

259588

CERTIFICADO

DE

ADICION

por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 245.167", por "Procedimiento para la elaboración ulterior de poliolefinas obtenidas a baja presión", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en MARL (Kr. Recklinghausen).- Alemania Occidental.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente Certificado de Adición se refiere a mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº 245.167 por "Procedimiento para la elaboración ulterior de poliolefinas obtenidas a baja presión".

- 5. La citada patente principal concierne al referido procedimiento de acabado de dichas poliolefinas y se caracteriza porque se trata con agua la poliolefina bruta de baja presión que se presenta en la polimerización, con compuestos orgánicos líquidos que contienen oxígeno, en los cuales todas las valencias del oxígeno están enlazadas a átomos de carbono. Estos compuestos orgánicos líquidos que contienen oxígeno son adicionados, por regla general, a las suspensiones de poliolefinas de baja presión que se presentan en la polimerización. Entonces, eventualmente después de la eliminación de los diluentes utilizados en la polimerización, es tratado con agua a la que se
- 10.
- 15.

259386,



puede agregar, para facilitar la humectación, reducidas cantidades de una substancia de actividad superficial.

- Se ha encontrado que en desarrollo ulterior del procedimiento, según la ya citada patente principal, se pueden elaborar ulteriormente las poliolefinas de baja presión utilizando, mas ventajosamente, como compuestos orgánicos que contienen oxígeno líquidos o sólidos disueltos en disolventes apropiados, compuestos cuya agrupación atómica  $-CO-\underset{|}{\underset{|}{C}}-CO-$  puede reaccionar en la forma  $-CO-\underset{|}{\underset{|}{C}}=C(OH)-$ .
- 5.
10. Compuestos orgánicos apropiados son, por ejemplo, acetilacetona, benzilacetona, ácido acetoacético y sus ésteres, como el éster acetoacético, benzilacetilacetona y otros en que la forma cetónica está en equilibrio, por una parte, con la agrupación atómica  $-CO-\underset{|}{\underset{|}{C}}-CO-$  y, por la otra, la forma enólica con la agrupación atómica  $-CO-\underset{|}{\underset{|}{C}}=C(OH)-$ . Los compuestos son utilizados en cantidades de 0,1 a 5%, preferentemente de 1 a 2% en peso, referidos al dispersante. Es importante adicionar los compuestos en forma anhidra, puesto que solo con reducidos vestigios de humedad ya pueden transformar componentes del catalizador mixto mediante hidrólisis en hidróxidos difícilmente solubles.
- 15.
- 20.
- Se adicionan los compuestos orgánicos líquidos a las suspensiones brutas o disueltas, obtenidas en la polimerización de baja presión consistentes en poliolefinas, restos de catalizadores mixtos y diluentes, dejándolos reaccionar durante 10 a 120 minutos, preferentemente conviene de 30 a 60 minutos, a temperaturas entre 0 y 100 grados, ventajosamente entre 40 y 50 grados. Los restos de catalizadores mixtos son al efecto transformados en compuestos, en parte solubles en los medios de dilución, y en parte hidrosolubles.
- 25.
- 30.

259386



A continuación puede ser tratado con agua y entonces la poliolefina remanente puede ser separada de agua y diluyente y ser lavada. Pero, en general, es más ventajoso separar el diluyente inmediatamente a continuación al tratamiento con los compuestos orgánicos líquidos, y tratar entonces solamente con agua, y lavar.

5.

El tratamiento con agua es llevado a cabo a temperaturas entre 0 y 30 grados, ventajosamente entre 10 y 25 grados, con dos a cinco veces la cantidad referida a la poliolefina.

10.

El lavado con agua, convenientemente repetido varias veces, ha de llevarse a cabo sin demora, para evitar que los compuestos de complejo se conviertan por hidrólisis en hidróxidos insolubles.

15.

Para facilitar el mezclado se puede adicionar eventualmente al agua de lavado reducidas cantidades de una substancia de actividad superficial entre las cuales se prestan bien los mojan-tes no ionógenos obtenidos mediante etoxilación, como el producto de transposición de 1 mol del alcohol laurílico con 7 moles de óxido de etileno; además, asimismo, mojan-tes aminoactivos,

20.

como estearato sódico y la sal sódica de la amida de ácido oléico de la metilsarcosina, y mojan-tes cationactivos, como cloruro de estearil-di-metil-bencil-amonio. Puesto que estas substancias de actividad superficial pueden ser retenidas de modo adsortivo por las poliolefinas de baja presión, no es conveniente utilizar

25.

mojan-tes de la naturaleza de los que contienen grupos agresivos, como son los sulfonatos y sulfatos.

30.

Eventualmente se puede intercalar un lavado con soluciones de álcali acuosas diluidas, por ejemplo, lejía de sosa de 0,1 a 1%, para asegurar la eliminación de los compuestos de aluminio hidrolizados en el lavado con agua como aluminato. La poliole-



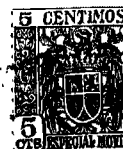
219388

fina de baja presión es finalmente separada de modo conocido mediante filtración, decantación o centrifugado, y secada. Se obtienen productos perfectamente incoloros con contenidos en cenizas de menos de 0,02%, porque los productos de transposición de los catalizadores mixtos con los enoles, incluso con abullición con agua prolongada, se hidrolizan esencialmente mas despacio que los productos de transposición con los compuestos utilizados hasta el presente.

5. EJEMPLO 19.- Se adicionan a 1067 partes en peso de una suspensión consistente en, aproximadamente, 60 partes en peso de polietileno de baja presión, unas 7 partes en peso de un catalizador mixto, obtenido a base de cantidades aproximadamente iguales en peso de tetracloruro de titanio y cloruro de dietilaluminio y, aproximadamente, 1000 partes en peso de isopropilciclohexano, 39 partes en peso de acetilacetona con un contenido en agua de menos de 10 mg. por litro. Se agita durante unos 60 minutos a 50 grados bajo exclusión de aire y de humedad. Desaparece al efecto la coloración parduzca al principio, virando paulatinamente a violerrojizo. Al cabo de 60 minutos se enfría a 5 grados, se adicionan alrededor de 250 partes en peso de agua, y se mezcla bien a fondo durante 10 minutos. A continuación y por aspiración es eliminado el polietileno y lavado tres veces, cada vez con 1000 partes en peso de un agua que contiene, aproximadamente, un 1% de éter alkilfenol-poliglicólico. Finalmente es posteriormente lavado con agua clara, aspirado y secado. Se obtiene un polietileno perfectamente incoloro con un contenido en cenizas menor de un 0,010%.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. EJEMPLO 20.- 764 partes en peso de una suspensión de polietileno de baja presión, que es obtenida mediante polimerización de etileno en 660 partes en peso de hexano, bajo empleo de 1,9 par-

259386



- tes en peso de tetracloruro de titanio y 1,8 partes en peso de monocloruro de dietilaluminio, y que contiene 100 g. de polietileno, son enérgicamente agitadas a 40 grados con 25 partes en peso de etiléster acetoacético. El polimerizado, al principio parduzco, vira a rojoparduzco. Es enfriado después de 45 minutos a 10 grados y tratado con 200 partes en peso de agua a 0 grados durante ulteriores 15 minutos. Entonces es separado el polietileno del dispersante y agente de disociación en el filtro de aspiración y amasado tres veces en 1000 partes en peso de agua a la que están añadidos 0,5% de un éter alkilfenol-poliglicólico, separando al efecto cada vez el agua de lavado. Finalmente el producto es lavado repetidas veces con agua pura y secado a 80 grados. El polietileno obtenido es incoloro y tiene un contenido en cenizas de un 0,015%.
5. 10.

N O T A

15. Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana de adición nº C 19388 IVb/39c., depositada el 11 de Julio de 1959, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:
20. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 245.167 por "Procedimiento para la elaboración ulterior de poliolefinas obtenidas a baja presión", caracterizadas porque para dicho acabado se utilizan compuestos orgánicos que contienen oxígeno, cuyos compuestos son líquidos o bien sólidos disueltos en disolventes apropiados, y cuya agrupación atómica
25.  $-CO-QH-CO-$  esté en condiciones de reaccionar en la forma  $-CO-Q=C(OH)-$ .

259386

2. VII. 1960



2.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº 245.167 por "Procedimiento para la elaboración ulterior de poliolefinas obtenidas a baja presión".

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

Madrid, a 2 de Julio de 1960.

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

p. a.

*[Handwritten signature]*