

357,126

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 25.021.

*Memoria Descriptiva*

10 AGO



*sobre:*

"Procedimiento para la preparación de polimeros de propileno".

-----

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Ludwigshafen/Rhein, República Federal Alemana.

-----

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización de propileno en fase gaseosa, por el cual se obtienen polimeros con mayores proporciones solubles que los hasta ahora usuales en la técnica de aplicación.

5.



10 AGO. 1961

-2-

- Según los procedimientos ya introducidos en la técnica, para la preparación de polímeros de propileno, se polimeriza el propileno en solventes orgánicos bajo la acción de catalizadores del tipo llamado "estéreo-específico", que consisten, por ejemplo, en compuestos de tricloruro de titanio y compuestos organo-alumínicos. Los polímeros insolubles se separan de la fase líquida inmediatamente después de la polimerización, separando al mismo tiempo los catalizadores residuales. Los polímeros solubles obtenidos quedan así en el solvente, con lo que se obtienen por el procedimiento conocido polímeros de propileno de los cuales la proporción soluble en n-heptano en ebullición es usualmente inferior al 10% en peso. Se ha observado además que, en el procedimiento de polimerización de propileno en presencia de solventes, solo se consiguen rendimientos de catalizador bajos, es decir, la relación de partes/peso de polímero obtenido por una parte/peso de catalizador empleado no es muy elevada. Ya que las proporciones de catalizador que quedan, usualmente en cantidades sensibles, en el polímero molestan durante la elaboración ulterior del producto, es necesario separar del polímero la mayor parte de la proporción de catalizador. Los procedimientos conocidos para la preparación de polímeros de propileno son por esta razón costosos y complicados. Además, ya se ha propuesto polimerizar el propileno en fase gaseosa. En este procedimiento se obtuvieron, sin embargo, rendimientos de catalizador muy bajos, por lo que resultó necesario separar
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



-3- 10 AGO. 1966

la fracción de catalizador antes de la elaboración subsecuente del producto, con lo que se separaban simultáneamente las fracciones de polímero soluble.

- Se observó sin embargo que se pueden conseguir polímeros de propileno por polimerización del propileno, en caso necesario en combinación o mezcla con otros monómeros, en fase gaseosa bajo la acción de Catalizadores Ziegler, con rendimientos de catalizador superiores a las 10.000 partes de polímero por parte de catalizador, cuando se introduce en forma líquida en la zona de reacción un propileno que presente una actividad de catalizador de por lo menos 3000 partes de polímero por parte de catalizador y por hora, vaporizándolo en dicha zona de reacción y polimerizándolo, bajo empleo de un catalizador cuya proporción molar de compuesto de titanio a compuesto de aluminio es de aproximadamente entre 1:0,5 y 1:6.
- Según el procedimiento se obtienen polímeros de propileno cuya proporción de polímero soluble es usualmente superior al 15%. Se comprende como polímero soluble la fracción en partes por peso del polímero que es soluble en n-heptano. Sorprendentemente, se observó que los polímeros en forma de polvo fino obtenidos según el procedimiento no se aglutinan o aglomeran aún a temperaturas de aproximadamente 100°C, a pesar de su alta proporción de polímero soluble. Los polímeros pueden obtenerse con un rendimiento de catalizador que excede las 10.000 partes de polímero por parte de catalizador, y que está en
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



-4-

- la mayor parte de los casos entre 15.000 y 25.000 partes de polímero por parte de catalizador. Por esto, los polímeros pueden someterse a elaboración ulterior sin necesidad de una purificación especial, es decir, sin necesidad de separar la fracción de catalizador, sin que se presenten dificultades durante la elaboración subsecuente. A causa de su alta fracción soluble, los polímeros son particularmente fáciles de elaborar en las máquinas usuales para la elaboración de materiales plásticos, comparados, a peso molecular medio similar, con aquellos polímeros que contienen fracciones solubles menores. Además, los cuerpos y piezas moldeados obtenidos con los polímeros del invento presentan mejores características de resistencia a golpes que aquellos obtenidos a partir de polímeros cuya fracción soluble es menor. Los valores de viscosidad de los polímeros del invento varían entre aproximadamente  $[\eta] = 3$  dl/g y aproximadamente  $[\eta] = 10$  dl/g.
5. Con arreglo al invento pueden obtenerse tanto homopolímeros del propileno como copolímeros de otros compuestos copolimerizables con el propileno. Especialmente adecuados como comonómeros son otras olefinas, por ejemplo, etileno, buteno o butadieno. Los copolímeros contienen preferentemente fracciones de comonómeros de hasta 7 o aún hasta 10 partes % en peso. Para el procedimiento del invento es necesario que el propileno, o, en su caso, los otros comonómeros empleados, tengan un grado de pureza particularmente alto. Este grado de pureza puede
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. juzgarse adecuadamente por experimentos de polimerización comparativos, en base a la actividad de catalizador. Se entiende como actividad de catalizador las cantidades de polímero obtenidas por cantidad unidad de catalizador y por unidad de tiempo.
10. El propileno, o los otros monómeros, deben tener un grado de pureza tal que la actividad de catalizador sea de por lo menos 3000, preferentemente por lo menos 5000. Para juzgar el grado de pureza se comprueba la actividad de catalizador del modo más adecuado en monómeros purificados por polimerización en un reactor de 1 litro, a presiones de 30 atmósferas y temperaturas de 80°C, con un catalizador que tenga la siguiente composición: 50 mg de tricloruro de titanio ( $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ ) + 100 mg de trietil-aluminio.
15. Se puede obtener propileno del grado de pureza indicado, por ejemplo, haciendo pasar el propileno no purificado a temperaturas de entre 50 y 100°C (la temperatura depende del grado de impureza) por torres llenas de óxido de hierro y/o aluminio en granulado fino. En este procedimiento de purificación se forman cantidades pequeñas de fracciones líquidas o hasta cerosas de bajo peso molecular, que se precipitan sobre el óxido de hierro y/o de aluminio.
20. Otra masa purificadora adecuada, que se emplea bajo condiciones similares, se compone de silicato de magnesio, sobre el que se ha precipitado cobre metálico finamente dividido.
25. La polimerización del propileno se lleva
- 30.



- a cabo en fase gaseosa, en caso dado en mezcla con otros monómeros. Las ventajas del procedimiento se consiguen, o bien se consigue un rendimiento por espacio/tiempo elevado solo cuando se puede extraer eficientemente el calor de polimerización en la zona de reacción. Ya que se polimeriza en ausencia de solventes, no puede considerarse una transmisión de calor a superficies refrigerantes exteriores, por ejemplo, a la cubierta refrigerante del reactor. A fin de extraer eficientemente el calor de la polimerización se introduce el propileno monómero, en su caso junto con los demás monómeros, en la zona de reacción en forma líquida o parcialmente licuada. Durante la polimerización se vaporiza la fracción no polimerizada de propileno con absorción del calor de polimerización. El propileno vaporizado se extrae de la zona de reacción y se condensa nuevamente fuera de ella. El propileno condensado se introduce, junto con propileno fresco, nuevamente en la zona de reacción. Se hace circular así el propileno ventajosamente en un circuito cerrado, introduciendo siempre propileno líquido en la zona de reacción y extrayendo de ella propileno gaseoso. Suponiendo una licuefacción completa del propileno introducido en el reactor, hace falta aproximadamente una cantidad de propileno líquido 4 a 5 veces mayor por unidad de tiempo que la cantidad de propileno polimerizado, para extraer el calor de polimerización, en el circuito. La extracción de calor según el principio descrito de refrigeración interna causa asimismo
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



-7-

- una mezcla intensiva del polvo de polímero con la fase gaseosa. De esta manera se evitan sobrecalentamientos locales en la zona de reacción. Esto es especialmente importante, ya que tanto el peso molecular medio como la fracción de polímero soluble son función de la temperatura de polimerización. Se trabaja de manera especialmente ventajosa en un reactor con agitador helicoidal, como el descrito en la Patente Alemana Federal nº 1.218.265.
- 5.
10. La polimerización se lleva a cabo ventajosamente a presiones superiores a 10 e inferiores a 100 atmósferas. Preferentemente se trabaja en la gama de entre 20 y 60 atmósferas. La temperatura de polimerización debe estar, dentro de lo posible, por debajo de los 140°C, y adecuadamente en la gama de entre 70 y 120°C.
- 15.
20. Son especialmente adecuados para el procedimiento los catalizadores basados en mezclas que contienen principalmente tricloruro de titanio y compuestos organo-alumínicos. Se trabaja de manera especialmente ventajosa con catalizadores que contienen una mezcla de tricloruro de titanio, cloruro de aluminio y trietil-aluminio. De estos catalizadores han resultado especialmente ventajosos aquellos en los que el componente alquil-aluminio/titanio está comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6.
- 25.
- EJEMPLO 1 -
30. Según se ilustra en la figura 1, se comprime en un compresor (1) propileno fresco proceden-



- te del conducto (2) a 35 atmósferas, y se introduce en una torre de purificación (3) llena de óxido de aluminio y calentada aproximadamente 90°C. Aquí se purifica el propileno hasta que pueda conseguirse una actividad de catalizador de 5000 partes de polímero por parte de catalizador por unidad de tiempo.
5. Después de pasar por un intercambiador de calor (4) en el que tiene lugar condensación completa y enfriamiento hasta aproximadamente 30°C, se introduce
10. el propileno licuado mediante la bomba (5) al reactor (6), y se rocía sobre la capa de polvo que está polimerizando, y que se mueve mecánicamente mediante un agitador. Aquí tiene lugar, por absorción del calor de polimerización, una vaporización completa con calentamiento hasta la temperatura de reacción. El exceso de propileno escapa por la parte superior del reactor (6) y se lleva en circuito cerrado al intercambiador térmico (4) para su condensación junto con propileno fresco. A una presión de reacción de
15. 35 atmósferas, y a una temperatura de reacción de 90°C es preciso un exceso de propileno en el circuito de aproximadamente 4,5 veces la cantidad polimerizada por unidad de tiempo para absorber el total del calor de polimerización. Mediante otra bomba (7) se
20. añade continuamente a la corriente de propileno líquido un componente catalítico  $K_1$  de  $(TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3)$  bajo forma de suspensión en ciclohexano. El segundo componente catalítico  $K_2$   $(Al(C_2H_5)_3)$  se introduce en la parte superior del reactor mediante la bomba (8),
25. bajo forma de solución en ciclohexano.
- 30.



5. El polímero obtenido se extrae neumáticamente a través de un tubo que penetra en la capa de polímero y se lleva a un ciclón (9), separándose una cantidad de gas de aproximadamente 15% en peso, respecto al polímero descargado, que se lleva otra vez al compresor (1) como propileno reciclado.

10. Del reactor (6) que tiene una capacidad de 5 m<sup>3</sup> se obtiene por hora, bajo adición continua de 17 g de TiCl<sub>3</sub>.1/3 AlCl<sub>3</sub> por hora, y adición asimismo continua de 85 g de Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> por hora aproximadamente 350 kg. de polímero granulado, de grano duro y fácilmente vertible. Esto corresponde a un rendimiento de catalizador de aproximadamente 20.000 partes de polímero por parte de catalizador (referido a TiCl<sub>3</sub>.1/3 AlCl<sub>3</sub>).

15. El grado de viscosidad del polímero es de  $[\eta] = 6,0$  dl/g, la fracción soluble en n-heptano en ebullición es de 28,0% en peso, la fracción soluble en i-propanol en ebullición es de 1,2% en peso.

20. Con un grado de llenado del reactor de aproximadamente 80% y un peso de vertido del polímero de 0,35 g/cm<sup>3</sup>, el tiempo de residencia medio del polímero en el reactor es de 4 horas.

25. Para períodos medios de residencia mayores (h) -lo que implica a rendimiento de polimerización por hora constante un aumento en el volumen del reactor- ilustra p. ej. la figura 2 la relación con el rendimiento del catalizador alcanzable (g/g).

EJEMPLO 2 -

30. La figura 3 ilustra de manera esquemática



- otro ejemplo práctico del procedimiento de polimerización. Se comprime en un compresor (1) propileno procedente del conducto (2) a 35 atmósferas. El propileno se lleva a través de una torre de purificación (3) y de un compresor (10) a un intercambiador térmico (11). El compresor (10) comprime el propileno purificado a 100 atmósferas. Después de enfriamiento en el intercambiador térmico (11), en donde se verifica también la extracción del calor de polimerización recirculado el propileno comprimido entra a través de una válvula (12) en el reactor (6), donde se expande. Con esto se consigue una licuefacción parcial o total. Mediante revaporización y calentamiento a la temperatura del reactor se absorbe el calor de polimerización. Según el grado de licuefacción que se desee en la expansión, deberá hacerse circular en el circuito un exceso de 4,5 a 10 veces mayor de monómero que la cantidad polimerizada por unidad de tiempo. La mezcla de catalizadores se introduce en el reactor a través de la bomba (13); y el polímero se extrae al ciclón (9).
- Este tipo de extracción térmica con una etapa de compresión en el circuito de refrigeración es especialmente adecuada para la polimerización alterna a intervalos de propileno en alternación con etileno, que produce los copolímeros de especial valor en la aplicación técnica con especial resistencia a la rotura criogénica. Teniendo en cuenta la temperatura crítica del etileno de sólo +9,5°C es imposible proceder como en el ejemplo 1, ya que la tem-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



-11-

peratura normal del medio ambiente o del agua de refrigeración no bastan para la licuefacción del etileno.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
10. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº B. 93.920 de 10 de agosto de 1967 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento
15. y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE PROPILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª - Procedimiento para la preparación de polímeros de propileno, por polimerización de propileno, en casos dados en mezcla con otros monómeros, en fase gaseosa bajo la acción de catalizadores Ziegler, caracterizado porque se introduce
25. propileno, cuya actividad de catalizador alcanza por lo menos un valor de 3.000 partes de polímero por parte de catalizador y por hora, en forma líquida en la zona de reacción, se le vaporiza y polimeriza en dicha zona de reacción, y se emplea un
30. catalizador cuya relación molar de compuesto de ti-





1000

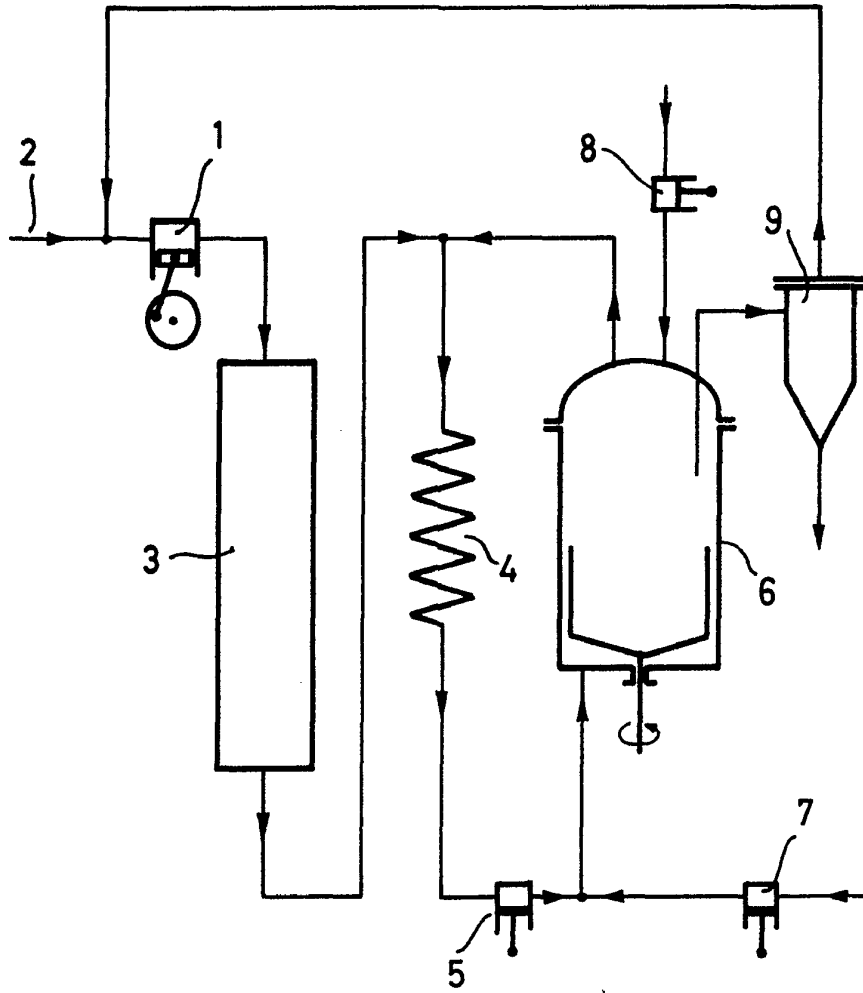


Fig. 1

*[Handwritten signature and scribbles]*



10 ADO 186

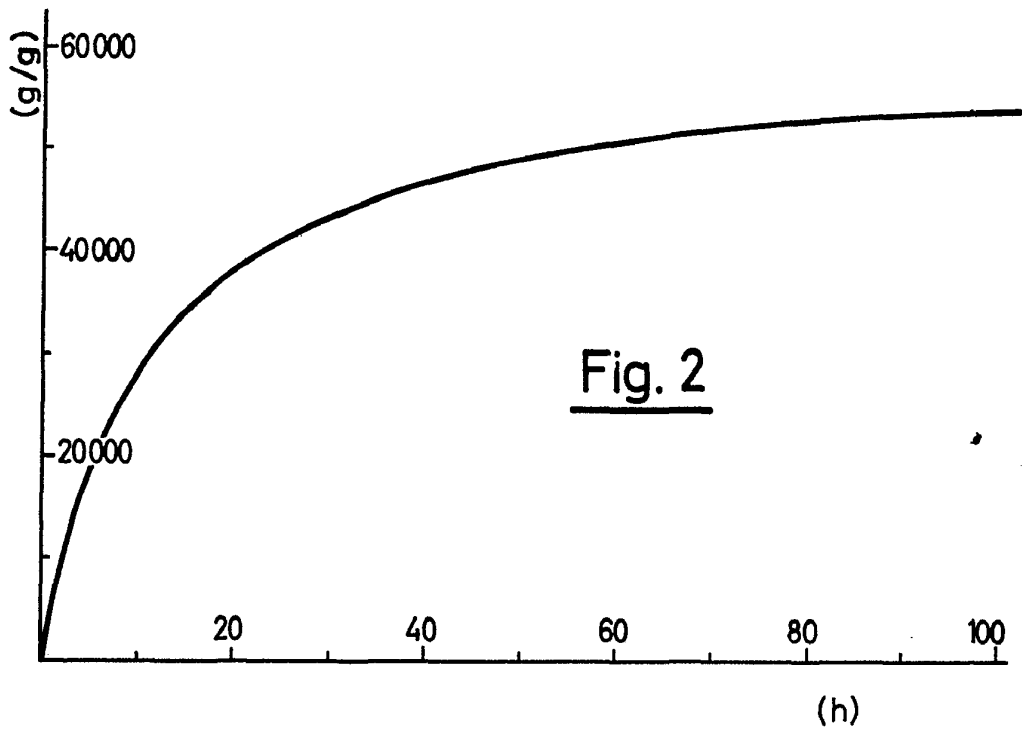


Fig. 2

10 ADO 186

adm:

J. GOMEZ

MODEL

70

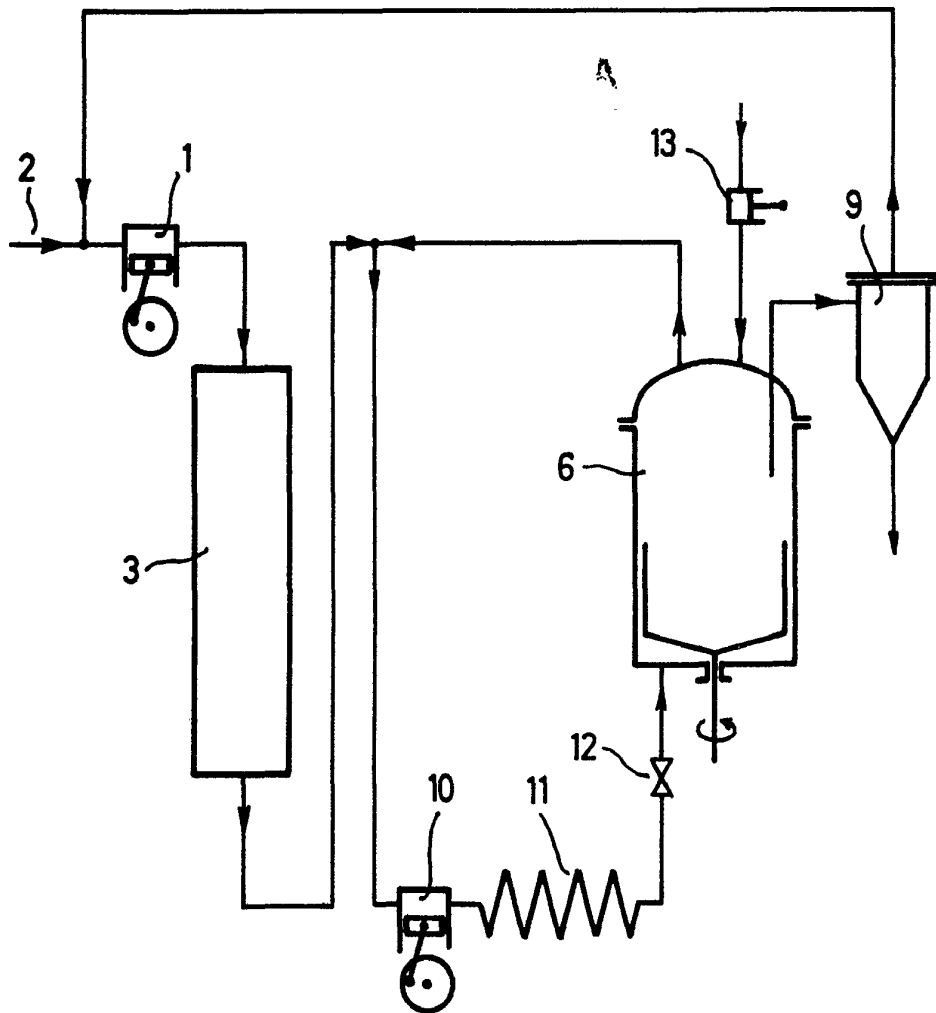


Fig. 3

Madrid 10 ABR 1902

J. GOMEZ AL...  
y D. Fumada...