

14 JUL 1963

P.- 24.468



286935

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 10 de abril de 1963, con el nº 286.935

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE FRACCIONES DE BAJO PESO MOLECULAR DE UN POLIMERIZADO SOLIDO PROPILENO"

Este invento se refiere a la extracción de fracciones de peso molecular bajo a partir de un polimerizado sólido de propileno.

5 La polimerización de propileno en presencia de sistemas iniciadores heterogéneos que comprenden un componente de metal pesado, por ejemplo tricloruro de titanio, y un organometal, por ejemplo un trialcoholaluminio o un haluro de dialcoholaluminio, es bien conocida, y los polímeros así obtenidos han encontrado numerosas aplicaciones. Se han  
10 propuesto muchos métodos para la polimerización de propileno



en presencia de los sistemas iniciadores arriba menciona-  
dos, tal como por ejemplo los sistemas denominados de  
polimerización en fase vapor, en suspensión y en masa.  
En muchos de los métodos conocidos, el polimerizado re-  
sultante ha estado íntimamente asociado con cantidades  
5 mayores o menores de materiales de peso molecular muy  
bajo que, cuando se separan, están comprendidos entre  
líquidos viscosos y sólidos pegajosos blandos. En las ope-  
raciones de elaboración y tratamiento en las que se emplean  
10 polímeros de propileno que contienen cantidades apreciables  
de dichos materiales, suele producirse frecuentemente un  
color inconveniente. La causa de la producción de dicho  
color no se conoce de un modo total, pero se cree que es  
consecuencia de la presencia de estos componentes de ba-  
15 jo peso molecular, ya que, en su ausencia, bajo las mismas  
condiciones, no tiene lugar. También se ha observado que,  
cuando la concentración de estas fracciones de bajo peso  
molecular alcanza un valor considerable, p.ej. por encima  
de 6% en peso, puede producirse un exudación en los artí-  
culos elaborados. En general, puede decirse que la eli-  
minación de estos compuestos del polímero de propileno  
parece que ejerce una influencia favorable sobre propie-  
dades del polímero tales como dureza, módulo, resisten-  
20 cia última a la tracción, límites en las temperaturas  
de fusión, y propiedades de formación de fibra y de mol-  
deo.

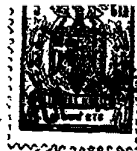
Se han propuesto varios métodos para la eliminación  
de estos materiales de bajo peso molecular de polimeriza-  
dos de propileno que implican procedimientos tales como  
30 su extracción con un hidrocarburo, realizándose tales pro-  
cedimientos a temperaturas elevadas, generalmente por en-

286935



cima del punto de ablandamiento del polímero. En estas extracciones, el polímero total se disuelve, y después de enfriar, se precipita la fracción de peso molecular deseado dejando las porciones de peso molecular menor en solución. Aunque tales operaciones son bastante eficaces, implican numerosas problemas operatorios y un equipo caro. En la patente americana nº 2.979.493, se describe un método para el fraccionamiento de un polímero de etileno para separar los materiales de peso molecular alto y los de peso molecular bajo. En este método, se pone en contacto un disolvente hidrocarbonado que tiene de 3 a 4 átomos de carbono por molécula con un polímero a una temperatura por encima del punto de enturbiamiento del polímero, de manera que la fase más densa contiene la fracción normalmente sólida y la fase más ligera contiene las fracciones aceitosa y pegajosa, separándose después las fases y eliminándose el disolvente. Aunque eficaces para la separación de las fracciones, las temperaturas que intervienen están proximas a los valores críticos (o por encima) a los cuales los niveles de solubilidades cambian de un modo bastante brusco, creando situaciones en las que se necesita un control riguroso para conseguir resultados de máxima eficacia. Por otra parte, si se emplean extractantes de punto de ebullición más elevado, se tropieza con problemas de recuperación, tanto para el disolvente como para el polímero. Aunque el pentano normal es un disolvente conocido y eficaz para la separación de fracciones de bajo peso molecular de polímeros de propileno, presenta también un problema en cuanto a la separación del disolvente del diluyente empleado durante la polime-

286935



rización.

Un objeto del invento es proporcionar un procedimiento mejorado para la extracción de componentes de bajo peso molecular de polimerizados de propileno. Otro objeto del invento es proporcionar un procedimiento más eficaz para la separación de polímeros de bajo peso molecular de un polimerizado de propileno empleando un hidrocarburo de punto de ebullición bajo.

Estos y otros objetos se deducirán de modo evidente de la descripción siguiente del invento y, varias ventajas, a las que no se alude de modo específico en la misma, serán fáciles de comprender por los expertos en esta técnica al poner en práctica el invento.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona un procedimiento para extraer fracciones de bajo peso molecular de un polimerizado sólido de propileno, que comprende poner en contacto un polimerizado sólido de propileno que contiene fracciones de bajo peso molecular de polímero con un extractante líquido seleccionado de propileno, propano y mezclas de los mismos a una temperatura menor de 26°C., aproximadamente, y separar después el extractante que contiene el polímero de bajo peso molecular del producto polímero sólido.

En un aspecto, el polímero de propileno se obtiene en el reactor en presencia de propileno líquido, luego se separa el propileno líquido y se introduce propileno fresco, manteniendo la mezcla a temperatura menor de 26°C. durante un tiempo suficiente para rebajar la fracción de peso molecular bajo en el polimerizado hasta un valor menor de 4% en peso basado en el polimerizado.

286935



El invento se aplica de un modo general al tratamiento de polímeros de propileno incluyendo homopolímeros y copolímeros de propileno con otras olefinas copolimerizables que tienen de 4 a 8 átomos de carbono por molécula, por ejemplo: 1-buteno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-1-penteno, 3,3-dimetil-1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 3,3-dimetil-1-buteno. El término "polimerizado" se refiere al polímero de propileno según se forma en el reactor y puede incluir diluyente ocluido, catalizador o residuos de catalizador, homopolímeros y copolímeros amorfos y cristalinos de peso molecular alto y bajo, etc.

El método por el cual se polimeriza el monómero no limita el invento. Según un método adecuado, al que se denomina de un modo general polimerización en masa de propileno, el propileno se licua y se pone en contacto en la zona de reacción a una temperatura comprendida entre los límites de 40°C y 54°C., con un sistema iniciador de dos o más componentes, en el que un componente es un compuesto organometálico o un hidruro metálico de un metal de los Grupos I, II, o III, y otros componente es un compuesto de un metal de los Grupos IV-a, V-a, VI-a y VIII del Sistema Periodico. El sistema iniciador preferido para la polimerización en masa de propileno comprende un complejo de tricloruro de titanio, que tiene la fórmula aproximada  $3 \text{ Ti Cl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ , que puede prepararse haciendo reaccionar aluminio con tetracloruro de titanio, y un haluro de dialcoholaluminio, p.ej. cloruro de dietilaluminio, empleando el monómero como diluyente de la reacción a una temperatura comprendida entre 40°C y 54°C, preferiblemente en presencia de hidrógeno.

286935



En la práctica del invento, el polimerizado se trata preferiblemente en forma pulverulenta, preferiblemente empleando partículas que pasen a través de un tamiz de mallas 20, aunque pueden emplearse partículas mayores.

5 En muchos procedimientos, el polímero se obtendrá en una forma adecuada para tratamiento inmediato sin necesidad de nueva trituración ni separación de diluyente. El tratamiento se realiza preferiblemente dentro del reactor; sin embargo, se incluye dentro del alcance del invento  
10 la separación del polímero del diluyente o disolvente acompañante, particularmente si se emplea un diluyente distinto del que hay que emplear como extractante durante la polimerización, y el tratamiento del polímero sólido de tal manera que se exponga un área superficial  
15 grande al agente de tratamiento.

Entre los extractantes adecuados para la eliminación de las fracciones de bajo peso molecular del polimerizado de propileno figuran propileno y propano y sus mezclas.

En general, el polimerizado contendrá cantidades variables del material de bajo peso molecular, frecuentemente en  
20 las proximidades de 10% en peso. El nivel tolerable de la fracción de bajo peso molecular en el producto polímero depende del uso final del polímero, pero en general, el contenido del polímero de peso molecular bajo debe rebajarse a un nivel que esté por debajo, aproximadamente,  
25 de 4% en peso basado en el polimerizado, preferiblemente por debajo de 3% en peso, aproximadamente, para evitar que surjan efectos perjudiciales.

Después de que el polimerizado está en una forma  
30 adecuada para extracción como se ha explicado anterior-



mente, se carga en una vasija adecuada junto con extractante suficiente para formar una papilla suelta, generalmente comprendida entre los límites de 200 a 1000 o más partes en peso de extractante por 100 partes de polimerizado, aunque puede emplearse una cantidad extractante mayor o menor. Luego se fija la temperatura al nivel operatorio en el que se mantiene agitando eficazmente durante un tiempo suficiente para rebajar la fracción de peso molecular bajo el nivel deseado. En general, el tiempo de tratamiento está comprendido entre 10 minutos y 1 hora.

Se ha descubierto ahora que entre límites de temperatura de  $-1^{\circ}\text{C}$ . y  $26^{\circ}\text{C}$ ., la eficacia de extracción aumenta a medida que disminuye la temperatura, guardando el grado de extracción una relación inversa esencialmente lineal con la temperatura en los límites operatorios y aproximándose a un valor esencialmente cuantitativo de, aproximadamente,  $-1^{\circ}\text{C}$ . y  $4^{\circ}\text{C}$ . En general, la temperatura operatoria para la extracción de la fracción de bajo peso molecular es menor de unos  $26^{\circ}\text{C}$ ., preferiblemente menor de unos  $15^{\circ}\text{C}$ . Los límites preferidos de temperatura están comprendidos entre  $-1^{\circ}\text{C}$  y  $26^{\circ}\text{C}$ ., y mejor entre los límites de  $4^{\circ}\text{C}$  y  $15^{\circ}\text{C}$ . Las presiones operatorias durante la extracción deben ser tales que el extractante se encuentre en la fase líquida.

Para la eliminación de máxima eficacia de la fracción de peso molecular bajo, hay que hacer mas de una extracción. Al final del periodo de extracción, se retira como fase líquida el extractante que contiene la fracción de peso molecular bajo. Luego se separa el polímero solu-

230935



ble del extractante por evaporación instantanea del di-  
solvente o por algún procedimiento análogo. Operando de  
esta manera, se recupera el extractante en un estado prác-  
ticamente puro y puede devolverse al sistema. El polímero  
5 soluble recuperado se emplea para numerosas aplicaciones,  
por ejemplo, como espesantes para grasas, plastificante,  
agente auxiliar de tratamiento, etc. Aunque la descripción  
anterior del procedimiento se refiere a una operación  
discontinua, puede aplicarse también el procedimiento  
10 continuo y, en algunos casos es preferible.

El término "fracción de peso molecular bajo" se  
refiere a la porción del polimerizado de propileno que  
puede extraerse en pentano a temperatura ambiente a lo  
largo de un periodo de varias horas. El procedimiento  
15 para la determinación de solubles en pentano se define  
con mas detalle en el ejemplo I.

El invento puede ilustrarse mejor con referencia  
a los siguientes ejemplos que ilustran el invento según  
una realización específica del mismo pero que no tiene,  
20 sin embargo, ningún carácter limitativo.

#### EJEMPLO

Se preparó polipropileno polimerizando propileno  
25 en propileno líquido en presencia de un catalizador que  
comprendía un complejo de tricloruro de titanio ( $\text{STiCl}_3$ ,  
 $\text{AlCl}_3$ ) y cloruro de dietilaluminio, realizando la reac-  
ción a unos  $46^\circ\text{C}$ . en presencia de hidrógeno elemental.  
Al final de la polimerización, se destilaba súbitamente  
30 el diluyente propileno, después de lo cual se separaba  
el polímero del reactor. Se emplearon muestras de este



polimerizado para determinar la temperatura de extracción óptima para la eliminación de componentes de bajo peso molecular (solubles en pentano), empleando porciones de 600<sup>g</sup> gramos, excepto en las pruebas 2 y 5.

5           En cada prueba, según se resumen en la Tabla I, la muestra polimerizada se colocó en una vasija de 7.57 litros junto con 2.500 gramos de propileno líquido como extractante. Se cerró el reactor y se fijó la temperatura al nivel deseado mientras se mantenía durante 30 minutos  
10 con agitación continua. Luego se drenó el propileno a través de un tamiz que retenía el polímero sólido a una vasija, y se repitió la extracción.

Se determinaron los solubles en pentano contenidos en el polimerizado y en las muestras extraídas, colocando  
15 con una muestra pesada de polímero seco en una probeta graduada y añadiendo 150 mililitros de pentano. Se cerró la probeta graduada con un tapón y se agitó aproximadamente cada hora durante 3 o 4 horas, después de lo cual se dejó en reposo durante la noche. Se sacaron 20 mililitros de  
20 líquido de la probeta y se pasaron a un vaso de precipitados tarado, evaporándose el pentano. Se determinó el peso de residuo partiendo de este valor, y se calculó el tanto por ciento de solubles en pentano basado en el peso original de muestra.

25           Para el polimerizado empleado en estos ensayos, antes de la extracción, la cantidad de solubles en pentano fué 11,6% en peso. En la Tabla I se dan datos de varias pruebas.

30

286935



TABLA I

Ensayo Nº	Temp: °C	Solubles en pentano, %		Reducción (%)
		Antes de extrac.	Después de extrac.	
1	71	11.6	9.4	17.5
5 2(a)	54	11.6	7.4	35.0
3	37	11.6	5.1	55.2
4	26	11.6	3.3	71.0
5(b)	10	11.6	1.7	85.0

10

(a) 225 gramos de polímero y 900 gramos de propileno empleados en una vasija de 3,785 litros

(b) 380 gramos de polímero y 1800 gramos de propileno empleados en una vasija de 7,570 litros.

15

Este ejemplo demuestra que la eficacia de la extracción mejora al realizar la extracción por el método del invento, y que dicha eficiencia varia inversamente con el nivel de temperatura de extracción.

20

Se hicieron otras pruebas para determinar la eficacia del pentano normal para la eliminación de polímero de bajo peso molecular de polipropileno preparado como se ha descrito arriba.

25

Para estos ensayos, se empleó una vasija de reacción de acero inoxidable, de 7,570 litros, estando equipada esta vasija con un sistema de control de temperatura, un dispositivo de agitación mecánica, y un tubo de inmersión provista de un filtro de vidrio fritado y una conexión superior conteniendo una junta de neopreno para procurar la toma de muestras líquidas de la vasija empleando una jeringa hipodérmica. Se cargan en esta vasija de reacción 1 ki-

30

280935



logramo de polipropileno y 5 litros de pentano normal.

El pentano normal se midió a una temperatura de 4,4°C.

Para el procedimiento de ensayo se fijó la temperatura al nivel mínimo de temperatura que se quería estudiar, y se mantuvo en este nivel durante 30 minutos, 5  
agitando. Luego se paró el agitador y se sacaron 4 muestras separadas de 10 mililitros. Las dos primeras muestras se tiraron para evitar la presencia de material residual en el tubo de inmersión. Las dos segundas muestras se colocaron en sendas cápsulas de aluminio taradas y se evaporaron a sequedad en un baño de vapor. Luego se colocaron en una estufa de aire circulante a 104°C. durante 10 minutos, se dejaron enfriar y se pesaron para determinar el polímero presente en la muestra de 10 mililitros. Después se aumentó la temperatura de la vasija hasta el nivel de temperatura próximo, continuando la agitación durante 30 minutos y se repitió la toma de muestra. Este procedimiento se realizó a los niveles de 15°C, 37°C, 10  
54°C y 71°C.

Los datos de estos ensayos se dan a continuación:

Temperatura °C.	Contenido de polímero, gramos/10 ml.
15	0,091
37	0,0997
54	0,1095
25 71	0,1242

Estos datos muestran que la cantidad de material soluble separada aumentó progresivamente al aumentar la temperatura del líquido de extracción.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 14 de junio de 30

225935



1962, bajo el número 202.363, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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

15 1ª. - Un procedimiento para la extracción de fracciones de bajo peso molecular de un polimerizado sólido de propileno empleando un extractante hidrocarbonado líquido, caracterizado porque se pone en contacto dicho polimerizado con un extractante líquido seleccionado de propileno, propano y sus mezclas a una temperatura menor de 26°C, aproximadamente, durante un periodo de tiempo suficiente para rebajar de modo sustancial el contenido de fracción de peso molecular bajo en el polimerizado y separar después el extractante que contiene la fracción de bajo peso molecular del producto polímero sólido resultante.

25 2ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho contacto se realiza a una temperatura comprendida entre -1°C y 26°C.

30 3ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que dicho contacto se realiza a una temperatura comprendida entre 4,4°C y 15,6°C.

4ª. - Un procedimiento de acuerdo con las reivin-

286935



dicaciones 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho de que dicho polimerizado se pone en contacto en forma pulverulenta con 200-1000 partes en peso de extractante liquido por 100 partes de polimerizado agitando durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 minutos y 1 horas, y suficiente para rebajar el contenido de la fracción de peso molecular bajo en el polimerizado sólido por debajo de 4% en peso basado en el polimerizado.

5 5ª. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que dicho polimerizado de propileno se ha preparado teniendo el propileno polimerizado en una zona de reacción en presencia de propileno liquido e hidrógeno elemental y un catalizador que comprende cloruro de dietil-  
10 aluminio y un complejo de cloruro de titanio-cloruro de aluminio, a una temperatura comprendida entre 40°C. y 55°C, de manera que resulte un polimerizado que contiene polipropileno, retirando dicho propileno liquido de dicha zona, y poniendo en contacto dicho polimerizado con extractante  
15 de propileno fresco.

20 6ª. - Procedimiento para la extracción de fracciones de bajo peso molecular de un polimerizado solido propileno.

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

25 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a

286935



máquina por una sola cara.

Madrid, - 4 JUL 1963

P.A.

Atento de Elvira  
Por Pavia  
*[Handwritten signature]*

286935