

4792
EX-USA



342023

CO 8 F 1/94

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

SUN OIL COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
1608 Walnut Street, Philadelphia, Pennsyl-
vania, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLI-
MERO AMORFO SUBSTANCIALMENTE PURO"

=====

Inventores: Elmer James Hollstein y Lewis
Wendell Hall, Jr.

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.
nº 558,495 de fecha 17 junio 1966



342623

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para fraccionar polímeros. Esta invención se refiere de modo particular a un nuevo procedimiento de recuperación de una

5. fracción de polímero de alfa-olefinas esencialmente amorfa a partir de una mezcla de polímeros de alfa-olefinas, amorfos, de bloque estéreo y cristalinos. En un aspecto particular esta invención se refiere a un procedimiento de recuperación de una fracción substancialmente amorfa de un

10. polímero de alfa-olefinas a partir de una mezcla de polímeros amorfos, de bloque estéreo y cristalinos, utilizando preferiblemente uno o más hidrocarburos saturados C₅ a C₇ como solvente de fraccionamiento. - - - - -

Se ha descubierto recientemente que las alfa-olefinas

15. que poseen un máximo de 8 átomos de carbono por molécula y ninguna ramificación más cercana al doble enlace que la posición 4, pueden polimerizarse en polímeros sólidos y semi sólidos a temperaturas y presiones que son relativamente bajas en comparación con los procedimientos convencionales

20. de polimerización de dichas olefinas. Dicha polimerización se realiza a veces mezclando y disolviendo, por lo menos parcialmente, primero las olefinas en un solvente no polimerizable y llevando a cabo la polimerización en presencia de un catalizador. - - - - -

342623



5. Los solventes no polimerizables normalmente empleados en los métodos de polimerización de alfa-olefinas a baja presión son generalmente hidrocarburos saturados cíclicos o acíclicos de C₅ a C₁₀. Ejemplos de estos solventes abarcan el n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isohe_uxanos, ciclohexano, heptanos, octanos, nonanos, decanos y homólogos y mezclas de los mismos. Los solventes preferidos incluyen pentanos, hexanos, heptanos y mezclas de los mismos. - - - - -

10. La polimerización y copolimerización a baja presión de alfa-olefinas y diolefinas con sistemas catalizadores constituidos por un haluro metálico de transición, pesado, parcialmente reducido y un compuesto reductor que contiene metal para dar productos de polimerización relativamente lineales, sólidos, de alto peso molecular, de alta densidad, a menudo cristalinos, han venido alcanzando una importancia cada vez mayor y ahora son bien conocidas. Este procedimiento se describe en la literatura, por ejemplo en la patente belga 538.782. Las alfa-olefinas de partida que se emplean en este tipo de polimerización y copolimerización

15. incluyen C₂ a C₈ por ejemplo: etileno, propileno, buteno-1, hexeno-1, y mezclas de los mismos, siendo preferidos el etileno y el propileno. - - - - -

20. En el procedimiento los polímeros se preparan polimerizando los monómeros constituyentes en las proporciones

25. deseadas con ayuda de ciertos catalizadores de polimerización; puede verse, por ejemplo, la mencionada patente belga



342623

- ga. Los catalizadores son productos de reacción sólidos, insolubles obtenidos por reducción parcial de un haluro de transición, reducible, pesado, de un metal del grupo IVb o VIb o VIII con un material reductor que contenga metal del grupo I y III, como por ejemplo un compuesto organometálico de un metal alcalino, alcalinotérreo, tierra rara o cinc. También pueden prepararse ventajosamente reduciendo un compuesto metálico apropiado con la ayuda de aluminio metálico o una mezcla de aluminio y titanio, etc. Un catalizador de este tipo puede prepararse pues, por ejemplo, reduciendo 1 mol de tetrahaluro de titanio, corrientemente tetracloruro, al correspondiente haluro de titanio trivalente o subtrivalente con aproximadamente 0,2 a 6 moles de trietil-, triisobutil- aluminio u otro compuesto alquílico de aluminio de la fórmula $RR'AlX$. En esta fórmula, R, R' y X pueden comprender grupos alquílo y que pueden ser, en alternativa, hidrógeno o un halógeno, sobre todo cloro. La reducción se realiza disolviendo cada uno de los dos componentes del catalizador en un solvente inerte, preferiblemente una parafina C_3 a C_{18} como isopentano o n-heptano, y mezclando las dos soluciones en las proporciones adecuadas a temperaturas entre 0° y $150^{\circ}C$ y en ausencia de humedad, oxígeno e impurezas de azufre. El precipitado resultante en conjunción con algún compuesto alquílico de aluminio libre se considera en general que constituye el verdadero catalizador activo de polimerización. Otros coordinadores orgánicos y organometálicos, como el tetraetoxisilano' o los éteres dimetílicos del polietilenglicol pueden añadirse
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

342623



también para formar los catalizadores complejos coordinados que pueden usarse para polimerizaciones de alfa-olefinas. En alternativa, es posible realizar la preparación del catalizador usando sólo aproximadamente de 0,3 a 0,8 moles de compuesto alquílico de aluminio por mol de cloruro de ti
5. tanio, y luego añadiendo una cantidad suplementaria de compuesto alquílico de aluminio a la zona de polimerización para elevar la relación molar Al/Ti de la misma a un valor en
tre 1:1 y 3:1, aproximadamente. - - - - -

10. Luego se ponen en contacto los monómeros con el catali
zador resultante en presencia de solventes hidrocarburos inertes. Los solventes hidrocarburos que han demostrado ser particularmente útiles para estos fines y particularmente para polimerizaciones de propileno incluyen hexano y hepta-
15. no. - - - - -

La polimerización se efectúa convenientemente a temperaturas de aproximadamente 50 a 100°C, y presiones que varían de 0 a 500 p.s.i.g. (aproximadamente, de 0 a 35 kg/cm²) normalmente de 0 a 100 p.s.i.g. (aproximadamente, de
20. 0 a 7 kg/cm²). La concentración del catalizador en la zona de polimerización es preferiblemente entre los límites de 0,01 a 0,5% en peso basado en el líquido total y la concentración del producto polímero en la zona de polimerización es preferiblemente mantenida entre aproximadamente 5 a 15%
25. en peso basado en el contenido total de modo que permita una fácil manipulación de la mezcla polimerizada. La adecuada concentración de polímero puede lograrse teniendo bas-



342623

tante diluyente inerte presente, o controlando la polimerización por debajo de 100% de conversión. - - - - -

Cuando se ha logrado el grado deseado de polimerización, se suele añadir un alcohol C₁ a C₃ como alcohol metílico, etanol o alcohol isopropílico, a la mezcla de reacción con objeto de desactivar y parcialmente disolver el catalizador. No obstante pueden usarse en alternativa otros métodos de desactivación del catalizador bien conocidos por los expertos en la técnica. - - - - -

- 5. Cuando se ha logrado el grado deseado de polimerización, se suele añadir un alcohol C₁ a C₃ como alcohol metílico, etanol o alcohol isopropílico, a la mezcla de reacción con objeto de desactivar y parcialmente disolver el catalizador. No obstante pueden usarse en alternativa otros métodos de desactivación del catalizador bien conocidos por los expertos en la técnica. - - - - -
- 10. Los productos típicos de polimerización de las alfa-olefinas obtenidos con los métodos antes reseñados son normalmente mezclas de polímeros con estructuras moleculares variables y pesos moleculares variables, que pueden fraccionarse por solventes, siendo estas fracciones, separadas por solventes, polímeros de diferentes estructuras y diferentes pesos moleculares. En el proceso de polimerización usando un medio de polimerización de hidrocarburo inerte, como pentano, hexano, o heptano, el producto obtenido será en general en forma de lechada y suele ser parcialmente soluble en el medio de polimerización. - - - - -
- 15.
- 20.

Por lo general, el producto polímero insoluble se recupera del solvente que contienen las fracciones de polímero disueltas centrifugando la lechada, o filtrando, o por ambos procedimientos. El producto polímero sólido recuperado suele lavarse a continuación con alcohol y secarse hasta dar un producto polímero altamente cristalino, de alto peso molecular en forma de polvo blanco. Esta fracción de

25.

342623

16



polímero suele denominarse fracción cristalina. - - - - -

En alternativa, la fracción soluble del producto polí-
mero producido se ha hallado que contiene sólo una pequeña
fracción de polímeros cristalinos y se ha denominado gené-
ricamente fracción atáctica. - - - - -

5.

Se ha expuesto en el Journal of Applied Polymer
Science, vol. IV nº 11, pp. 219-224 (1960) que el polímero
soluble en heptano de la polimerización del propileno que
antes se venía denominando como fracción "atáctica" conte-
nía 22 a 38% de polímero cristalino, midiendo con infrarro-
jos. - - - - -

10.

En general se ha dicho que las fracciones polimericas
de alfa-olefinas solubles al solvente de polimerización a
menudo conocidas como fracción atáctica, están compuestas
de tres tipos de polímero según su estructura molecular, a
saber: cristalinos, que se han definido antes; polipropile
no amorfo, que se define como un polímero de estructura no
estérorregular, polímero que no es cristalizables; y polí-
mero de bloque estéreo, que se ha descrito en general como
un polímero de alfa-olefina generalmente lineal que posee
segmentos cristalizables de estructura estereorregular y
segmentos no cristalizables de estructura irregular en la
misma molécula. - - - - -

15.

20.

A los fines de la presente invención, la anterior de-
finición de polipropileno atáctico se considerará como si-
nónima de la fracción soluble al solvente de la polimeriza-
ción del polímero de alfa-olefina. - - - - -

25.



342623

Particularmente útiles en el procedimiento de la presente invención son las fracciones atácticas de polietileno, polipropileno, y copolímeros de propileno-etileno. La expresión copolímero de propileno-etileno se usa para designar un producto copolímero en que la mayor proporción de producto polímero es propileno polimerizado y una menor proporción del producto polímero es etileno polimerizado. En general un copolímero propileno-etileno contiene 50 a 99% en peso de propileno polimerizado y de 1 a 50% en peso de etileno polimerizado, midiendo con análisis infrarrojo. -

La fracción atáctica recuperada de un proceso de polimerización de alfa-olefina como se ha descrito anteriormente se ha propuesto como aditivo en composiciones de petróleo, composiciones de cera de recubrimiento o laminado, así como en muchas otras aplicaciones generales comerciales. No obstante, se ha descubierto que la fracción atáctica del polímero de alfa-olefina per se cuando se añade en cantidades substanciales a distintas composiciones es relativamente incompatible con muchos otros compuestos orgánicos, particularmente ceras y aceites del petróleo. De modo específico, en el procedimiento de mezclar una poliolefina atáctica con cera o aceite, suelen ser precisas altas temperaturas para mantener una mezcla homogénea del polímero atáctico y los otros componentes. Por ejemplo, si se deja enfriar una mezcla caliente cera-atáctico, las fracciones del polímero atáctico comienzan a precipitarse provocando lo que se conoce en la técnica como floculación. La composición que contiene los flóculos resulta entonces no interesante para re-

342623



5. cubrimiento u otros fines debido a las dificultades de procedimiento a menudo experimentadas. Por consiguiente, a fin de usar mezclas que contienen poliolefinas atácticas en algunas cantidades grandes, es necesario mantener la mezcla a alta temperatura. Si se requieren condiciones de baja temperatura como en ciertos procedimientos de recubrimiento, sólo se puede entonces usar una pequeña cantidad de polímero atáctico en la mezcla si se desea evitar la indeseable floculación. Esta limitación restringe naturalmente el uso

10. de dichas mezclas hasta el punto que a menudo dejan de ser comercialmente interesantes. Asimismo, la acción de enfriar mezclas fundidas calientes que contienen cantidades substanciales de polímero atáctico suele redundar en separación del polímero de los demás componentes de la mezcla, originando así una composición heterogénea que suele ser inutilizable para los fines previstos o bien originan un producto inferior. Este problema ha sido ahora solucionado, - - -

20. Se ha descubierto ahora que por el procedimiento de la presente invención puede recuperarse un polímero de alfa-olefina amorfo substancialmente puro a partir de una fracción de polímero atáctica recuperada de la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas. - - - - -

25. Se ha descubierto que por el procedimiento de la presente invención la fracción atáctica de la polimerización estereoespecífica a baja presión de alfa-olefinas puede purificarse hasta el punto que contenga sólo aquellas fracciones de polímero que se encuentra que son substancialmente del todo miscibles con ceras y aceites y otras composicio-

342623

18



nes orgánicas. - - - - -

Por tanto es un propósito de esta invención proporcionar un nuevo procedimiento para recuperar un polímero de alfa-olefina atáctico mejorado. - - - - -

5. Es otro propósito de esta invención proporcionar un método de recuperación de una fracción substancialmente amorfa de polímero de alfa-olefina atáctico utilizando sólo el solvente de polimerización como medio de separación. - - -

10. Es además otro propósito de esta invención proporcionar un método de recuperar por separado una fracción amorfa, una fracción de bloque estéreo y una fracción cristalina de polímeros de alfa-olefina a partir de una mezcla de las mismas en una solución en hidrocarburo. - - - - -

15. Se ha descubierto ahora que las fracciones de polímero cristalino y de bloque estéreo que normalmente se hallan presentes en los polímeros de alfa-olefina atácticos sintetizados por métodos que utilizan técnicas de baja presión con composiciones catalizadoras estereoespecíficas, pueden separarse de la fracción de polímero de alfa-olefina atáctica, dejando una fracción atáctica compuesta sustancialmente de polímero amorfo. - - - - -

25. Se ha descubierto además que sometiendo el polímero de alfa-olefina atáctico disuelto en un solvente de polimerización hidrocarburo C₅ a C₁₀ a las etapas específicas del procedimiento de la presente invención, la fracción amorfa del polímero atáctico puede recuperarse substancialmente

342623



libre de las fracciones cristalinas y de bloque estérico del polímero. También se ha descubierto que esta fracción amorfa sustancialmente pura recuperada por el procedimiento de esta invención es totalmente miscible y compatible con otros compuestos orgánicos con los que el polímero amorfo no purificado es relativamente incompatible. - - - - -

5. En el procedimiento de la presente invención, se evita substancialmente el uso de líquidos extraños. Solo se requiere el solvente de polimerización que forma parte de la solución solvente-polímero que debe separarse. Por tanto, las torres de fraccionamiento de solvente, costosas, consumidoras de tiempo y complicadas, necesarias con los métodos de la técnica anterior, son innecesarias y pueden excluirse cuando se practica el procedimiento de la presente invención. - - - - -

10. En resumen, la presente invención comprende un procedimiento para la recuperación de polímero de alfa-olefina amorfo sustancialmente puro a partir de una solución en hidrocarburo de una fracción atáctica de polímero recuperada de la polimerización estereoespecífica a baja presión de alfa-olefinas. Esta fracción atáctica normalmente suele comprender polímeros de alfa-olefina amorfos solubles en hidrocarburos, de bloque estérico y cristalinos. El procedimiento de la presente invención comprende, de modo general, a) calentar y concentrar una solución diluida de polímero atáctico de alfa-olefina y solvente hidrocarburo, destilando el solvente hasta una concentración del orden de 10 a 40% en peso del polímero en la solución; b) enfriar la solución concen-

342623



trada a una temperatura del orden de 15 a 30°C y centrifugar la solución enfriada para recuperar un filtrado substancialmente libre de polímero cristalino; c) diluir el filtrado centrifugado en un solvente hidrocarburo hasta obtener una concentración de polímero en solvente del orden de 5 a 15% en peso de polímero; y d) filtrar el filtrado centrifugado diluido resultante y recuperar una solución de polímero de alfa-olefina amorfo y de solvente, substancialmente libre de polímero de bloque estéreo y recuperar de la solución mencionada en último lugar un polímero de alfa-olefina amorfo substancialmente puro. - - - - -

Se obtendrá una comprensión más completa de la invención considerando los planos anexos que son una representación esquemática del procedimiento de la invención y en el que no se han representado ciertas válvulas, motores y otros medios de control y de funcionamiento comunmente empleados por los expertos en la técnica, a fin de lograr la máxima simplicidad de presentación. - - - - -

Con referencia a los planos, una solución diluida de polímero de alfa-olefina atáctico en solvente de polimerización se transfiere al interior de una columna de concentración 11 a través del tubo 9. Una vez más, por la expresión "atáctico" se entiende la fracción soluble al solvente de polimerización de las polimerizaciones estereoespecíficas a baja presión como se ha descrito previamente. Asimismo, como antes se ha establecido, los solventes de polimerización inertes normalmente usados en los métodos estereoespecíficos de baja presión se eligen de entre hi-



342623

drocarburos saturados C_5 a C_{10} . Los solventes de polimerización preferidos son hidrocarburos saturados C_5-C_7 . - - -

- Por solución diluída se entiende una solución de polímero en solvente que contiene una concentración de polímero del orden de 0,1 a 10% en peso. La columna de concentración 11 puede ser un autoclave con camisa de vapor, adaptado para aplicación de calor indirecto exterior al contenido de la columna, o puede ser una simple columna dotada de un medio de entrada en contacto con vapor directo como el ilustrado en el punto 8 de la figura. La solución polímero-solvente en la columna 11 se concentra a una concentración de polímero del 10 al 40% en peso del polímero en la solución de solvente por medio de aplicación exterior de calor a la parte exterior del recipiente 11 como por ejemplo proporcionando vapor a la camisa de vapor o poniendo en contacto directo la solución con el vapor. La concentración de la solución se logra destilando solvente de la solución en la columna 11, solvente que es transferido a través del tubo 10 al recipiente 28 en que se condensa el solvente y se almacena para usarlo como luego se describirá. - - - - -

- La temperatura de la columna de concentración 11 durante la etapa de concentración puede ser cualquier temperatura en que el solvente hidrocarburo pueda ser eficientemente destilado al grado deseado. No obstante es preferible mantenerla entre los 35 a 75°C. Esta temperatura puede regularse según el contenido de sólidos deseado y/o velocidad de paso de la solución en el recipiente, así como por la can-



342623

tividad de calor aplicado a la columna. - - - - -

La solución concentrada se transfiere del recipiente 11 al recipiente de decantación 14 a través del tubo 13. -

5. El decantador 14 está dotado de un medio intercambiador de calor con lo que el concentrado solvente-polímero puede enfriarse a temperaturas de 15 a 40°C, y en el que se efectúa también la separación del agua arrastrada por el concentrado polímero-solvente. - - - - -

10. El agua gastada precipitada de la solución concentrada puede separarse del decantador 14 a través del tubo 15 y rechazarse. La solución concentrada polímero-solvente, sustancialmente exenta de agua, se transfiere desde el decantador 14 al tanque de equilibrio 17 a través del tubo 16 y luego a la centrifugadora 21 a través del tubo 18. - - - -

15. Substancialmente todo el polímero cristalino queda separado de la solución concentrada de polímero por la centrifugadora 21. El polímero cristalino se extrae de la centrifugadora 21 a través del tubo 19 desde el cual puede ser tratado ulteriormente para recuperar un producto polímero en forma de polvo seco. El concentrado polímero-solvente ahora substancialmente exento de polímero cristalino, se transfiere a un filtro previo 25 a través del tubo 22 que contiene una válvula 23 en T. El concentrado polímero-solvente (recuperado de la centrifugadora 21) se diluye en la
20. válvula 23 en T a la concentración del orden de 5 á 15% en
25. peso de polímero en el solvente con extracción de solvente

342623



- del recipiente 28 a través del tubo 29. Una solución de polímero-solvente diluída que comprende polímero de alfa-olefina amorfo substancialmente puro en solvente hidrocarburo se recupera como filtrado del filtro 25 a través del tubo
5. 26. El polímero amorfo substancialmente puro puede recuperarse a continuación por evaporación instantánea, separación por vapor, o cualquier otro de los bien conocidos medios de separación de solventes. El residuo de filtro compuesto substancialmente de polímero de alfa-olefina de bloque estéreo que se recoge en el tambor del filtro 25 se saca a través del medio 27 a partir del cual puede secarse y recuperarse como producto polímero. - - - - -
- 10.

Como adicional ilustración del procedimiento de esta invención se dan los ejemplos siguientes: - - - - -

15.

EJEMPLO I

- Un autoclave de 50 galones (aproximadamente 190 litros) con camisa de vapor que tenía un agitador para mezclar colocado en su interior, se cargó con 25 galones (aproximadamente, 95 litros) de n-hexano que contenía 22 partes por millón de hidrógeno y tenía dispersas en él partículas de una mezcla catalizadora que tenía una relación de 2 moles de cloruro de dietilaluminio para un mol de tricloruro de titanio para 0,02 moles de dimetileter de dietilenglicol (diglime). La mezcla catalizadora se preparó en concentración de 0,002 libras (aproximadamente, 0,9 g) de tricloruro de titanio por libra (aproximadamente, 450 g) de n-hexano.
- 20.
25. El autoclave cargado se agitó luego de modo continuo y se

342623



5. mantuvo a una temperatura de 71°C y presión de hasta 100 p.s.i.g. (aproximadamente, 7 kg/cm²), con monómero de propileno con lo que la polimerización del monómero de propileno se efectuó para dar polímero substancialmente cristalino de alto peso molecular. La polimerización del propileno se prosiguió hasta que 30,0 libras (aproximadamente, 15,6 kg) de monómero de propileno hubieron entrado en el autoclave. - - - - -

10. Luego se hizo cesar la entrada de monómero y se mató la reacción introduciendo 2 galones (aproximadamente, 7,6 litros) de metanol en la mezcla de reacción caliente. El polímero insoluble en hexano (fracción cristalina) se separó luego del polímero soluble en hexano (fracción atáctica) por centrifugación. Se recuperó de la lechada de

15. reacción una solución de fracción atáctica de 1,8% en peso de sólidos de polímero en solución de hexano. Un análisis de este polímero atáctico según los procedimientos revelados por Natta y otros en La Chemica e L'Industria 39, nº 4, pp. 278-283 (1957) indicó que esta fracción atáctica

20. contenía 11,4% en peso de polímero cristalino, 20,3% en peso de polímero en bloque estéreo, y 68,3% en peso de polímero amorfo. - - - - -

25. Esta solución polímero atáctico-solvente se sometió al siguiente proceso para recuperar una fracción de polímero amorfo substancialmente pura. La solución polímero-solvente se concentró por aplicación de calor seco según el procedimiento de la presente invención como se ha reve-

342623



lado antes hasta una concentración de 10% en peso de sólidos de polímero en la solución de solvente. La solución concentrada se enfrió luego a aproximadamente 25°C, y se centrifugó para producir fracciones separadas líquida y

5. sólida. La fracción de líquidos se filtró luego. El filtrado recuperado de la etapa de filtración, que contenía polímero en solvente, se sometió luego a evaporación instantánea con lo que se recuperó un residuo de polímero sólido. Por análisis, se halló que el residuo de polímero sólido

10. contenía más del 99% en peso de polipropileno amorfo, existiendo sólo trazas de contaminantes de polímero de bloque estéreo y/o cristalino. - - - - -

EJEMPLO II

Una fracción atáctica de polipropileno disuelta en

15. hexano se recuperó de un procedimiento de polimerización estereoespecífica idéntico al manifestado en el ejemplo I. El análisis de este ejemplo reveló que la solución atáctica recuperada de la lechada de polímero cristalino contenía 3,4% en peso de polímero atáctico. Por análisis, se halló

20. que esta fracción atáctica contenía 54,8% en peso de polipropileno cristalino, 0,6% en peso de polipropileno en bloque estéreo y 44,6% en peso de polipropileno amorfo. - - -

Esta solución polímero-solvente se sometió a proceso de modo idéntico al de la solución polímero-solvente del

25. Ejemplo I con la excepción de que en la etapa de concentración, el solvente hexano se destiló de la solución inyec-

342623



tando directamente vapor a la solución, hasta que la concentración de polímero en la solución era de 25% en peso. El producto recuperado por este método se analizó y se vió que contenía 99% en peso de polímero amorfo. - - - - -

5.

EJEMPLO III

Una muestra de polipropileno atáctico en solución de hexano idéntica a la muestra del Ejemplo I se sometió a procedimiento idéntico al del ejemplo I con la excepción de que se omitió la etapa de concentración del Ejemplo I, en que la solución solvente-polímero se concentraba a 10% en peso de polímero en solvente. Por lo demás el procedimiento fué el mismo. El análisis de la solución polímero-solvente recuperada de la etapa de filtración reveló que sólo se había separado la mitad aproximadamente de polímero cristalino en el producto original, y que sólo aproximadamente 10% en peso del polímero de bloque estéreo había sido extraído, con lo que el resultado era un polímero de alfa-olefina amorfo que era substancialmente impuro. Así queda ilustrado lo esencial que es que todas las etapas del presente procedimiento sean seguidas de modo substancial como se revela para que se obtengan todas las ventajas de la presente invención.

342623



5. El método de la presente invención puede adaptarse tanto al procedimiento por cargas como continuo. El filtro 25 como se ilustra en la figura puede ser del tipo de tambor giratorio de revestido previo bien conocido por los expertos en la técnica. Pueden usarse todos aquellos auxiliares de filtración bien conocidos normalmente formados con tierra de diatomeas y en general conocidos por los expertos en la técnica, para mejorar la eficiencia de esta parte del procedimiento. - - - - -

10. El procedimiento de la presente invención puede realizarse a presión atmosférica, subatmosférica o superatmosférica según los medios disponibles más adecuados. Se prefiere la presión atmosférica. - - - - -

15. Otra ventaja de la presente invención es que la fracción de bloque estereo del polímero de alfa-olefina atáctico, así como la fracción de polímero cristalino, pueden recuperarse por separado proporcionando productos poliméricos utilizables que pueden volverse a mezclar con el polvo de polímero cristalino o usar como aditivos poliméricos individuales para los que hay muchas aplicaciones conocidas, por ejemplo como plastificante en una composición de recubrimiento polimérica o resinosa. - - - - -

25. Hay que insistir también ahora en que otra ventaja importante de proceso obtenida en la práctica del método de esta invención es el hecho de que no se introducen cantidades substanciales de líquidos extraños en el sistema de pro-

342623



- ceso del polímero. Claro está que se conocen muchos otros métodos de fraccionar polímeros. Por ejemplo la extracción del polímero con éteres u otros solventes selectivos para fracciones de polímero amorfo. El uso de coagulantes anti-
5. solventes como cetonas de bajo punto de ebullición, alcoholes, u otros líquidos orgánicos polares son bien conocidos como medio de fraccionar polímeros de alfa-olefinas. No obstante cada uno de estos procedimientos implica la adición de grandes cantidades de líquidos distintos del sol-
 10. vente de polimerización a la corriente sometida a proceso. Antes de que el solvente de polimerización pueda ser reciclado al recipiente de polimerización, que normalmente es la práctica en los procedimientos comerciales, todos estos líquidos extraños deben separarse. Como se ha mencionado
 15. antes, los sistemas catalizadores para polimerizar alfa-olefinas son extremadamente sensibles a los compuestos polares y/o que contienen oxígeno. Por tanto son necesarios sistemas de recuperación del solvente costosos y que consumen tiempo, cuando se emplean líquidos extraños para
 20. fraccionar o recuperar el polímero soluble del solvente de polimerización si hay que volver a emplear este solvente. - - - - -

Dentro del alcance de la invención, con posibles variaciones y modificaciones razonables, siendo la esencia

25. de aquélla el procedimiento de separar y recuperar fracciones de polímeros de alfa-olefinas amorfo, cristalino y de bloque estereo a partir de la fracción atáctica de un polímero de alfa-olefina. - - - - -



342623

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 5. 1.- Procedimiento para la obtención de polímero amorfo substancialmente puro, y más particularmente para la recuperación de polímero de alfa-olefina amorfo substancialmente puro a partir de una mezcla de polímeros de alfa-olefina amorfo, de bloque estéreo y cristalino, en solución diluída con un solvente hidrocarburo saturado, caracterizado porque comprende: a) calentar y concentrar dicha solución polímero-solvente diluída destilando solvente hasta una concentración del orden de 10 a 40% en peso de polímero en la solución; b) enfriar la solución concentrada a temperatura del orden de 15 a 30°C; c) centrifugar la solución enfriada y recuperar un filtrado substancialmente libre de polímero cristalino; d) diluir el filtrado centrifugado con solvente hidrocarburo hasta una concentración de polímero en solvente del orden de 5 a 15% en peso de polímero; e) filtrar el filtrado centrifugado diluído resultante y recuperar una solución de polímero de alfa-olefina amorfo y de solvente substancialmente libre de polímero de bloque estéreo, y f) recuperar de la solución mencionada en último lugar un polímero de alfa-olefina amorfo substancialmente puro. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

342623



rizado porque la solución diluída polímero-solvente se concentra calentando la solución diluída polímero-solvente hasta una concentración de sólidos de 20 a 40% en peso de polímero en solvente, poniendo en contacto directo dicha solución diluída con vapor. - - - - -

5.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución diluída polímero-solvente se concentra calentando dicha solución diluída y destilando solvente hasta una concentración de sólidos de por lo menos 10% en peso de polímero en solvente, realizándose dicho calentamiento y concentración en ambiente substancialmente exento de humedad. - - - - -

10.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de alfa-olefina es polipropileno.-

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de alfa-olefina es copolímero propileno-etileno. - - - - -

15.

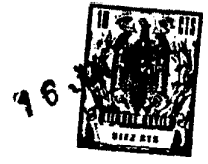
6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el solvente es un hidrocarburo C₅ a C₁₀. - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución diluída de polímero de alfa-olefina amorfo, de bloque estéreo y cristalino en solvente hidrocarburo saturado se concentra calentando dicha solución diluída hasta una temperatura del orden de 35 a 75°C. - - -

20.

8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracte-

25.



342623

rizado porque el polímero de alfa-olefina es propileno. - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero de alfa-olefina es un copolímero propileno-etileno. - - - - -

5. 10.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el solvente es un hidrocarburo C₅ a C₁₀. - -

10. 11.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la solución diluída de polímero de alfa-olefina amorfo, de bloque estéreo y cristalino en solvente hidrocarburo saturado se concentra calentando dicha solución diluída hasta una temperatura del orden de 35 a 75°C. - - - -

12.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el polímero de alfa-olefina es polipropileno.-

15. 13.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el polímero de alfa-olefina es un copolímero propileno-etileno. - - - - -

14.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el solvente es un hidrocarburo C₅ a C₁₀. - -

20. 15.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la solución diluída de polímero de alfa-olefina amorfo, de bloque estéreo y cristalino en solvente hidrocarburo saturado se concentra calentando dicha solución diluída hasta una temperatura del orden de 35 a 75°C.

16.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERO AMOR



342623 18

FO SUBSTANCIALMENTE PURO". -----

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticuatro hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

5.

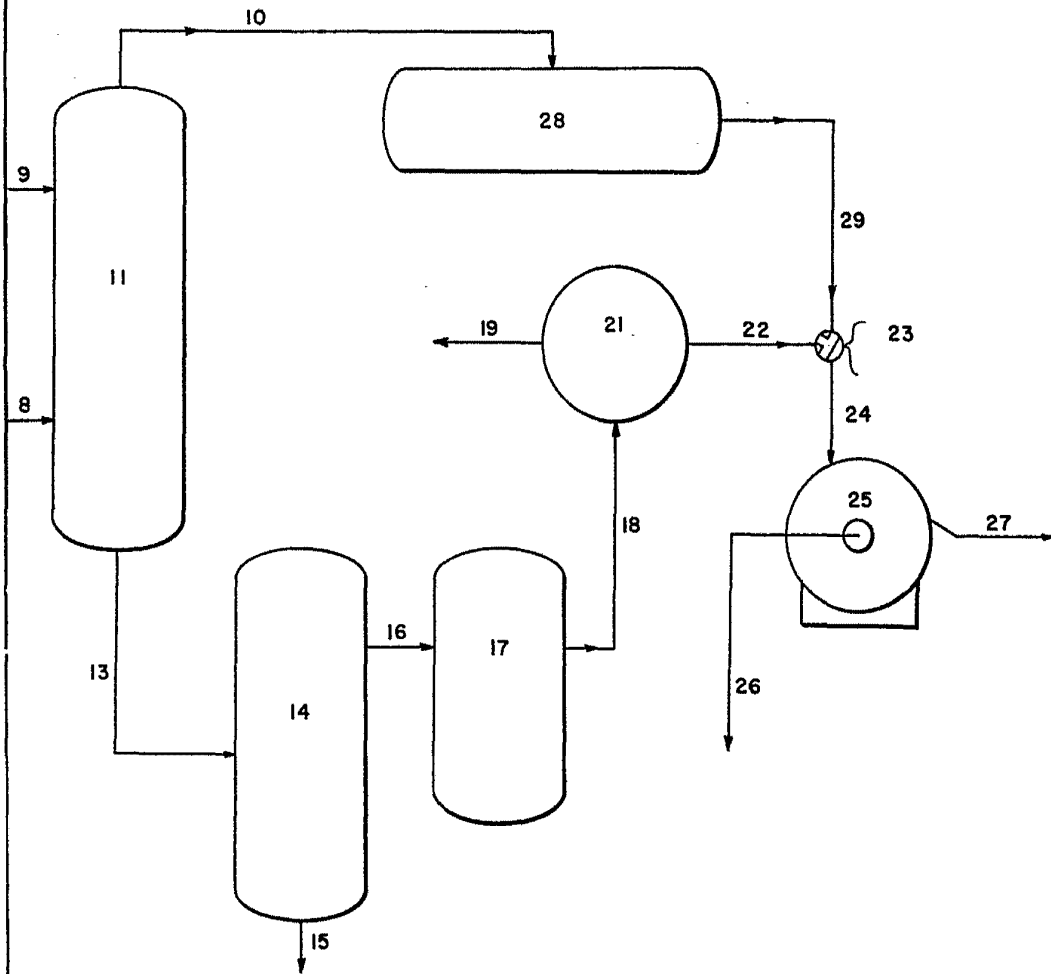
BARCELONA, 16 JUN. 1967
P. A. M. GURELL SUÑOL

Carbonell

Por Poder
Firmado: J. Carbonell

342.623

34262



BARCELONA, 16 JUN 1953

A. M. CURRI SUÑOU

Carbonell

por Poder
Firmado: J. Carbonell