



MAY. 1962

277293

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION Y ESTABILIZACION DE POLIMEROS LINEALES CRISTALINOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILANO (Italia), Largo Guido Donegani, núms. 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la purificación y estabilización de polímeros alfa-olefínicos obtenidos con ayuda de catalizadores estereoespecíficos.

- Se conocen y se usan extensamente procedimientos para obtener polímeros sólidos de etileno, propileno y otras alfa-olefinas que presentan gran linealidad y regularidad de estructura asociadas en general con gran cristalinidad.
5. Estos valiosos polímeros se obtienen con nuevos tipos de sistemas catalíticos que son activos ya a presiones

10. bajas y se llaman "estereoespecíficos" o "coordinados"; tales



277293 12

5. catalizadores están constituidos por lo general por el producto de la reacción entre un compuesto metaloorgánico y un compuesto de metal de transición (para este fin se utilizan ampliamente los compuestos metaloorgánicos de aluminio hechos reaccionar con compuestos de titanio).
- Aunque, con la ayuda de sistemas catalíticos mejorados que son particularmente activos, es actualmente posible obtener gran productividad de dichos catalizadores de manera que se logren polímeros que contengan una cantidad mínima de residuos catalíticos, cierta cantidad de compuestos metálicos empleados como catalizadores quedan sin embargo siempre presentes en el polímero final y se hallan en las cenizas.
- 10.
15. Por otra parte, no puede excluirse que durante las diversas operaciones de preparación y acabado de los polímeros (a menos que se empleen caras instalaciones a prueba de corrosión), se incorporen a éstos vestigios de compuestos metálicos (por ejemplo, de hierro) derivados de la corrosión de los aparatos de reacción o tratamiento.
20. En realidad, por la reacción de los residuos catalíticos con el agua o con compuestos que contienen hidrógeno activo se desarrolla un medio ácido que puede causar la corrosión de las partes metálicas.
25. Por otro lado, se ha comprobado que la presencia de residuos metálicos procedentes del catalizador o producidos por corrosiones del polímero no se limita a causar la formación de un determinado contenido de cenizas; en efecto, incluso si (por actuar con sistemas catalíticos que tengan actividad elevadísima o por tratar apropiadamente los polímeros) se reduce el contenido de cenizas a valores inferiores a los que
- 30.

2772 93



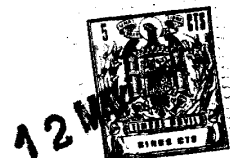
en general no son ya peligrosos (por ejemplo, inferiores al 0,1% en peso), quedan todavía en el polímero residuos metálicos que, por mecanismos aun no bien aclarados, causan fenómenos de inestabilidad del polímero con el tiempo (por ejemplo, disminuyendo su resistencia al calor, a la luz y a la oxidación) y ocasionan por lo tanto descoloración más o menos intensa de dicho polímero.

- 5.
- Por último, con la presencia de residuos metálicos, incluso si el polímero está estabilizado, estos fenómenos conservan más o menos su gravedad y con frecuencia se observa el empeoramiento del color con el tiempo en presencia de estabilizadores (cambio del color).
- 10.

- Es evidente, por lo tanto, la necesidad de eliminar, por un tratamiento adecuado, la mayor parte del catalizador residual, con lo que se evita la formación de un medio corrosivo que suscita ulteriores poluciones, así como, por otra parte, la necesidad de hallar un método que permita inactivar (en cuanto atañe a la inestabilidad del polímero, la coloración y el cambio de color) los compuestos metálicos residuales que se hallen, incluso en cantidades mínimas, en el polímero.
- 15.
- 20.

- Se conocen ya procedimientos para purificar el polímero bruto, que comprenden la inactividad de los residuos catalíticos por tratamiento con un agente apropiado, capaz también de solubilizar o eliminar los componentes del catalizador después de transformarlos en compuestos inertes.
- 25.

- Se usan ampliamente, por ejemplo, los compuestos que contienen un hidrógeno activo, tales como el agua, los alcoholes monohidroxílicos y polihidroxílicos, los compuestos enólicos, etc., asociados o no con compuestos aptos para formar complejos solubles con los metales del catalizador (ácido
- 30.



tartárico, ácido cítrico, ácido etilendiamino-tetraacético, acetilacetona, etc.); empleados con extensión particularmente mayor son el lavado con agua, a menudo alcalinizado o acidificada, o con alcoholes alifáticos, por ejemplo los que contienen 1 a 8 átomos de carbono.

5. Para neutralizar la acidez desarrollada con estos tratamientos, se adopta con frecuencia el lavado con agentes alcalinos; por ejemplo, NH_3 gaseoso, hidróxidos, carbonatos, sales básicas, alcóxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, aminas, etanolaminas, etc.

10. Esto implica, sin embargo, la necesidad de ulteriores tratamientos cuidadosos de lavado para eliminar todos los vestigios de medio alcalino, tratamientos que, no obstante, no eliminan los inconvenientes del segundo tipo (inestabilidad, cambio de color) del polímero acabado, el cual, por el contrario, con frecuencia se "sensibiliza" respecto a estos inconvenientes si no se han eliminado completamente la sustancia básica y sus productos de reacción.

15. Ahora se ha descubierto un procedimiento particular para purificar el polímero bruto, que reduce o limita los inconvenientes antes mencionados relativos al contenido de cenizas, a la corrosión y a los fenómenos de inestabilidad, coloración y cambio de color.

20. Un objeto de este invento es un procedimiento mejorado para purificar polímeros sólidos de etileno o alfa-olefinas obtenidos con ayuda de catalizadores estereoespecíficos a base de un compuesto metaloorgánico y un compuesto de metal de transición, procedimiento que permite evitar la polución del polímero por las instalaciones metálicas a causa de la acción de la acidez libre y reducir

25. 30.



el contenido de cenizas del polímero final.

Otro objeto del invento es un método para mejorar la estabilidad y la coloración, así como el cambio de color en presencia de estabilizadores "maculantes", de los polímeros de etileno o alfa-olefina obtenidos con ayuda de los sistemas catalíticos antes mencionados.

5.

En efecto, se ha descubierto que tratando, en ausencia de aire y de humedad, el polímero bruto con un alcohol monovalente o polivalente que contenga en disolución un compuesto de un alcohol alifático polivalente en que uno o más átomos de hidrógeno de los hidroxilos estén substituídos por un metal alcalino o alcalinotérreo, se logran todos los objetos antes mencionados.

10.

Como ejemplos de alcoholes usados para el lavado cabe mencionar los alcoholes alifáticos que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, los glicoles alifáticos, el glicerol, etc.; más particularmente se prefieren los alcoholes inferiores monovalentes (metanol, isopropanol, etc.).

15.

Como compuestos de un alcohol polivalente en que uno o más átomos de hidrógeno de los hidroxilos están substituídos por un metal alcalino o alcalinotérreo, cabe mencionar: el glicolato monosódico ($\text{NaO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), el glicolato disódico, el propilenglicolato monosódico y disódico, los glicerolatos monosódico, disódico y trisódico, los correspondientes derivados de Li, K y Ca, etc.

20.

25.

Estos compuestos pueden prepararse haciendo reaccionar un metal o hidroxido alcalino o alcalinotérreo, en estado concentrado, con el alcohol polivalente; para los fines de este invento su separación en estado puro es necesaria; de hecho, pueden usarse sus soluciones en el exceso de

30.



alcohol polivalente tal como se obtienen de la reacción.

El compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo debe usarse en cantidad estequiométrica por lo menos respecto a la acidez liberada por la reacción del catalizador con el alcohol; se emplea de preferencia un exceso de 1 a 10 veces.

5.

De este modo es posible evitar casi completamente, sino del todo, cualquier ataque de las partes metálicas de la instalación, que por consiguiente puede ser mucho menos cara.

10.

Según otra característica particularmente importante y ventajosa de este invento, se ha descubierto que la presencia de cierta cantidad residual de un compuesto alcalino o alcalinotérreo de un alcohol polivalente en el polímero final es sumamente ventajosa por lo que se refiere a la esta-

15.

bilidad y la coloración; además, impide o reduce en gran manera el cambio de color en presencia de estabilizadores "maculantes".

20.

Esta cantidad puede dejarse en el polímero reduciendo la cantidad de alcohol de lavado de manera que no se elimine del todo el compuesto; también puede añadirse antes del secado, en forma de una solución o efectuando el último lavado con una solución del compuesto alcalino en el alcohol de lavado; o bien, por último, puede añadirse el compuesto alcalino en forma de un polvo al polímero sólido y luego ho-

25.

mogeneizarse la mezcla.

Las cantidades de polialcoholato alcalino que han de usarse con este fin están comprendidas entre 0,005 y 1% en peso del polímero, y de preferencia entre 0,01 y 0,5%.

30.

Los mismos métodos de adición pueden adoptarse cuando, por razones económicas, la acidez desarrollada por



- la descomposición del catalizador se neutraliza de preferencia según otro de los métodos antes mencionados; en este caso, sin embargo, es necesario eliminar (por medio de un cuidadoso tratamiento de lavado con alcohol) todo vestigio de los otros agentes alcalinos contenidos en el polímero.
5. También en este caso la adición de polialcoholato alcalino o alcalinotérreo proporciona las ventajas ya mencionadas, relativas a la estabilidad, la coloración y el cambio de color de los polímeros finales.
10. El procedimiento de este invento se ilustra a continuación con los Ejemplos que siguen, los cuales no implican limitación del alcance del invento.

E J E M P L O 1.

15. 300 g de etilenglicol se tratan a 60-80°C con 50 g de sodio (en trozos pequeños) hasta que el metal está completamente solubilizado.
- Se separa por destilación en vacío el exceso de etilenglicol y se obtiene así un producto cristalino blanco,
20. que corresponde aproximadamente al derivado monosódico del etilenglicol (Na hallado, 22,5%; Na calculado, 27,4%).
- Sin embargo, se sabe por la literatura que el producto de reacción entre el sodio y el glicol contiene una cantidad de sodio inferior a la cantidad estequiométrica.
25. Luego se polimeriza propileno a 70°C, bajo presión de 7 atmósferas y en heptano, con un catalizador a base de $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$; se obtiene así alrededor de 1 kg de polipropileno, que se retira bajo un gas inerte y se
30. centrifuga (también bajo un gas inerte) para eliminar la



12

mayor parte del disolvente hidrocarburo de la polimerización.

5. A continuación se trata el producto por tres veces (con 3 litros cada vez), a 55°C y durante 45 minutos, con soluciones metanólicas del derivado monosódico de etilenglicol obtenido como se ha descrito y que contienen, respectivamente, 8, 4 y 2 g de glicolato por litro de metanol.

10. Después del filtrado final, se seca el polímero, que todavía contiene glicolato sódico.

Después de la estabilización con di-tercibutil-p-cresol (0,2%) y estearato cálcico (0,2%) se moldea el polímero en una prensa para formar láminas de 5 mm de espesor, a temperatura de 280°C y durante 20 minutos.

15. El polímero es perfectamente incoloro y, después de exposición a luz solar mixta (suministrada por una lámpara conforme a la norma ASTM D620-57T), no presenta cambio de color.

20. Otra porción de polímero se trata tal cual se ha descrito, pero el lavado se efectúa con metanol puro (es decir, sin adición de glicolato).

Se moldean algunas láminas en las condiciones descritas y en presencia de los estabilizadores mencionados antes.

25. Después de exposición a una lámpara de luz solar, se produce intensa coloración y cambio de color.

E J E M P L O 2.

30. Polipropileno preparado como en el Ejemplo 1 y purificado con metanol que contiene metóxido sódico se lava



cuidadosamente con metanol puro y luego se seca.

A continuación se añade al polímero seco, en proporción de 0,2% con respecto al polímero, glicolato monosódico preparado tal como se ha expuesto en el Ejemplo 1.

5. Después de la adición de los estabilizadores empleados también en el Ejemplo 1 (es decir, 0,2% de di-tercibutil-p-cresol y 0,2% de estearato cálcico), se moldea el polímero en las condiciones expuestas en el Ejemplo 1.

10. No se observa ninguna coloración de las láminas aun después de exposición a luz solar mixta durante más de 80 horas según la norma ASTM D620-57T.

Los mismos resultados se obtienen si se añade glicolato monosódico al polímero seco en forma de solución metanólica y luego se elimina el disolvente por evaporación en vacío.

15.

En cambio, el polímero sin glicolato aparece coloreado ya después del moldeo.

Se obtiene coloración muy disminuida con respecto al material de comparación (o sea sin adición de glicolato) procediendo también en las condiciones generales descritas antes, pero substituyendo los oxidantes que a continuación se indican por 2,6-di-tercibutil-p-cresol:

20.

- Agerite Superlite (producto comercial de la firma Vanderbilt)
- tiodipropionato de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tercibutil-fenol)-laurilo.

25.

Se ha descubierto también que, procediendo en las mencionadas condiciones generales, puede eliminarse asimismo el estearato cálcico, ya que el glicolato monosódico actúa también como agente anticorrosivo durante el moldeo.



E J E M P L O 3.

Se prepara un glicolato cálcico por reacción de 20 g de calcio metálico con 500 g de etilenglicol, a 60-100°C durante algunas horas.

5. Luego se elimina por destilación el glicol que no ha reaccionado. A continuación, polipropileno obtenido como en el Ejemplo 1 se mezcla con 0,2% en peso de glicolato monocálcico seco. Los resultados obtenidos sometiendo esta mezcla a los ensayos expuestos en el Ejemplo 2 demuestran que
10. el glicolato cálcico tiene un comportamiento muy semejante al del glicolato sódico.

E J E M P L O 4.

15. Polipropileno tratado y secado tal como en el Ejemplo 2, se trata a continuación con una solución metanólica de glicolato sódico, obtenida como en el Ejemplo 1, sin eliminar el exceso de glicol; el glicolato añadido corresponde al 0,2% en peso del polímero.

Luego se vuelve a secar el polímero.

20. También en este caso se obtienen las ventajas expuestas en el Ejemplo 2, como se desprende de los ensayos efectuados con láminas moldeadas a base del producto estabilizado.

25. E J E M P L O 5.

Los mejores resultados del uso del glicolato sódico se observan también claramente cuando se le emplea en la reducida cantidad de 0,025% en peso del polipropileno.



EJEMPLO 6.

23 g de sodio y 95 g de glicerol se hacen reaccionar a 80-90°C hasta que el sodio se ha disuelto por completo.

5. Luego se lava el producto con dioxano para disolver el glicerol que no ha reaccionado.

El glicerato sódico residual es un líquido de color amarillo pajizo y de gran viscosidad.

10. Se le disuelve en metanol y la solución se utiliza para impregnar polipropileno que se ha lavado previamente, en primer lugar con una solución de metilato sódico en metanol y luego varias veces con metanol (como en el Ejemplo 2), y secado, para obtener una adición de 0,2% de glicerato sódico en el polímero.

15. A continuación se añaden los estabilizadores (0,2% de di-tercibutil-p-cresol y 2% de estearato cálcico, calculado a base del polímero) en forma de una solución acetónica.

Seguidamente se eliminan los disolventes en vacío.

20. Las láminas moldeadas a base de este material en las condiciones ordinarias no muestran ninguna coloración incluso después de exposición a luz solar mixta durante más de 80 horas, según la norma ASTM D 620-57T.



2772 93

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana n° 9118/61, depositada el 16 de Mayo de 1.961:

5. 1. Procedimiento para la purificación y estabilización de polímeros lineales cristalinos, de peso molecular elevado, de etileno o alfa-olefinas, obtenidos con ayuda de catalizadores estereoespecíficos, que se caracteriza por el hecho de que el polímero bruto se lava con un alcohol alifático monovalente o polivalente en el que uno o más átomos de hidrógeno de los hidroxilos están substituídos por un metal alcalino o alcalinotérreo, siendo la cantidad de dicho compuesto suficiente para asegurar la neutralización de la acidez desarrollada por la descomposición del catalizador y actuando la presencia de una cantidad residual como estabilizador contra la coloración del polímero por causa de la acción térmica u oxidante en presencia de estabilizadores del tipo maculante.
10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto alcalino o alcalino térreo del alcohol polivalente se emplea en exceso de 1 a 10 veces respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para neutralizar la acidez libre.
15. 3. Procedimiento para la estabilización de poli-
20. -alfa-olefinas contra los cambios de color causados por la
25.

2772 93



- acción térmica u oxidante en presencia de estabilizadores del tipo maculante, caracterizado por el hecho de que al polímero ya purificado se añade un derivado alcalino o alcalinotérreo de un alcohol polivalente, en proporción de 0,005 a 1% y de preferencia de 0,01 a 0,5%, en peso.
5. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el derivado alcalino de un alcohol polivalente es el glicolato monosódico.
10. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el derivado alcalinotérreo de un alcohol polivalente es el glicolato cálcico.
15. 5. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el derivado alcalino de un alcohol polivalente es el glicerato monosódico.
20. 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el derivado alcalino de un alcohol polivalente es el glicerato monosódico.
7. Procedimiento para la purificación y estabilización de polímeros lineales cristalinos.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de trece hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de mayo de 1.962.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES

F. P.

