



305 067

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR POLIOLEFINAS", a favor
de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILAN (Italia)
Largo D. Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la
purificación de poliolefinas y más particularmente de poliole-
finas obtenidas con ayuda de catalizadores estereoespecíficos.

5. Como se sabe, los polímeros obtenidos con catalizado-
res estereoespecíficos (a base del producto de reacción de
un compuesto sólido y cristalino de un metal de transición del
grupo IV, V, VI o VIII del Sistema Periodico de Mendeleiev
con valencia inferior a la máxima, y de un compuesto metaloor-
gánico, reductor, de un elemento del grupo I, II o III) contie-



30 5067

nen siempre residuos metálicos procedentes de los citados catalizadores, residuos que conducen a la formación de un contenido de cenizas más o menos alto.

5. La presencia de estos residuos no es deseable porque alteran la transparencia del producto y ejercen influencia negativa sobre la estabilidad térmica y a la oxidación.

10. Se ha observado también que, tratando el polímero con agua o aire para descomponer los catalizadores, persisten los efectos negativos. Por lo tanto, no basta que los metales estén presentes en forma de óxido; al contrario, hay que eliminarlos tanto como sea posible.

Se ha sugerido, por ejemplo, someter los polímeros a lavado en medio ácido o alcalino, normalmente usando como agentes de lavado alcoholes alifáticos.

15. Más particularmente, se conoce un procedimiento de purificación que consiste en tratar los polímeros con alcoholes alifáticos provistos de 1 a 10 átomos de carbono y con un medio alcalinizante (hidróxido sódico o potásico, alcoholatos alcalinos, aminas, amoníaco, etc.) para obtener un medio a
20. pH de 9: a 12, de preferencia.

25. Con esyos métodos de purificación no es prácticamente posible eliminar los residuos de los compuestos de metales de transición a menos de una proporción porcentual determinada del contenido de partida, proporción que por lo general imparte propiedades indeseadas a los polímeros finales.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que aña-



30 5067

diendo una substancia oxidante a la solución alcalina de lavado se obtiene una reducción considerable de los residuos de cenizas y más particularmente de los derivados del metal de transición. En este caso el polímero acabado demuestra tener

5. características y estabilidad notablemente mejoradas y prácticamente aceptable.

Un objeto del invento aquí expuesto es un procedimiento para la purificación de polímeros en virtud del cual el contenido de residuos catalíticos se reduce a un nivel

10. lo más bajo posible.

Las substancias oxidantes preferidas son aquellas que dejan residuos solubles en alcohol o que no dejan ningún residuo; además, han de ser incapaces de atacar el polímero y el agente lavador (alcohol).

Un objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para purificar poliolefinas (particularmente polipropileno) obtenidas en presencia de catalizadores estereoespecíficos (a base de los productos de reacción de un compuesto sólido y cristalino de un metal de transición perteneciente

15. al grupo IV, V, VI o VIII del Sistema Periódico, en el que el metal tiene valencia inferior a la máxima, con un compuesto metaloorgánico de un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico) por medio de una solución alcohólica alcalina, procedimiento que se caracteriza por efectuarse el tratamiento purificador en presencia de oxígeno molecular, de gases

20. que lo contengan o de substancias capaces de desprenderlo,

25.



30 10 37

como los peróxidos orgánicos o inorgánicos.

La cantidad de oxidante ha de ser varias veces mayor que la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar a la valencia máxima todos los compuestos metálicos oxidables.

5. El agente lavador (alcohol alifático alcalinizado, con pH de 9 a 12) debe estar presente en tal cantidad que permita muy buen contacto con el polímero.

Se usan de preferencia 2 a 15 litros de alcohol por kilogramo de polímero.

10. El tratamiento lavador se efectúa preferentemente a temperaturas superiores a la ambiente, según el tipo de alcohol y la solubilidad en él de los compuestos de transformación de los residuos catalíticos.

15. Otro objeto de este invento son los polímeros olefínicos purificados de acuerdo con el método que se ha descrito antes.

El ejemplo que sigue ilustra el invento sin limitar su alcance.



3 1 1 3 7

E J E M P L O

En un medio hidrocarburo y a 60°C se polimeriza propileno con ayuda de un sistema catalítico constituido por el producto de la reacción entre tricloruro de aluminio y tricloruro de titanio.

5.

La suspensión se separa del diluyente por filtración. El polímero bruto obtenido contiene alrededor de 300 ppm de titanio y 400 ppm de aluminio.

Se trata este polímero a unos 50°C con 10 litros/kg de metanol que contienen metilato sódico en cantidad tal que el pH se mantenga a 11-12. Después de unos 30 minutos de tratamiento, se seca el polímero. El análisis demuestra un contenido de 100 ppm de titanio y 50 a 60 ppm de aluminio.

10.

Si se trata el mismo polímero en las mismas condiciones de temperatura y de lavado, pero insuflando, de acuerdo con el procedimiento objeto de este invento, 10 litros de oxígeno por kg de polímero tratado, el producto final contiene únicamente 20 ppm de titanio y 40 ppm de aluminio.

15.

Se obtienen resultados análogos empleando un sistema catalítico constituido por $TiCl_3$ (ARA) y $Al(C_2H_5)_2Cl$.

20.



31 5 307

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana núm. 22.285/63 del 31 de Octubre de 1963.

5. 1. Procedimiento para purificar poliolefinas obtenidas en presencia de un catalizador estereoespecífico a base del producto de la reacción entre un compuesto sólido y cristalino de un metal de transición perteneciente al grupo IV, V, VI o VIII del Sistema Periódico de Mendeleiev, en el que el metal tiene valencia inferior a la máxima, y un compuesto metalorgánico de un metal perteneciente al grupo I, II o III del mismo Sistema Periódico, por medio de una solución alcohólica alcalina, caracterizado por efectuarse el tratamiento purificador en presencia de oxígeno molecular, de gases que contengan oxígeno molecular o de sustancias capaces de desprender oxígeno.
10. 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por insuflarse oxígeno en la solución alcohólica alcalina utilizada para lavar el polímero.
15. 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por insuflarse oxígeno en la solución alcohólica alcalina utilizada para lavar el polímero.
20. 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por insuflarse oxígeno en la solución alcohólica alcalina utilizada para lavar el polímero.



= 7 =

30 5067

1, caracterizado por usarse, como sustancia capaz de desprender oxígeno, un peróxido orgánico o inorgánico.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la solución alcohólica alcalina tiene un pH entre 9 y 12.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por usarse de 2 a 15 litros de solución alcohólica por kilogramo de polímero que ha de purificarse.

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por usarse, como compuesto metaloorgánico, $Al(C_2H_5)_3$.

7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por usarse, como compuesto de metal de transición, $TiCl_3$.

8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la poliolefina que ha de purificarse es el polipropileno.

9. Procedimiento para purificar poliolefinas.



= 8 =

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de ocho páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 de octubre de 1.964.

5.

MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

P. A. JAIME ISERN

P. P.