

25 JUN 1960



258600

25 JUN 1960

258600

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 3 de Junio de 1960, con el Nº 258.600

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION Y ELABORACION DE POLI-
α-OLEFINAS".

Es conocido llevar a cabo la polimerización de poliolefinas con catalizadores estereoespecíficos. Entre éstos se encuentran los catalizadores de Ziegler, consistentes en triálcohilos de aluminio y p.e. tetracloruro de titanio. Estos compuestos son muy sensibles al oxígeno, conservándose, por lo tanto, en los llamados líquidos auxiliares. En la fabricación

5



de poliolefinas por los procedimientos hasta ahora conocidos, se presentan siempre dificultades, por no poderse extraer del polimerizado, sin más ni más, los catalizadores y líquidos auxiliares. Por ello toda una serie de procedimientos se ocupa de la purificación de los polimerizados, y especialmente de la separación de los componentes del catalizador.

De acuerdo con la bibliografía sobre patentes existentes, únicamente puede realizarse la fabricación y la elaboración en una fase de trabajo continua, a base de instalaciones muy complicadas y costosas. Así p.e. son conocidos procedimientos, de acuerdo con los cuales se eliminan los compuestos de titanio utilizados para la fabricación de los polímeros, mediante el tratamiento con soluciones de lavado alcalinas, a las que se agregan compuestos peroxi inorgánicos. Asimismo se ha realizado la purificación de los polímeros respecto a los disolventes adherentes y de los residuos de catalizadores, mediante un tratamiento con vapor de agua y ácidos minerales, seguido de un lavado con agua.

Se ha descubierto ahora que pueden llevarse a cabo la fabricación y elaboración de poli- α -olefinas en una fase de trabajo ininterrumpida. La polimerización se realiza de manera continua en presencia de catalizadores estereoespecíficos y de un agente dispersor, que sirve de disolvente para el monómero; se retira el polimerizado formado, se separa a presión de la cantidad principal del agente dispersor, y se extrae bajo un gas protector con una solución, que hierve azeotrópicamente a 70 - 150°C. y consistente en el agente dispersor empleado y un alcohol. De esta solución de extracto se destila el azeótropo, separándolo de los componentes del catalizador extraídos, de los componentes del polímero y del exceso de agente dispersor, y se devuelve al

258600



extractor, después de lo cual, y una vez finalizada la extracción, se exprime el polímero de la solución azeotrópica.

5 Como la solución que hierve azeotrópicamente tiene una composición constante de alcohol y agente dispersor, se elimi
na también el exceso de agente dispersor arrastrado por el po
límero a la fase de extracción. El exceso de agente dispersor
que resta asimismo en la destilación del azeótropo a la vez que
componentes del catalizador y partes del polímero, se extrae me
diante destilación de dicho residuo y se devuelve a la fase de
10 polimerización. De igual modo vuelve a aprovecharse para la po
limerización el agente dispersor que se ha extraído a presión
del polimerizado, una vez terminada la polimerización, y que to
davía contiene pequeñas cantidades de monómero, purificándose
para ello previamente.

15 El procedimiento -visto en su totalidad- se realiza en una
fase de trabajo ininterrumpida. El polimerizado fabricado y reti
rado de manera continua, es hecho pasar con exclusión del aire,
una vez extraído el agente dispersor a presión, a un extractor,
que trabaja discontinuamente. Mientras se extrae una carga, se
20 llena un segundo extractor, conectado en paralelo, y así sucesi
vamente. El número de extractores conectados unos juntos a otros,
depende de su capacidad y rendimiento, así como de la cantidad de
polimerizado suministrada. Lo único que hay que cuidar, es que
la extracción se realice a compás.

25 Como agentes dispersores pueden emplearse n-octano, isoocta
no, n-decano e hidrocarburos alifáticos más elevados, así como hi
drocarburos aromáticos, tales como toluol, xilol, p-diisopropil
benzol, p-cimol y otros más.

30 Como alcoholes son apropiados p.e. el etanol, el n-propanol,
el isopropanol, el n-butanol, el iso-butanol y el alcohol amílico.

258600



En la Tabla siguiente se han recopilado algunas combinaciones de agentes dispersores y alcoholes. Debe tenerse en cuenta, que el agente dispersor y el alcohol sean solubles entre sí a la temperatura de trabajo y que tienen que hervir azeotrópicamente en una gama de temperaturas de 70 - 150°C.

5

| Agente dispersor y cantidad en el azeótropo | Alcohol y cantidad en el azeótropo | Punto de ebullición del agente dispersor en °C. | Punto de ebullición del alcohol en °C. | Punto de ebullición del azeótropo en °C. |
|---|------------------------------------|---|--|--|
|---|------------------------------------|---|--|--|

| | | | | | |
|----|---------------------|----------------------|-------|------|------|
| 10 | 1º Isooctano 47% | Etanol 53% | 98,5 | 78 | 72,4 |
| | 2º Isooctano 59% | n-propanol 41% | 98,5 | 97 | 83 |
| | 3º Isooctano 73% | Isobutanol 27% | 98,5 | 108 | 91 |
| | 4º Isooctano 46% | Isopropanol 54% | 98,5 | 78,4 | 77 |
| 15 | 5º Heptano 49,5% | Isopropanol 50,5% | 98,4 | 78,4 | 76,4 |
| | 6º Toluol 32% | Etanol 68% | 110,8 | 78,3 | 77 |
| | 7º Toluol 42% | Isopropanol 58% | 110,8 | 82,0 | 80 |
| | 8º Toluol 57% | n-propanol 43% | 110,8 | 97,2 | 92,6 |
| 20 | 9º Toluol 55% | Isobutanol 45% | 110,8 | 108 | 101 |
| | 10º m-xilol 14% | Isobutanol 86% | 139 | 108 | 108 |

Los agentes dispersores y alcoholes deben tener únicamente un contenido de agua inferior a 0,01%.

25

Los medios dispersores y alcoholes anteriormente citados, son exclusivamente ejemplos. El procedimiento de acuerdo con el invento no se limita a éstos compuestos o alternativamente combinaciones. No obstante, es conveniente elegir una combinación de alcohol y agente dispersor, en la que el punto de ebullición del azeótropo formado, sea sustancialmente más bajo que el punto de

30

258600



ebullición del agente dispersor puro. Es entonces más sencillo separar, en el procedimiento el exceso de agente dispersor arrastrado por el polímero al extractor.

5 Mediante la elección de la temperatura de trabajo o alternativamente del punto de ebullición del azeótropo elegido, se puede eliminar a la vez que la porción amorfa (que puede ser hallada p.e. en el polipropileno mediante extracción con éter), también cantidades más o menos grandes de porciones cristalinas. Según la elevación de la temperatura de trabajo, se pueden extraer por este
10 procedimiento porciones cristalinas de bajo peso molecular o también de peso molecular más alto, contenidas en el polímero. Preferentemente se regula la temperatura en el extractor, o alternativamente la temperatura de ebullición del azeótropo, de tal modo que se elimine 3 - 40% del extracto total.

15 Para la realización del procedimiento se emplea convenientemente la instalación descrita a continuación:

Consiste en un tubo de polimerización caldeado 1, que está dotado con tuberías de alimentación 2, 3, 4, para los monómeros, los catalizadores y los agentes dispersores, con un agitador y una
20 abertura de salida para el polimerizado 5. Esta última está unida a un tornillo sin fin de transporte caldeado 6. Dando el tornillo de transporte una forma en sí conocida, se puede conseguir un aumento de la presión y con ello, la separación a presión de parte del agente dispersor. Este es enfriado, y a través de una
25 tubería 7 y de una celda purificadora 8, es devuelto nuevamente al tubo de polimerización, en 4. El tornillo sin fin 6 comunica a través de una prolongación desacoplable 9, con el extractor 10, caldeado y bajo una atmósfera de nitrógeno. Este se halla lleno hasta la raya 11 con la solución que hierve azeotrópicamente.
30 A través del sifón 12 es conducido el extracto, a la vez que se

258600



filtra, a un alambique 13, que se halla comunicado con un refri
gerador 14. Desde éste conduce una tubería 15 nuevamente al ex
tractor. Una vez lleno el extractor, el polimerizado suministra
do por el tornillo sin fin 6 es conducido a través de la prolon
5 gación 9 a un segundo extractor, no representado, mientras que
el polimerizado es extraído en el primeramente lleno, dejándose
salir entonces el polimerizado purificado, junto con la solución
de extracción, a través del tubo 16. La solución filtrada del po
limerizado, se emplea nuevamente para la carga del extractor. El
10 residuo que, una vez terminadas la extracción y la destilación com
pleta del azeótropo, se acumula en el alambique 13 y que consis
te en agente dispersor, polimerizado soluble y componentes del ca
talizador, puede ser separado mediante destilación, después de lo
cual se vuelve a conducir el agente dispersor puro nuevamente al
15 tubo de polimerización.

Mediante el ejemplo siguiente se ilustrará con más detalle
el procedimiento en relación con el dibujo.

El tubo de polimerización 1 se carga a través de la tubería
de alimentación 3, con 12 g de cloruro de titanio, levigado en
20 150 c.c. de isooctano, mientras que a través de 4 se introducen
24 g de trietilo de aluminio, disueltos en 150 l de isooctano. El
isooctano se calienta previamente a una temperatura de alrededor
de 70°C. Al cargar el reactor permanece cerrada la abertura de
salida 5, por medio de una corredera. Se hace entonces entrar con
25 tinuamente propileno a presión en el reactor a través de la tube-
ría de alimentación 2, a saber, 1.500 g/hora. La polimerización
se inicia inmediatamente. En cuanto se ha formado una cantidad
suficiente de polimerizado, se abre la corredera y se deja salir
el polimerizado por la abertura de salida 5 y se sigue transpor
30 tando por el tornillo sin fin 6. La altura de paso del tornillo

258600



sin fin decrece progresivamente, de modo que parte del isoocta
no, que ha salido junto con el polimerizado, es separado por
presión. Este es retirado por la tubería 7, se enfría, se puri
fica y se devuelve nuevamente al reactor, a través de la tubería
5 de alimentación 4. El tornillo sin fin transporta el polimeriza
do, bajo exclusión del aire, al extractor 10, que tiene una capa
cidad de carga de $0,5 \text{ m}^3$ y está lleno de una solución compuesta
por 59% en peso de isooctano y 41% en peso de n-propanol, hallán
dose bajo una atmósfera de nitrógeno seco. Una vez que han sido
10 cargados 80 kgs. de polimerizado (lo que corresponde a alrededor
de 40 kgs. de polipropileno seco), se une el tornillo sin fin con
un segundo extractor, preparado previamente de manera correspon
diente. Hay que cuidar de que en igual medida en que se extraen
los participantes de la reacción del tubo de polimerización 1,
15 se suministren las cantidades correspondientes de catalizador,
agente dispersor y propileno, a través de las tuberías de alimen
tación, de modo que las proporciones más arriba indicadas, se man
tengan siempre constantes.

El extractor, completamente cargado, se calienta entonces
20 a 80°C , llevándose a cabo la extracción, mientras se agita. Por
medio de la solución de extracción se retiran del extractor, tan
to los componentes extraíbles del polímero, como también los com
ponentes del catalizador. A este particular actúa el isooctano
como disolvente para los componentes de bajo grado de polimeriza
25 ción, mientras que el n-propanol disuelve los componentes del ca
talizador. Al mismo tiempo se retira también del extractor el ex
ceso de isooctano, que arrastró el polimerizado consigo. Todo el
extracto se recoge en un alambique 13, del que se destila conti
nuamente la solución azeotrópica de isooctano y n-propanol, devol
viéndosela nuevamente al extractor. La extracción ha terminado al
30

258600



cabo de 18 horas. Se vacía entonces el extractor, se separa por presión la solución azeotrópica del polipropileno y se se ca este último. Del alambique se destila entonces el azeótropo, que pasa a la caldera 10, y a continuación se devuelve al reactor el exceso de isooctano, obtenido por destilación, haciéndolo pasar para ello por la tubería dibujada con línea de trazos, la tubería 7 y la celda purificadora 8. Se prepara entonces el extractor para dar acogida a una nueva carga de polipropileno.

10 En el transcurso de la fabricación y elaboración de 100 kgs de polipropileno puro, seco, se precisan, a parte de para la carga inicial del tubo de polimerización y de los dos extractores, que trabajan a compás, únicamente 4 kgs de isooctano y 3 kgs de n-propanol nuevos para compensar las pérdidas inevitables.

Datos físicos del polipropileno obtenido:

| | |
|---|-----------|
| Punto de ablandamiento en el penetrómetro | 166°C |
| Viscosidad de la solución (determinada como viscosidad intrínseca a 135°C en decalina). | 3,5 - 4,0 |
| 20 Cenizas | 0,02% |
| Extracto de heptano aprox, | 4% |
| Extracto en éter menos de | 0,1% |

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, el 11 de Junio de 1959, bajo el número V 16.691 IVb/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan

258600



para que sean objeto de esta Patente de Invención en España,
por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1.- Un procedimiento para la fabricación y elaboración de poli- α -olefinas, mediante polimerización en presencia de catalizadores estereoespecíficos, caracterizado por llevarse a cabo la polimerización de manera continua mediante la adición de catalizadores y de un agente dispersor, que actúa como disolvente para el monómero, después de lo cual se retira el polimerizado formado, se le separa por presión de la cantidad principal del agente dispersor y se extrae bajo una atmósfera de gas protector con una solución que hierve azeotrópicamente a 70 - 150°C y consistente en el agente dispersor y un alcohol, destilándose de la solución del extracto el azeótropo, con lo que se separa de los componentes del catalizador extraídos, de 10 los componentes del polímero y del exceso de agente dispersor, y se devuelve, después de lo cual, y una vez terminada la extracción, se separa por presión el polímero de la solución azeotrópica, y se seca.
- 15 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el polimerizado formado se traslada, bajo exclusión del aire, desde la caldera de polimerización, al extractor, realizándose la extracción en presencia de un gas inerte seco.
- 20 3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el agente dispersor separado por presión del polimerizado, es hecho volver en ciclo, una vez purificado, a la fase de polimerización.
- 25 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el agente dispersor, arrastrado por el polimerizado a la zona de extracción y que queda como residuo en la 30

258600



destilación del azeótropo, es destilado para separarlo de los componentes del catalizador extraídos y de componentes del polímero, siendo conducido nuevamente en ciclo a la fase de polimerización.

5 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes dispersores y alcoholes utilizados, tienen un contenido de agua inferior a 0,01%.

10 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la extracción siguiente a la polimerización continua, se lleva a cabo discontinuamente, a compás.

7.- Un procedimiento para la fabricación y elaboración de poli-~~X~~-olefinas.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, re presentado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

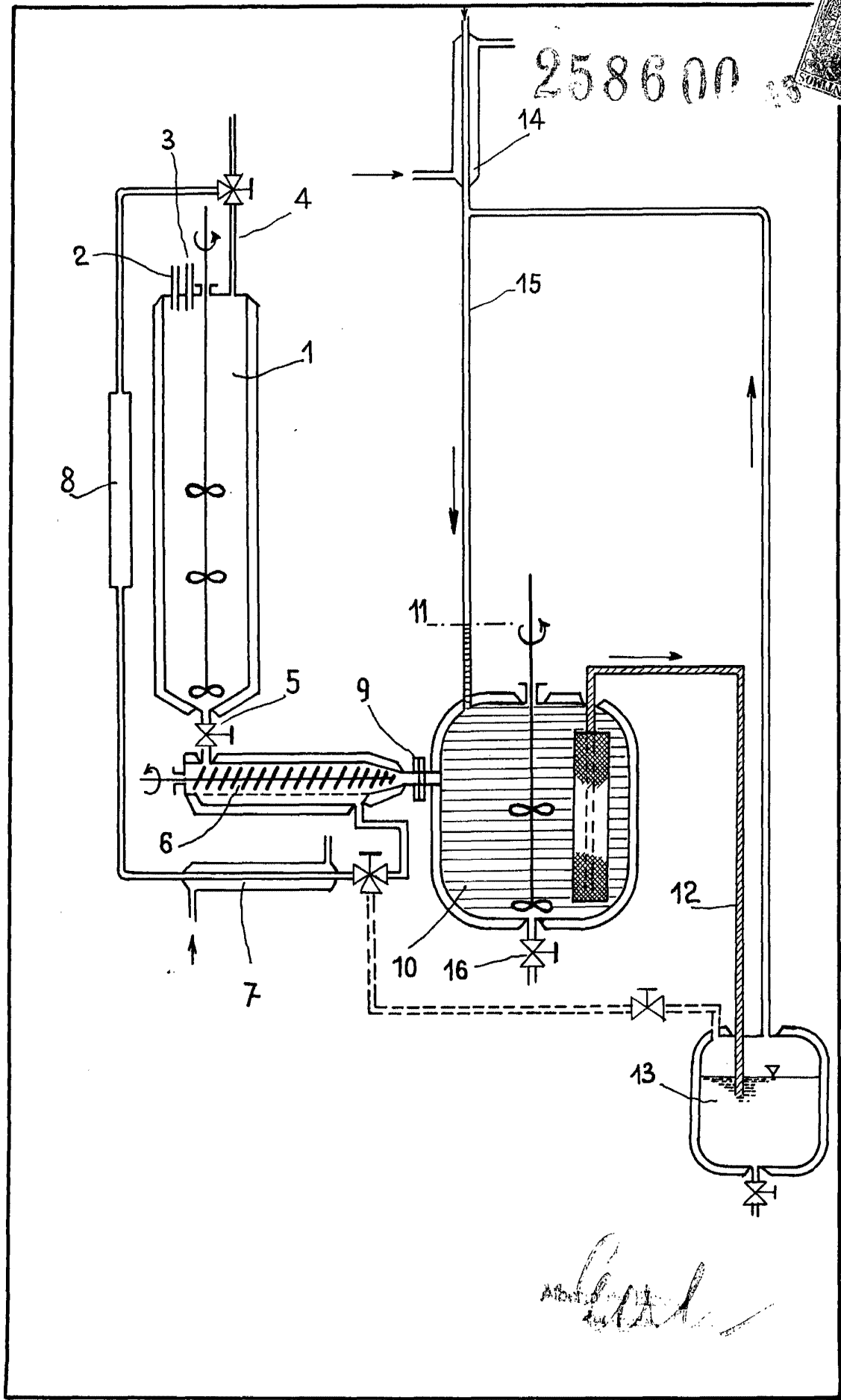
Madrid, 25 Abril 1960

P.A.

Alberto de Elorza
F. A.

EPG *de*

258600



[Handwritten signature]