



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un ^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS
ET LUBRIFIANTS

RESIDENCIA: 1 & 4, avenue de Bois Préau, 92-RUELL-MALMAISON
(Hauts de Seine) - FRANCIA.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE AISLAMIENTO Y DE PURIFICA
CION DE POLIEPOXIDOS A PARTIR DE SUS SOLUCIO-
NES EN LOS HIDROCARBUROS"

Prioridad: Patente francesas n.º 52.201 del 4-3-66
88.582 del 22-12-66

R/G.



El procedimiento de la invención se refiere a la separación prácticamente cuantitativa de una fase muy concentrada en poliepóxido de alto peso molecular y al aislamiento de este polímero a partir de sus soluciones en los hidrocarburos. Conciérne igualmente a un procedimiento de aislamiento de poliepóxido de muy pequeño contenido en residuos metálicos de catalizador.

El aislamiento de un poliepóxido a partir del producto bruto de una polimerización de epóxido en solución plantea muy a menudo un problema, principalmente cuando el polímero formado es soluble en la solución. La técnica anterior hacía uso, hasta el presente, de dos métodos principales.

El primero consistía en eliminar el disolvente, ya por calentamiento y evaporación, ya por arrastre mediante vapor. Esta forma de proceder presentaba el inconveniente de exigir un equipo relativamente importante, un gasto de energía térmica elevada, y ser bastante larga.

El segundo hacía intervenir un no-disolvente. El líquido así añadido en gran cantidad (del orden de 5 a 10 veces la cantidad de solución a tratar) precipitaba el polímero, que sólo había que filtrar y lavar. Se ve inmediatamente que la manipulación de una gran masa de líquido era particularmente molesta.

El procedimiento de la invención evita estos inconvenientes:

- no necesita un equipo importante,
- no implica un gasto calorífico elevado puesto que puede aplicarse a la temperatura ordinaria,
- asegura una separación casi instantánea del polímero,
- no pone en juego más que proporciones mínimas de líquidos adicionales.

Además, el nuevo procedimiento permite recoger selectiva-



5 mente polímeros de alto peso molecular; los sub-productos de bajo peso molecular quedan en solución y pueden ser separados por métodos usuales de fraccionamiento, ya sea para ser nuevamente mezclados en proporción deseada con los polímeros de alto peso molecular, ya para ser utilizados independientemente.

10 Se sabe, por otra parte, que la mayoría de las reacciones de polimerización se catalizan por compuestos metálicos, lo cual se traduce por la presencia, en el polímero, de residuos metálicos. Esta presencia es nefasta, ya que es generalmente responsable de la degradación del polímero en el curso de tratamientos ulteriores tales como el moldeado; es igualmente responsable del amarilleo del polímero, de la corrosión de las partes metálicas en contacto con el polímero fundido, etc...

15 Se manifiesta, pues, particularmente importante el hecho de eliminar estos residuos, si no completamente, al menos en tal medida que dejen de ser responsables de los inconvenientes arriba descritos.

20 Se han propuesto ya diversos procedimientos para realizar esta purificación de los polímeros de óxidos de alquilenos. Estos consisten generalmente en poner en contacto la solución del polímero con una solución acuosa contentiva ya sea de un ácido tal como el ácido clorhídrico o el ácido cítrico, ya ácido etileno diamino-tetraacético, para extraer los residuos de catalizadores.

25 Tal extracción líquido-líquido es efectivamente posible, pero presenta grandes inconvenientes. Se ha observado, en efecto, que los tiempos de contacto necesarios para llevar a buen fin la operación son muy largos; se crean con frecuencia emulsiones muy estables de polímeros, particularmente en el caso de utilización de ácido etileno diamino-tetraacético; con las soluciones clorhídricas, se comprueba
30 muy a menudo una degradación del polímero.



5 El objeto de la presente invención es el de evitar los inconvenientes arriba mencionados. Gracias al procedimiento de la invención, la operación de purificación o de desmineralización del polímero es mucho más rápida que por los procedimientos anteriores, no necesita más que cantidades razonables de líquidos, y no degrada el polímero.

10 El procedimiento de aislamiento del polímero, según la invención, consiste en añadir, al producto líquido bruto de polimerización de uno o varios epóxidos en un disolvente hidrocarburo, una solución de metanol en agua de una concentración de 40 a 90 % (de preferencia 70 a 80 %) en volumen de metanol. Se separa entonces el polímero sólido de la fase líquida. De preferencia, la cantidad de solución de metanol utilizada, expresada en metanol puro, representará de 5 a 100 % del volumen de la solución de polímero tratada, y más
15 ventajosamente del 5 al 20 % de este volumen (estos últimos valores dan los rendimientos máximos de precipitación).

20 La concentración de la solución de metanol es crítica. En efecto, más allá del 90 %, el polímero precipita bajo forma dilatada; es pegajoso y difícil de manipular. Por debajo del 40 %, la precipitación es incompleta, si no nula.

25 El procedimiento se aplica particularmente a las soluciones de polímeros y/o copolímeros en hidrocarburos, cuya concentración se halla comprendida entre 5 y 250 g/l, más particularmente entre 30 y 70 g/l. El procedimiento se aplica principalmente a las soluciones de polímeros y/o copolímeros en hidrocarburos saturados, alifáticos o cíclicos, o aromáticos. Como ejemplos específicos de estos hidrocarburos, mencionaremos el pentano, el hexano, el heptano, el isobutano, el octano, el ciclohexano, el benceno, el tolueno, los xilenos y los productos petroleros de destilación contentivos de estos hidrocarburos. Se prefieren, sin embargo, los hidrocarburos saturados ali-
30



fáticos, o sus mezclas, que contengan de 4 a 12 átomos de carbono por molécula; en efecto, con estos disolventes, el grado de precipitación es particularmente elevado.

5 La temperatura, en el curso del tratamiento, estará comprendida, por ejemplo, entre -20 y + 120°C, pero de preferencia entre 0 y 50°C, aun cuando estos límites no sean imperativos.

10 Si se quiere obtener un polímero todavía más puro y, en particular, de muy pequeño contenido de residuos metálicos de catalizador, se combinará la etapa de precipitación del polímero anteriormente descrita con otras dos etapas, de modo que se realicen 3 etapas, las dos primeras de las cuales pueden ser simultáneas.

15 En el curso de una primera etapa, se añade un agente realizador de complejo o desactivador al producto bruto de la reacción de polimerización; después, en el curso de una segunda etapa, se aplica el tratamiento descrito más arriba de precipitación por una solución acuosa de metanol; finalmente, en el curso de una tercera etapa, se lava el polímero precipitado mediante un alcohol de bajo peso molecular, utilizado de preferencia en solución acuosa.

20 Para una definición y una lista de sustancias formadoras de complejo, podemos referirnos por ejemplo al libro "Solvent Extraction in Analytical Chemistry" de George H. Morrison y Henry Freiser, John Wiley and Sons, Nueva York, 1957, en particular páginas 16 - 34 y 157 - 247, aun cuando la invención no se limite a los agentes de complejo mencionados específicamente en este libro.

25 Entre estas sustancias, se dará preferencia, no obstante, a los compuestos orgánicos que poseen por lo menos 2 grupos funcionales tales como se definen a continuación, en posición β el uno con respecto al otro, teniendo estos grupos la propiedad de formar complejo en los catalizadores de polimerización.

30 Estos grupos funcionales pueden ser particularmente los s-



- $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$ - OH, $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$ - OH (enol o fenol), - CO -, -COOR, - COOH, -CHO, - SO-,
-SO₂-, - NO, - NO₂, - $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$ - SH, - $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$ - SH, -CS -, -CSSH, -CSOR o análogos,
siendo R un radical monovalente de hidrocarburo.

5 Como ejemplos de sustancias capaces de realizar el complejo en los catalizadores de polimerización, citaremos, sin que esta lista sea limitativa.

10 - las β -dicetonas tales como la trifluoroacetilacetona, la becilacetona, la furilacetona, la teniltrifluoroacetona, el dibencilmetano, la metil- β pentanediona-2,4 y de preferencia la acetilacetona; los β -cetoácidos tales como el ácido acetilacético; los β -cetoésteres tales como el acetilacetato de etilo; los β -cetoaldehidos tales como la formilacetona; las β -hidroxioetonas tales como la orto-
15 hidroxiacetofenona; los β -hidroxialdehidos tales como el aldehido salicílico; los β -hidroxiésteres tales como el salicilato de etilo; los ácidos β -dicarboxílicos y sus ésteres tales como el ácido malónico o el malonato de etilo; los β -dialdehidos tales como el aldehído malónico; los compuestos β -nitrados tales como el ácido nitro-2 acético o
20 la nitrosoacetona; los compuestos β -sulfurados tales como el ácido acetiltioacético, el tioacetilacetato de etilo, la ortotioacetofenona o el β -tiopropionato de metilo. Estas sustancias contendrán, ventajosamente, de 3 a 30 átomos de carbono, de preferencia de 3 a 12.

25 La sustancia desactivadora podrá introducirse, según el caso, en su estado natural, en el medio reaccional, o en solución en un disolvente inerte (respecto al polímero) tal como un hidrocarburo saturado lineal o cíclico o un hidrocarburo aromático. A título de ejemplo, citaremos el hexano, el ciclohexano, el n.heptano, el benceno, el tolueno, los xilenos.

La temperatura de formación del complejo suele estar comprendida entre -20 y +120°C.

30 Se dará preferencia a los agentes formadores de complejo



5 con los metales considerados, que presenten un coeficiente de participación entre la fase acuoalcohólica de precipitación y la fase orgánica superior a 10 : 1 y de preferencia superior a 30 : 1; los agentes formadores de complejo tendrán de preferencia una solubilidad en el heptano superior a 0,1 % en peso.

Los agentes realizadores de complejo preferidos, considerados como más eficaces, son la acetilacetona y los acetoacetatos de alquilo inferiores (alquilo que posee de preferencia 1 - 4 átomos de carbono).

10 El líquido no disolvente que interviene en el curso de la etapa 2, es una solución acuosa de metanol que contiene 40 - 90% en volumen de metanol y de preferencia de 70 a 80 % de metanol.

15 Las cantidades de metanol puro necesarias se han indicado ya más arriba: de 5 a 100 % en volumen con respecto al producto bruto de la polimerización. Sin embargo, si se quiere desmineralizar a fondo el polímero, se preferirá la proporción de 20 a 50 %.

20 La última etapa del procedimiento (3) consiste en lavar el polímero por medio de un líquido de lavado que, al tiempo que permanezca inerte respecto al polímero, disuelva bien el complejo formado en el curso de la etapa 1.

25 Se utilizarán los alcoholes de bajo peso molecular (en particular los alcoholes alifáticos saturados o etilénicos contentivos de 1 - 4 átomos de carbono) o mezclas de éstos con agua. A título de ejemplos, citaremos los alcoholes etílico, propílico, isopropílico, butílico, concediéndose preferencia al metanol en solución en agua. En este caso, se utilizarán de preferencia las soluciones metanol-agua contentivas de 30 a 60 % y, por ejemplo 50 % en volumen de metanol, en cantidad igual por lo menos al peso de polímero.

De preferencia, este lavado se repite varias veces.

30 Sólo la realización de las 3 etapas (1, 2, 3) tales como



5 se han descrito más arriba permite rebajar el contenido en cenizas de los polióxidos de alquileno hasta valores inferiores a 0,1 % en peso y generalmente inferiores a 0,05 %. En efecto, y como se verá en los ejemplos que siguen, todo cambio por ejemplo en la naturaleza de la sustancia desactivadora (que no responda ya al tipo de sustancia formadora de complejo indicada más arriba) o en la naturaleza o la concentración de los líquidos de precipitación y de lavado, no permite ya realizar la purificación acusada del polímero, sin degradación apreciable, característica del invento.

10 Por cenizas, se entienden los compuestos minerales esencialmente bajo la forma de óxidos de metales, presentes después de la combustión completa del polímero.

15 El procedimiento objeto de la presente invención es de un empleo muy amplio; se aplica principalmente a soluciones de polímeros obtenidas por puesta en contacto de óxidos de alquileno con sistemas catalíticos contentivos de compuestos de metales polivalentes y formados, por ejemplo, a partir de compuestos de metales trivalentes y divalentes asociados. Estos últimos sistemas catalíticos se describen en la solicitud de patente francesa nº 16.167 depositada a nombre de la solicitante el 6 de mayo de 1.965. Según esta solicitud, el metal trivalente preferido es el aluminio; en cuanto al metal divalente, se escoge entre los grupos I, II, y IV a VIII de la clasificación periódica de los elementos. Se describen otros catalizadores en la patente belga 676.600.

25 Las polimerizaciones pueden realizarse en solución en hidrocarburos saturados o aromáticos según descritos, o simplemente en un exceso de monómero.

30 Quede bien entendido que la invención no se limita a los polímeros obtenidos gracias a los sistemas catalíticos descritos en dicha solicitud. De hecho, puede aplicarse la invención para desminera-



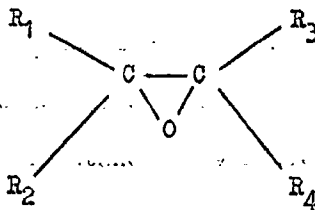
...larizar polímeros que contengan uno o varios compuestos metálicos mine-
rales y/u orgánicos, cualesquiera que sean; compuestos responsables
de la polimerización.

5 Como ejemplos de metales que pueden entrar en la composi-
ción de catalizadores de polimerización, mencionaremos el cobre, el
calcio, el bario, el cinc, el cadmio, el aluminio, el escandio, el
titanio, el circonio, el estaño, el vanadio, el tántalo, el molibde-
no, el manganeso, el cobalto, el hierro, el níquel, el rodio, el ru-
tenio y el platino, así como el bismuto, el antimonio y el arsénico,
10 como otros elementos.

Entre los óxidos de alquilos que han servido para la sín-
tesis del polímero que se desmineraliza según el procedimiento de la
presente invención, se pueden citar aquéllos cuyo ciclo contiene 3 ó
4 átomos, es decir, esencialmente los epóxidos 1 - 2 y los epóxidos
15 1 - 3 (oxetanos u oxaciclobutanos). Estos compuestos contienen gene-
ralmente de 2 a 20, de preferencia de 3 a 12 átomos de carbono por
molécula.

Entre los epóxidos, citaremos más particularmente los que
responden a la fórmula general:

20



25

donde los radicales R₁ a R₄ representan átomos de hidrógeno y/o radica-
les de hidrocarburos eventualmente sustituidos por átomos o radica-
les que no perturban la polimerización. Citaremos más particularmente
los radicales alquilos, cicloalquilos, arilos, alquénilos y haloalqui-
los.

30

Entre los epóxidos-1,2, citaremos, a título de ejemplos,
los compuestos siguientes: epoxietano, epoxipropano, 1,2-epoxibutano,



2, 3-epoxibutano, epoxi-isobutano, epiclorhidrina, estireno óxido, m. clorostireno óxido, α -metilestireno óxido, ciclohexeno óxido, fenilglicidiléter, los clorofenilglicidiléteres, los metoxifenilglicidiléteres, metilglicidiléter, isopropilglicidiléter, alilglicidiléter, butadieno monóxido, dicitlopentadieno monóxido, ciclooctadieno monóxido, isoocteno óxido, vinilciclohexano monóxido.

Entre los oxetanos, citaremos más particularmente, a título de ejemplos: 3,3-bis (clorometil)-oxaciclobutano, 1,3 epoxipropano, 2-metiloxetano, 3,3-bis (cianometil) oxetano, 3,3-dietiloxetano, 3-metil-3-propil oxetano, 3-etil-3-butil oxetano, etc...

Los diversos monómeros citados pueden utilizarse solos o en mezcla. Se podrán en particular, copolimerizar dos, tres, cuatro monómeros, o más, y obtener así copolímeros dotados de propiedades particulares.

No se ha podido explicar de manera exacta la acción del agente formador de complejo sobre el sistema catalítico; parece que si denominamos M y M' a los metales respectivamente trivalentes y divalentes del sistema catalítico (si se adopta el sistema catalítico recomendado en la solicitud nº 16.167) y D es la molécula de la sustancia formadora de complejo, constituyen con esta última complejos que corresponderían a las fórmulas siguientes: D_3M y D_2M' .

Llamaremos en los sucesivo cantidad estequiométrica a la cantidad de sustancia formadora de complejo teóricamente necesaria para transformar íntegramente el metal o los metales del sistema catalítico en complejos. Es el mínimo que se utilizará en la práctica (n moléculas de sustancia formadora de complejo por átomo de metal de valencia n).

Se ha comprobado, sin embargo, que se mejora la desminera- ción del polímero cuando se utiliza un exceso de desactivador con respecto a la cantidad estequiométrica, por ejemplo de 1,5 a 3 veces



esta cantidad. Quede bien entendido que se pueden sobrepasar estos valores y utilizar por ejemplo hasta 50 veces la cantidad estequiométrica sin mejorar por ello, no obstante, la purificación del polímero.

5 La temperatura a la cual tiene lugar la precipitación del polímero por el no-disolvente no es crítica; es generalmente inferior a 50°C y de preferencia próxima a la temperatura ambiente.

Los ejemplos siguientes ilustrarán la invención sin limitar, sin embargo, su alcance.

EJEMPLO 1

10 Se precipitan 140 g de una solución de copolímero epoxipropano-alilglicidiléter en heptano a 45 g/l (o sean 200 cm³) por 30 cm³ de una mezcla a razón de 75 % en volumen de metanol y 25 % de agua, a la temperatura de 25°C.

15 El rendimiento en alto polímero es de 72 % con una viscosidad intrínseca de 7 dl/g en tolueno a 30°C, lo que corresponde a un peso molecular estimado en aproximadamente 500.000. El polímero que queda en solución presenta un peso molecular inferior a 1.000.

EJEMPLO 2

20 En un reactor en acero inoxidable de 20 litros, se calienta a 50°C, durante 5 horas, 1.062 g de epoxipropano, 30 g de alilglicidiléter y 11 litros de heptano con el sistema catalítico a base de aluminio y de cinc (640 miliátomos de metales en total) descrito en la patente belga 676.600. Se interrumpe la reacción por adición de 640 milimoles de isopropilamina.

25 Se somete una parte de efluente (3.940 g) a una destilación del disolvente, lo que proporciona 385 g de copolímero (I) seco contentivo de 3,94 % en peso de unidades procedentes del alilglicidiléter:

30 La otra parte, o sean 5.160 g. se trata según la invención: se le añade a 35°C una mezcla de 750 cm³ de metanol con 250



cm³ de agua. El copolímero (II) así precipitado, de un peso de 428 g, presenta un contenido en unidades procedentes del alilglicidiléter igual a 4,07 % en peso, o sea un valor sensiblemente igual al medido para el primer lote de polímero.

5 La viscosidad Mooney (norma ASTM-D 1646-63) es de 35 ML 1 + 4 a 100°C para el copolímero del primer lote (no precipitado) y 45 ML 1 + 4 a la misma temperatura para el segundo lote.

Se realiza separadamente, sobre cada uno de los copolímeros, la mezcla siguiente:

10	Copolímero	:	100	partes en peso
	Oxido de cinc	:	4	partes en peso
	Acido esteárico	:	1	parte en peso
	Azufre	:	1,5	partes en peso
	Mercaptobenzotiazol	:	0,5	parte en peso
15	Disulfuro de tetrametiltiurano	:	0,75	parte en peso
	Dimetil ditiocarbamato de selenio	:	1	parte en peso
	Dibutilditiocarbamato de níquel	:	1	parte en peso

Cada mezcla se vulcaniza a continuación 40 minutos a 150°C y se miden las propiedades siguientes:

20		Copolímero <u>precipitado</u>	Copolímero <u>no precipitado</u>
	Resistencia a la rotura en kg/cm ² (resistencia tensil última) - ASTM D 412	176	133
	Alargamiento hasta la rotura en % (último alargamiento) - ASTM D 412	850	850
25	Módulo a 300 % en kg/cm ² (módulo 300 %) - ASTM D 412	22	14
	Caucho reticulado en % (bound rubber)	89	78
30	Dureza DIDC - IHRD.- ASTM D 1415	63	54



5

Se polimerizan 140 cm³ de epoxipropano en 1.822 cm³ de n heptano durante 5 horas a 50°C en presencia de un sistema catalítico a base de aluminio y de cinc. Este catalizador contiene 80 miliatomos de aluminio y 40 miliatomos de cinc.

Se añaden al medio reaccional 500 milimoles de acetilacetona para detener la reacción.

10

La estequiometría corresponde a 80 x 3 + 40 x 2, o sean 320 milimoles de acetilacetona, mientras que se utiliza un exceso (500 milimoles).

Se precipita el polímero de su solución en heptano por adición de 300 cm³ de una solución acuosa de metanol (a 75 % en volumen de metanol) a la temperatura de 35°C.

15

Después de 2 lavados del precipado por una solución equivolumétrica de agua y de metanol con, cada vez, 1 litro de solución por 100 g de precipitado, se obtienen 64 g de poliepóxido cuyas proporciones de Al₂O₃ y ZnO son respectivamente iguales a 0,04 % y 0,02 % en peso.

EJEMPLO 3 A

20

Se polimerizan 280 cm³ de epoxipropano en solución en 1.720 cm³ de n.heptano. El sistema catalítico a base de aluminio y de cinc contiene respectivamente 38 miliatomos y 19 miliatomos de estos dos metales. Se prosigue la polimerización durante 5 horas a 70°C.

25

Se detiene la polimerización mediante adición de 250 milimoles de acetilacetona (la estequiometría corresponde a 152 milimoles).

30

Se precipita el poliepoxipropano por adición de 300 cm³ de una solución acuosa de metanol al 75 % en volumen de metanol a 35°C.



El precipitado lavado como en el ejemplo 3 con una solución equivolúmica de agua y de metanol pesa 140 g y presenta un contenido de cenizas oxidadas ($Al_2O_3 + ZnO$) igual a 0,05 % en peso.

5 Una prueba idéntica, en la que la solución acuosa utilizada para el lavado contenía un 75 % en volumen de metanol, permaneciendo iguales el resto de los factores, no permitió obtener más que 125 g de poliepoxiopropano con un contenido en cenizas sin cambio e igual al 0,05 %.

10 Esto indica que la concentración en metanol de la solución de lavado no debe exceder del 60 %, ya que de lo contrario existe el riesgo de volver a disolver una parte del polímero. Por el contrario, la eficacia de la desmineralización no disminuye.

EJEMPLO 3 B

15 Se repite el ejemplo 3 A deteniendo, sin embargo, la polimerización por inyección de 60 milimoles de isopropilamina en el medio reaccional. Se verifica observando la presión de vapor reinante en el interior del reactor. Esta presión es igual a la suma de las presiones parciales de disolvente (aquí heptano) y de monómero (epoxipropano). La presión total decrece a medida del avance de la reacción como consecuencia del consumo del monómero. Después de la inyección de la isopropilamina, la presión del vapor reinante por encima de la fase líquida no varía más.

20 Se precipita y se lava el poliepoxiopropano como en el ejemplo 3A. Se obtienen 134 g de polímero seco. Por el contrario, los análisis del filtrado después de la precipitación y de la solución de lavado muestran que el polímero obtenido contiene la casi totalidad de los metales del sistema catalítico. Este ejemplo comparativo muestra la importancia de la naturaleza del desactivador utilizado.

EJEMPLO 3 C

30 Se repite el ejemplo 3 B reemplazando la isopropilamina



por 100 milimoles de agua. Como en el ejemplo 3 B el polímero sigue
conteniendo casi la totalidad de los metales del sistema catalítico.

EJEMPLO 3 D

5 Se repite el ejemplo 3 A deteniendo la polimerización
por 120 milimoles de acetilacetona, y manteniendo iguales, por lo
demás, el resto de los factores. La cantidad estequiométrica es igual
a 152 milimoles. Como en el ejemplo 3 B, se verifica la detención
efectiva de la polimerización por la presión de vapor.

10 La precipitación del polímero y el lavado se realizan
en las mismas condiciones que las del ejemplo 3 A. Se obtienen 130 g
de polímero cuyo contenido en cenizas es superior a 1,2 %.

15 Este ejemplo muestra la importancia de la cantidad de
desactivador a utilizar para responder al principio de la invención.
Una cantidad inferior a la estequiometría, incluso si es suficiente
para detener la polimerización, no permite realizar una buena desmi-
neralización del polímero.

EJEMPLO 3 E

20 A título de comparación con el ejemplo 3, si se reemplaza,
en la operación de lavado, la mezcla equivolúmica de agua y de meta-
nol por el mismo volumen de n.heptano saturado en metanol, la propor-
ción de ceniza del polímero es igual a 1,9 % (1,2 % de Al_2O_3 y 0,7 %
de ZnO).

EJEMPLO 4

25 Se copolimeriza óxido de propileno (1,7 l) con alilglici-
diléter (30 cm^3) en 10 litros de heptano normal. Se realiza la copo-
limerización a 70°C durante 5 horas.

El sistema catalítico contiene 242 miliátomos de aluminio
y 115 miliátomos de cinc.

30 Se detiene la polimerización por inyección a 70°C de 1,5
mol de acetilacetona, lo que significa un exceso de aproximadamente



un 50 % con respecto a la cantidad estequiométrica.

Después de un enfriamiento a 35°, se inyectan 2.500 cm³ de una solución acuosa de metanol al 75 % en volumen de metanol.

5 Después de lavarse el precipitado por medio de una solución equivo-
mica de agua y de metanol, se recogen 912 g de copolímero cuyo con-
tenido en cenizas oxidadas es igual al 0,03 % en peso (suma Al₂O₃ +
ZnO).

10 El alilglicidiléter utilizado, incluso en muy pequeñas
proporciones con respecto al óxido de propileno, hace al copolímero
vulcanizable.

EJEMPLO 5

15 Se prepara un catalizador añadiendo 3,08 g de dietiloico
a una dispersión de 0,45 g de agua en 156 cm³ de benceno. Este cata-
lizador se utiliza para copolimerizar 27,5 g de óxido de propileno
con 2,9 de alilglicidiléter.

Se interrumpe la reacción por 75 milimoles de acetoaceta-
to de etilo.

20 Se precipita el copolímero mediante 40 cm³ de una solución
al 75 % en volumen de metanol y se lava el producto mediante una so-
lución acuosa de metanol que contiene un 50 % en volumen de este al-
cohol.

El copolímero desmineralizado no contiene ya más que
0,06 % en peso de cenizas.

25 Debe quedar bien entendido que la invención puede apli-
carse del mismo modo al producto bruto de la polimerización de epó-
xidos, en particular de epoxipropano, en presencia de otros cataliza-
dores y particularmente de los catalizadores siguientes:

- cinc dietilo y trazas de agua
- cadmio dipropilo y trazas de metanol
- 30 - berilio dietilo y trazas de metilvinilcetona

337555



5

- acetato férrico parcialmente hidrolizado
- alcoholato férrico parcialmente hidrolizado
- trietilaluminio parcialmente hidrolizado
- triisobutilaluminio y trazas de acilacetona
- trietilaluminio y acetilacetato de níquel, cobalto, manganeso o hierro
- octoato de circonio y trietilaluminio.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita debera recaer sobre las siguientes

10

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de aislamiento y de purificación de poliepóxidos a partir de sus soluciones en los hidrocarburos, caracterizado por el hecho de que se ponen dichas soluciones en contacto con una solución de metanol en agua de una concentración de 40 a 90 % en volumen de metanol, y por el hecho de que se separa el polímero sólido de la fase líquida.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la concentración de la solución de metanol es de 70 a 80 %.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza la solución acuosa de metanol en cantidad correspondiente a un volumen de metanol puro que representa de un 5 a un 100 % del volumen de la solución de polímero.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se opera a una temperatura comprendida entre -20 y + 120°C.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se opera a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se trata una solución de poliepóxido en un hidrocarburo saturado alifático que contiene 4 - 12 átomos de carbono por molécula.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual, antes o en el curso de la puesta en contacto con la solución de metanol, se añade un agente formador de complejo a la solución de polímero en el hidrocarburo, y después, tras la puesta en contacto con la solución de metanol, se lava el polímero precipitado por medio de un alcohol de bajo peso molecular.



- 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el alcohol de bajo peso molecular está en solución acuosa.
- 9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el alcohol de bajo peso molecular es el metanol en solución acuosa al 30 - 60 % en volumen.
- 10. Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el agente formador de complejo es la acetilacetona o un acetoacetato de alquilo en el que el resto alquilo contiene 1 - 4 átomos de carbono.
- 11. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el agente formador de complejo se utiliza a una temperatura de -20 a + 120°C.
- 12. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el lavado se realiza mediante un alcohol alifático saturado o etilénico contentivo de 1 - 4 átomos de carbono.
- 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el alcohol es el metanol en solución acuosa de concentración igual a 30 - 60 % en volumen.
- 14. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el procedimiento se aplica al producto de polimerización o copolimerización de epoxipropano en presencia de un catalizador contentivo de cinc y de aluminio.
- 15. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que se utilizan por lo menos n moléculas de sustancia formadora de complejo por átomo de metal de valencia n que se trate de someter a complejo.

.....



337555

16. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita; "PROCEDIMIENTO DE AISLAMIENTO Y DE PURIFICACION DE POLIEPOXIDOS A PARTIR DE SUS SOLUCIONES EN LOS HIDROCARBUROS".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 marzo 1.967

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

Sancti Spiritus