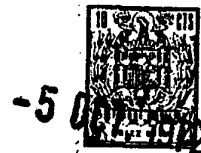


406600



P.- 51.840

RSPH/122 P 3659 SPA

Int. Cl.: <u>C08F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR CONTAMINANTES DE UN
POLIMERO" (Clase Internacional C08f)

29.9.72

406600



La invención se refiere a un procedimiento para eliminar contaminantes, que contengan al menos un metal seleccionado del grupo constituido por hierro, níquel, cobalto, aluminio, y litio, de un polímero.

5 Los polímeros pueden llegar a contaminarse con un metal o un compuesto metálico de diversas maneras. Se pueden contaminar incidental o accidentalmente por su contacto con recipientes de reacción o tuberías fabricados a base de metales que contengan hierro y/o níquel, tales como
10 acero inoxidable o Inconel. La polimerización o la hidrogenación utilizando compuestos de níquel o de cobalto junto con un compuesto de aluminio como catalizadores, o la polimerización con litio metálico o un compuesto de litio como catalizador, pueden conducir a polímeros que contengan
15 pequeñas cantidades de metal perjudicial que deben eliminarse. Los metales presentes en todos estos polímeros se pueden separar por el procedimiento de acuerdo con la invención. La invención no está limitada por la forma en la que el metal contamine el polímero.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención es muy útil para la eliminación de contaminantes metálicos de polímeros insaturados que se hayan hidrogenado con un catalizador metálico adecuado. Los polímeros insaturados que se pueden hidrogenar incluyen homopolímeros, copolímeros
25 desordenados o copolímeros en bloque de dienos conjugados,



tales como butadieno e isopreno, e hidrocarburos aromáticos monosustituídos con grupos vinilo o vinilideno, tales como estireno y alfa-metilestireno. Ejemplos de tales polímeros son poliisopreno, polibutadieno, poliestireno, copolímeros al azar de butadieno y estireno, y copolímeros en bloque de la configuración general poliestireno-polibutadieno-poliestireno.

Los polímeros insaturados se pueden hidrogenar parcial o completamente por métodos conocidos en la técnica, utilizando metales finamente divididos como catalizadores, hidrógeno a presión y temperaturas elevadas. El catalizador puede ser, por ejemplo, níquel sobre kieselguhr, níquel Raney, y cobalto finamente dividido.

Un tipo particularmente útil de catalizador metálico se obtiene por reducción de un compuesto de cobalto o níquel, con un agente reductor que contenga aluminio. Un ejemplo de un tal catalizador es un producto de reacción de acetato de níquel con aluminio-trietilo. Son particularmente adecuadas sales de níquel y cobalto de ácidos alcanoicos que contengan de 1 a 12 átomos de carbono, tales como octoato de níquel. El dicobalto octacarbonilo, el acetato de cobalto y el hidróxido de cobalto producen, todos ellos, esencialmente los mismos resultados. Agentes reductores organometálicos e inorgánicos pueden ser aluminio-trietilo, aluminio-triisobutilo, aluminio-trifenilo, hi-

406600

-5



druro de aluminio y litio, hidruro de aluminio y aluminio en polvo.

Una vez acabada la hidrogenación, el residuo de catalizador metálico es insoluble en el disolvente inerte inmiscible con el agua, que usualmente es un hidrocarburo, utilizado para la hidrogenación.

La filtración puede separar una gran parte del catalizador metálico del producto de la hidrogenación, pero la cantidad perjudicial restante, usualmente del orden de 1 a 500 partes por millón basada en el polímero hidrogenado, es difícil de separar.

Si no se separa el metal contaminante, el polímero hidrogenado tiene en muchos casos un color deficiente, que empeora durante el calentamiento o como consecuencia del envejecimiento. El metal puede actuar como un catalizador de pro-oxidación durante el tratamiento subsiguiente del polímero o el envejecimiento a largo plazo, y puede sensibilizar el polímero a la radiación actínica.

Ahora, de acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para la eliminación de contaminantes que contengan al menos un metal seleccionado del grupo constituido por hierro, níquel, cobalto, aluminio, y litio, de un polímero, procedimiento que comprende (A) tratar el polímero en un disolvente inmiscible con el agua con un oxidante, y seguidamente, o al mismo tiempo,



o después

(B) tratar el polímero con una solución acuosa de ácido cítrico, y seguidamente

(C) eliminar los contaminantes metálicos separando la fase acuosa del polímero.

5

Se cree que los átomos metálicos presentes en los contaminantes se convierten en iones metálicos que pasan a formar parte de un ion complejo soluble en agua. El modo químico exacto de acción del oxidante no es conocido. Los análisis de metales indican que el contenido de níquel, por ejemplo, de un polímero hidrogenado es aproximadamente 7 partes por millón después del tratamiento por el procedimiento de acuerdo con la invención, mientras que el tratamiento sin oxidante conduce a un polímero que contiene 93 partes por millón de níquel. Al cabo de 60 minutos de tiempo de extracción utilizando pretratamiento con oxidante y a continuación solución ácida complejante, al menos el 98% del níquel se eliminó del producto de hidrogenación, mientras que sin oxidante pero utilizando la solución de ácido cítrico se separó sólo el 78% durante el mismo período de tiempo.

10

15

20

25

El oxidante no es crítico, sino que puede ser oxígeno, aire, peróxido de hidrógeno, peróxidos de acilo o hidroperóxidos de alcohol o arilo. Cuando se utiliza oxígeno o aire como oxidante, se puede introducir en forma de oxí-

406600



geno gaseoso puro o en forma de una corriente gaseosa diluida con gases inertes tales como nitrógeno.

Las cantidades de oxígeno requeridas pueden estar comprendidas entre 0,1 y 100 moles de oxígeno por mol de metal, pero se prefiere una proporción molar comprendida entre 0,1 y 5. Las exigencias del peróxido de hidrógeno pueden variar desde 0,1 a 100 moles por mol de metal en el producto polímero, pero se prefiere emplear una proporción molar comprendida entre 0,1 y 5. Las cantidades de hidroperóxidos de alcoholo necesarias pueden variar desde 0,1 a 100 moles por mol de metal, pero preferiblemente se utiliza una proporción molar de 0,1 a 5.

Se puede añadir peróxido de hidrógeno en forma de una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno al 30% en peso, pero usualmente se prefiere diluir el peróxido de hidrógeno a 0,1-5% antes de la adición.

Los hidroperóxidos de alcoholo pueden ser hidroperóxidos de alcoholo primarios, secundarios o terciarios, aunque se prefieren los hidroperóxidos de alcoholo terciarios. Son ejemplos hidroperóxido de etilo, hidroperóxido de butilo, hidroperóxido de isopropilo, e hidroperóxido de butilo terciario. El hidroperóxido de butilo terciario es un oxidante preferido.

El polímero se puede poner en contacto con el oxidante antes, simultáneamente, o después del tratamiento con

406600

-50



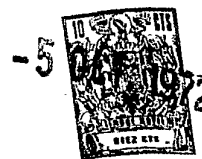
5 ácido cítrico acuoso. Si se aplica el oxidante antes que el ácido acuoso, se puede hacer borbotear a través de la solución de polímero, cuando se utilizan aire y oxígeno, o puede añadirse en forma de un líquido o solución, cuando se utilizan peróxido de hidrógeno o un hidroperóxido de alcohol terciario, agitando intensamente. Durante el tratamiento simultáneo, el oxidante se disuelve en la solución acuosa del ácido complejante, o se hace borbotear a través del sistema.

10 La solución acuosa de ácido cítrico puede contener de 0,05 a 50% en peso de ácido cítrico en agua. Preferiblemente, se utiliza de 0,1 a 10% de ácido cítrico en agua.

15 La cantidad de ácido cítrico es preferiblemente al menos equivalente químicamente a los moles del contaminante metálico que se desea eliminar. Las cantidades de ácido cítrico dependen del contaminante metálico de que se trate, de la cantidad del mismo a eliminar y de la estabilidad del complejo que aquel forma con el metal.

20 Se ha encontrado que los alcoholes solubles en agua presentes en la fase ácida acuosa favorecen la eliminación del metal. El alcohol soluble en agua puede ser un alcohol monovalente alifático que contenga no más de 4 átomos de carbono. Metanol, etanol e isopropanol son alcoholes preferidos. Es deseable que el alcohol sea soluble en agua
25 en proporción de 1% en peso como mínimo.

406600



Las etapas de tratamiento y separación de fases del método de acuerdo con la invención se pueden llevar a cabo a temperaturas comprendidas entre 5°C y 200°C, y a presiones comprendidas entre 0,1 atm y 20 atm. Las temperaturas preferidas están comprendidas entre 10°C y 200°C, y las presiones preferidas entre 0,5 atm y 5 atm. Los tiempos de contacto pueden variar entre 0,01 horas y 10 horas en las etapas de tratamiento y entre 0,01 y 14 horas en la etapa de separación de fases, pero los tiempos de contacto preferidos son de 0,25 horas a 5 horas en las etapas de tratamiento y de 0,02 a 1 hora en la etapa de separación de fases.

El tratamiento del polímero implica un mezclado íntimo de las dos fases inmiscibles por cualquiera de las técnicas conocidas por el ingeniero químico.

La separación de fases para eliminar la solución acuosa que contiene los iones metálicos contaminantes puede efectuarse por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. El sistema de fase múltiple puede introducirse en un depósito de decantación, o bien puede centrifugarse o se puede hacer pasar a lo largo de una torre que contenga un material fibroso coalescente con un depósito de separación de capas en el fondo, o por otros medios.

La relación entre los volúmenes de fase del producto a tratar y solución acuosa de ácido complejante puede ser

406600



de 0,1 a 10.

Los ejemplos que siguen ilustran la manera en que se puede llevar a cabo la invención. La invención no debe considerarse limitada por ninguno de los compuestos o polímeros específicos ni por las condiciones indicadas en los ejemplos.

Ejemplos I, II y III

200 g de una solución al 12% en peso en ciclohexano de un copolímero en bloque hidrogenado selectivamente de poliestireno-polibutadieno-poliestireno que contenía residuos de níquel y aluminio procedentes del catalizador de hidrogenación original (acetilacetonato de níquel reducido con aluminio-trietilo) se pusieron en contacto en el Ejemplo I con un volumen igual de solución al 1% en peso de hidrato de ácido cítrico a 70°C. La proporción molar de ácido cítrico a níquel fue 50. Las dos fases se mezclaron enérgicamente por agitación durante 60 minutos, y se dejaron decantar después en dos capas separadas a 70°C.

El Ejemplo II se llevó a cabo del mismo modo que el Ejemplo I, excepto que se hicieron borbotear 100 ml de aire (a la presión atmosférica) a través de la fase de hidrocarburo antes de ponerla en contacto con la solución acuosa de ácido cítrico.

El Ejemplo III se llevó a cabo del mismo modo que el Ejemplo I, excepto que se añadió 1,0 gramo de peróxido de



406600

hidrógeno acuoso al 30% en peso a la fase de hidrocarburo, y se agitó con la misma antes de añadir la solución acuosa de ácido cítrico y mezclarla con el producto de la hidrogenación.

5 Después de separar la fase acuosa en cada ejemplo, se determinó el porcentaje de la cantidad original de níquel eliminado del producto de hidrogenación. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla A.

Tabla A

10

Contenido de níquel de copolímeros en bloque hidrogenados tratados

Ejemplo	I	II	III
Oxidante	ninguno	aire	peróxido de hidrógeno
Tiempo de extracción, minutos	<u>Porcentaje de Ni eliminado (a)</u>		
5	27	67	64
60	78	98	98
Níquel residual en el polímero, ppm	93	7	7

15

(a) Porcentaje de la cantidad presente en el producto de la hidrogenación antes del tratamiento.

20

Los datos de la Tabla A muestran que se consiguió una mejora en la proporción de eliminación del níquel y una gran reducción en el contenido de níquel residual en el polímero cuando la extracción se llevó a cabo en presencia de los oxidantes, oxígeno o peróxido de hidrógeno. Cuando no se

25

406600



utilizó oxidante alguno, la proporción de eliminación del níquel fue relativamente baja, y el contenido de níquel residual del polímero fue mucho mayor.

Ejemplos IV y V

5 Los Ejemplos IV y V muestran las ventajas de la in-
 cursión de un alcohol en la fase acuosa. En ambos ejemplos
 la solución fue la misma utilizada en el Ejemplo III, si
 bien se empleó una solución acuosa al 10% en peso de ácido
 cítrico hidratado para dar una proporción molar ácido cí-
 10 trico/Ni de 500. La extracción se llevó a cabo con 5% en
 peso de isopropanol presente en la solución de ácido cítri-
 co en el Ejemplo V. y sin isopropanol en el Ejemplo IV. El
 efecto sobre la eliminación del níquel contaminante se mues-
 tra en la Tabla B.

15

Tabla B

Contenido de níquel de copolímeros en
 bloque hidrogenados tratados

Ejemplo	Tiempo de extrac- ción, minutos	IV	V
		<u>Porcentaje de níquel eliminado (a)</u>	
20	1	16	40
	5	67	82
	15	84	96
	30	93	(97)
	60	98	99
25	Níquel residual en el polímero, ppm	7	4

29.9.72

- 11 -

406600

-500



(a) Porcentaje de la cantidad presente en el producto de la hidrogenación antes del tratamiento.

Los datos de la Tabla B muestran el efecto ventajoso de la inclusión de un alcohol en la solución ácida acuosa complejante sobre la proporción de eliminación del níquel y sobre el contenido de níquel residual en el polímero seco recuperado del tratamiento.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 14 de Septiembre de 1971, bajo el Nº 180.526, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para eliminar contaminantes, que contengan al menos un metal seleccionado del grupo constituido por hierro, níquel, cobalto, aluminio, y litio, de un polímero, procedimiento que comprende (A) tratar el po-

29.9.72

406600

-5 OCT



límero en un disolvente inmiscible con el agua con un oxidante, y seguidamente, o al mismo tiempo, o después (B) tratar el polímero con una solución acuosa de ácido cítrico, y seguidamente (C) eliminar los contaminantes metálicos separando la fase acuosa del polímero.

5

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el oxidante es oxígeno, aire, peróxido de hidrógeno, un peróxido de acilo o un hidroperóxido de alcohol o arilo.

10

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se utiliza oxígeno en una cantidad de 0,1 a 100 moles por mol de metal.

15

4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se utiliza oxígeno en una cantidad de 0,1 a 5 moles por mol de metal.

5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se utiliza peróxido de hidrógeno en una cantidad de 0,1 a 100 moles por mol de metal.

20

6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 5, en el que se utiliza peróxido de hidrógeno en una cantidad de 0,1 a 5 moles por mol de metal.

25

7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se utiliza el hidroperóxido de alcohol en una cantidad de 0,1 a 100 moles por mol de me-

29.9.72

406600

-5



tal.

8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7, en el que el hidróperóxido de alcohol se utiliza en una cantidad de 0,1 a 5 moles por mol de metal.

9.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se utiliza como oxidante un hidróperóxido de alcohol terciario.

10.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la solución acuosa de ácido cítrico contiene de 0,05 a 50% en peso de ácido cítrico en agua.

11.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la solución acuosa de ácido cítrico contiene de 0,1 a 10% en peso de ácido cítrico en agua.

12.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la solución acuosa de ácido cítrico contiene un alcohol soluble en agua.

13.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el alcohol soluble en agua es un alcohol monovalente alifático que contiene no más de 4 átomos de carbono.

14.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que las etapas de tra-

29.9.72

- 14 -

406600

-50



tamiento y separación de fases se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre 5°C y 200°C y a presiones de 0,1 atm a 20 atm.

5 15.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que las etapas de tratamiento y separación de fases se llevan a cabo a temperaturas de 10°C a 200°C y a presiones de 0,5 atm a 5 atm.

10 16.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que los tiempos de contacto están comprendidos entre 0,01 horas y 10 horas en las etapas de tratamiento, y entre 0,01 y 14 horas en la etapa de separación de fases.

15 17.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que los tiempos de contacto están comprendidos entre 0,25 horas y 5 horas en las etapas de tratamiento, y entre 0,02 y 1 hora en la etapa de separación de fases.

20 18.- Un procedimiento para eliminar contaminantes de un polímero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas en máquina por una sola cara.

5 OCT. 1972

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes

29.9.72

H.M.C.