polímero	viscosidad intrínseca	contenido en cenizas, %	extracto de acetona, %	extracto etéreo, %	extracto con n-heptano, %
Polímero inicial	1.1	0.14	9.3	8.33	10.4
Polímero tratado	1.27	0.043	0.29	0.47	0.49
Polímero inicial	3.1	0.17	2.0	5.2	9.2
Polímero tratado	3.7	0.01	0.10	1.1	2.92

E J E M P L O 8.

5. La purificación es llevada a cabo como en el ejemplo precedente, operando con 5000 g de una mezcla consistente en 90% de cloroformo y 10% de ácido clorhídrico acuoso concentrado. El polímero, después de lavado y secado, presenta las siguientes variaciones en sus características:

Polímero	viscosidad intrínseca	contenido en cenizas, %	extracto de acetona, %	extracto etéreo, %	extracto con n-heptano, %
Polímero inicial	1.1	0.14	9.3	8.33	10.4
Polímero tratado	1.32	0.02	0.11	0.77	0.49
Polímero inicial	3.1	0.17	2.0	5.2	9.2
Polímero tratado	3.82	0.016	0.29	0.55	3.14

E J E M P L O 9.

100 g de polipropileno preparado utilizando trietil-alu-

245572

26 No



- minio y $TiCl_3$ en n-heptano son suspendidos en 5000 g de cloruro de metileno saturado con ácido clorhídrico gaseoso en un frasco de vidrio de 10 litros. Entonces la suspensión es calentada hasta la temperatura de ebullición durante 2 horas mientras se
5. agita vigorosamente. El ácido presente es neutralizado entonces haciendo borbotear amoníaco gaseoso a través de la masa; el polímero es filtrado bajo aspiración y lavado con acetona y con agua hasta que la reacción de los iones cloro ha desaparecido. Finalmente es secado bajo nitrógeno. Las variaciones en las
10. características del polímero son las siguientes:

Polímero	viscosidad intrínseca	contenido en cenizas, %	extracto de acetona, %	extracto etéreo, %	extracto con n-heptano, %
Polímero inicial	1.1	0.14	9.3	8.33	10.4
Polímero tratado	1.4	0.0089	0.83	0.11	0.28
Polímero inicial	3.1	0.17	2.0	5.2	9.2
Polímero tratado	3.44	0.036	0.1	1.28	0.75

E J E M P L O 10.

- La purificación es llevada a cabo como en el ejemplo precedente, operando con 5000 g de una mezcla consistente en 90% de cloruro de metileno y 10% de ácido clorhídrico acuoso concentrado. El polímero lavado y secado presenta las siguientes variaciones en sus características:
- 15.



26 NOV 1951

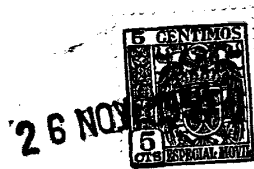
245572

Polímero	viscosidad intrínseca	contenido en cenizas, %	extracto de acetona, %	extracto etéreo, %	extracto con n-heptano, %
Polímero inicial	1.1	0.14	9.3	8.33	10.4
Polímero tratado	1.45	0.0244	1.54	0.138	1.22
Polímero inicial	3.1	0.17	2.0	5.2	9.2
Polímero tratado	3.58	0.011	0.59	0.81	0.74

Todos los Ejemplos indicados se refieren al polipropileno.

No obstante, es de notar que el método de purificación según el presente invento puede ser aplicado fácilmente a todos los polímeros de olefinas que tengan un alto grado de cristalizabilidad y pureza, obtenidos bajo presiones reducidas en presencia de un medio hidrocarburado dispersante y con ayuda de catalizadores que contienen derivados metálicos, tales como polibuteno, poliestireno, etc. Además, todos los ejemplos precedentes se refieren a disolventes orgánicos clorados que contienen ácido clorhídrico. Este último no ha de ser considerado como el único ácido susceptible de ser empleado y, en caso deseado, se puede substituir por el ácido nítrico.

De hecho, se ha obtenido buenos resultados en algunas marchas empleando una mezcla que contiene 95 partes en peso de tricloroetileno y 5 partes de ácido nítrico con una densidad de 1.4.



245572

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 16.933 del 27 de Noviembre de 1.957:

5. 1. Método para purificar polímeros olefínicos sólidos obtenidos bajo presiones reducidas en presencia de un medio hidrocarburado, con ayuda de catalizadores que contienen derivados metálicos, caracterizado porque el polímero, inmediatamente después de la eliminación del medio hidrocarburado, es sometido esencialmente a la acción de un disolvente orgánico que tiene
10. una acción hinchante sobre la porción de polímero cristalizable y alto peso molecular y una acción disolvente sobre las otras fracciones de polímero presentes en la masa polimerizada, a la acción secundaria de un ácido mineral en el que son solubles las impurezas inorgánicas, a uno o más tratamientos de lavado
15. con líquidos capaces de eliminar completamente el ácido mineral, y a secado por calentamiento al vacío.
20. 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros de olefinas sólidos son sometidos a la acción de disolventes orgánicos clorados en mezcla con soluciones acuosas de ácido clorhídrico o en las que se ha disuelto ácido clorhídrico gaseoso.
25. 3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros sólidos de olefina son sometidos a la acción de disolventes orgánicos clorados que contienen ácido nítrico.



2455722 8 NOV

4. Método según las reivindicaciones 1, 2 y 3, aplicado más particularmente a la purificación de polipropileno, caracterizado porque se utiliza tricloroetileno, cloroformo, cloruro de metileno o tetracloruro de carbono como disolvente orgánico clorado.
5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero sólido es sometido a la acción del disolvente y del ácido a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición del disolvente, preferiblemente a una temperatura cercana al punto de ebullición del disolvente.
6. Método según las reivindicaciones 2 y 3, más particularmente aplicado a la purificación de polipropileno, caracterizado porque el disolvente contiene de 1 a 20% de ácido clorhídrico.
7. Método según las reivindicaciones 1 a 3, aplicado más particularmente a la purificación de polipropileno, caracterizado porque se utiliza una mezcla consistente en 95 partes en peso de tricloroetileno y 5 partes en peso de ácido nítrico con una densidad de 1.4.
8. Método según las reivindicaciones 1, 2 y 4, consistente en tratar la suspensión del polímero en un disolvente clorado y ácido clorhídrico con amoníaco gaseoso hasta que la mezcla es neutralizada, filtrar y lavar con agua a la que es añadido un agente de actividad superficial, cuyo agente hace posible humectar el polímero a fin de eliminar el cloruro amónico formado.
9. Método para purificar polímeros olefínicos sólidos. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de quince hojas, foliadas y escritas a máquina

245572

26 NOV



por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

Madrid, a 26 de Noviembre de 1.958.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica y de Don KARL ZIEGLER.

5.

P. a.

JAISE ISERN MIRALLES
P. P.

tr:jmo
mr/m.m.