

CONCILIADA

9 JUN. 1976

422019

COXF 6/08

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España, se solicita a favor de la Firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION FINA DE POLIOLEFINAS DE BAJA PRESION."

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objetivo de la presente invención está constituido por un procedimiento previsto para la purificación fina de aquellas poliolefinas que han sido producidas por medio de unos catalizadores con contenido halógeno; procedimiento éste que conduce a la obtención de unos productos de los que, a unas temperaturas elevadas, ya no puede ser separada ninguna clase de combinación halógena.-

De acuerdo con el ya conocido procedimiento de baja presión previsto según Ziegler para la fabricación de las poliolefinas, se emplean unos sistemas de catalizador tanto de unas combinaciones halogenadas de los elementos del cuarto hasta el sexto grupo secundario del Sistema Periódico, como asimismo de unas combinaciones orgánicas de los metales que corresponden al primero hasta el tercero grupo dentro de este Sistema Periódico.-

Con anterioridad ya se había intentado eliminar de las poliolefinas los restos del respectivo catalizador por medio de -

POOR  
QUALITY

un lavado de las mismas con ácidos, sin embargo, éstos últimos que daban adheridos en los polímeros por la absorción de una manera --  
tal que los mismos tampoco podrían ser eliminados del todo median-  
20 te un muy profundo lavado con agua, con el objeto de ser seguida-  
mente librados por un aumento de temperatura tal como resulta ser  
aumentada por el secado así como la transformación ulterior de las  
poliolefinas de modo que no podía ser impedido que se presentara -  
la corrosión en los respectivos dispositivos de secado así como en  
25 las correspondientes máquinas para la transformación (Véase para -  
ello la Patente Alemana nº. DT-AS 1.161.426).-

Al mismo tiempo ya se tiene conocimiento de toda una se-  
rie de procedimientos que tienen el objetivo de eliminar aquellos  
componentes del catalizador de los respectivos polímeros, los cua-  
30 les acusan un contenido de nitrógeno y ante todo de cloro. De este  
modo por ejemplo, se había intentado alcanzar este objetivo por me-  
dio de una hidrólisis, con unas sustancias de neutralización (véa-  
se para ello las Patentes Alemanas Nums. DT-PS 1.131.408 y DT-PS -  
1.201.063). También habían sido eliminados los restos del cataliza-  
35 dor por la adición de unos alcoholes especiales, de unos emulgado-  
res o bien por unas sustancias constituyentes de complejos (véanse  
las Patentes Alemanas Nums. DT-OS 1.420.236; DT-AS 1.128.981 y DT-  
AS 1.161.426).-

También en estos procedimientos que trabajan con unas --  
40 sustancias de adición se ha podido observar que no se puede conse-  
guir la completa eliminación de aquellos iones, que tienen un efec-  
to corrosivo, del granulado de los polímeros, los que luego duran-  
te el secado como también en la granulación así como en la ulterior  
transformación de la poliolefina en cuerpos de una determinada for-  
45 ma sean separados, de modo que tampoco con estos procedimientos po-  
dían ser impedidas las corrosiones. Los productos de la corrosión,  
que se presentan, pertenecen igualmente en la forma de unas impure-  
zas en la poliolefina, y los mismos no tan sólo merman las propie-  
dades mecánicas de la poliolefina, sino que provocan al mismo tiem-  
50 po un descoloramiento y pueden constituir en conjunto con las sus-  
tancias de adición de tipo normal unas combinaciones no deseadas.-

Por tal motivo, se había planteado el problema técnico de crear un procedimiento para la purificación, con el cual se obtienen unos polímeros que puedan ser transformados sin que se produzcan los inconvenientes que más arriba han sido detallados.-

Era, por lo tanto sorprendente poder observar que por medio de la presente invención se consigue, de una forma sumamente sencilla, la obtención de unas poliolefinas que no acusan las desventajas arriba indicadas.-

La presente invención consiste en un procedimiento previsto para la purificación fina de aquellas poliolefinas que hayan sido fabricadas por el empleo de unos sistemas de catalización sobre la base de unas combinaciones con contenido de halógenos de los elementos comprendidos en el cuarto hasta el sexto grupo secundario del Sistema Periódico, así como de unas combinaciones orgánicas de los metales que corresponden al primero hasta el tercer grupo de este Sistema Periódico en la presencia de unos medios diluyentes de tipo orgánico, por el tratamiento con agua que en una gran parte puede ser aplicada en la forma de vapor de agua. El procedimiento objeto de la presente invención está caracterizado por el hecho de que por lo menos una parte del agua conducida de una manera continua y dentro de un ciclo a través de un intercambiador de iones, con el objeto de ser retornada a la zona del tratamiento.-

De una forma muy conveniente se ha previsto que la poliolefina sea separada antes de ser iniciado el tratamiento del respectivo medio diluyente que comprende la mayor parte del catalizador, con el fin de ser librada en su caso por medio de un lavado con alcohol y/o agua, que pueden contener unos ácidos inorgánicos o bien orgánicos de otros posibles componentes del catalizador.-

Con el fin de realizar el procedimiento objeto de la presente invención existe la posibilidad por ejemplo, de poder poner una suspensión de la poliolefina dispuesta en un medio diluyente orgánico o bien la poliolefina sola dentro de un recipiente de agitación y de un modo tal en contacto con el agua deionizada, que una parte de la corriente del agua empleada sea, a su vez, puesta en contacto con un respectivo intercambiador de iones, para que esta par-

te de agua sea devuelta a continuación otra vez al proceso de la pu  
rificación.--

90 El procedimiento del presente invento, sin embargo, se --  
presta de un modo especial para una forma de trabajo en la que la --  
mayor parte del agua está puesta de una manera continua y en la con  
tra-corriente en contacto con la poliolefina.--

95 Como intercambiador de iones pueden ser empleados de una  
forma general todos aquellos materiales que estén compuesto sobre --  
una base orgánica o bien inorgánica, pero ante todo aquellos inter-  
cambiadores en los cuales sean aprovechadas por completo las tempe  
raturas de trabajo que se producen en la transformación de las po--  
lioquinas.--

100 No obstante, de una manera preferida se emplean unos in--  
tercambiadores de iones de tipo orgánico, que están compuestos so--  
bre la base de unas resinas básicas macromoleculares, de una sola --  
función.--

Este tratamiento se lleva a efecto, de una manera conve--  
niente, a unas temperaturas que oscilan entre los 60 y 110°C. Si --  
105 bien es posible que el trabajo sea realizado a una presión más redu  
cida o bien aumentada, se recomienda que el tratamiento sea llevado  
a cabo a una presión normal.--

110 El procedimiento para la purificación fina, objeto de la  
presente invención, puede ser aplicado entre otras sustancias tan--  
bien para aquellas poliolefinas, que hayan sido fabricadas con can-  
tidades muy reducidas de catalizador, con el fin de evitar desde un  
principio los problemas de la corrosión así como las dificultades --  
que de ello se derivan. Al mismo tiempo, sin embargo, se había in--  
tentado simplificar la preparación de los respectivos productos a --  
115 través de una limitación a los trabajos más esenciales de purifica  
ción, por lo que lamentablemente se perdía en parte el requerido --  
efecto tan ventajoso.--

120 Con gran ventaja se aplica el procedimiento de acuerdo --  
con la presente invención durante la evaporación de los restantes me  
dios de suspensión sobre la base de hidrocarburos, de las poliolefi-  
nas de baja presión, que son de un elevado peso molecular. En este

caso, los polímeros así formados no solamente son como ya anterior-  
mente ha sido indicado separados del medio diluyente, sino también  
librados del catalizador con un líquido que contiene cloruro de hi-  
125 drógeno, siendo estos polímeros asimismo sometidos varias veces a  
un lavado posterior con agua. De este modo se obtiene un producto,  
que aparte del agua, contiene unos restos de los hidrocarburos (ben-  
cina) y 80 ppm (partes por mil) del HCl (cloruro de hidrógeno). Es-  
te producto es tratado con agua y vapor de agua, por lo que una --  
130 parte del agua, que es calentada a través de la poliolefina húmeda  
de bencina, es pasada por un intercambiador de iones, siendo el --  
agua así deionizada devuelta al recipiente previsto para el trata-  
miento. Con todo ello se consigue que el contenido en cloruro de -  
hidrógeno del agua sea reducido a menos de un ppm (parte por mil).  
135 En tal caso, la velocidad en la evacuación del cloruro de hidróge-  
no HCl depende en gran medida de la velocidad en el caudal del agua  
que es pasada por el referido ciclo. Por un aumento en el caudal -  
de esta agua existe la posibilidad de que la separación del halóge-  
no pueda ser acelerada de una forma tal que ésta corresponda a las  
140 exigencias de tipo industrial.--

El procedimiento objeto de la presente invención se ex--  
plica con más detalle a través del ejemplo relacionado a continua-  
ción. El plano 1 adjunto representa un equipo para ensayos, por el  
cual fueron llevadas a efecto unas pruebas comparativas, a escala  
145 de laboratorio, con la finalidad de demostrar el efecto que con es-  
te tratamiento se obtiene.--

De una forma preferente, el presente procedimiento se lle-  
va a cabo de una manera continua. Un tipo de ejecución para el mis-  
mo está representado por el esquema de flujo, que ha sido indicado  
por la figura 2. De un aparato apropiado 1 que a través del punto  
150 indicado por la referencia 11 es alimentado con el polvo de polieti-  
leno así como con la bencina o gasolina, y en el cual el referido  
polvo de polietileno, que está húmedo de la bencina, es liberado -  
de la bencina por la introducción de vapor de agua es extraída una  
155 parte de la fase acuosa que al mismo tiempo está presente en este

proceso a través de un filtro correspondiente 2 (que está constituido por un tamiz, una placa porosa o bien por un objeto similar) y - por medio de una bomba 3, haciéndose pasar la misma por un intercambiador de iones I, que está dispuesto en el recipiente 4, con el --  
160 fin de devolver la referida parte de la fase acuosa en contra- corriente con respecto a la corriente del polvo de polietileno otra vez al aparato 1. El polvo de polietileno así purificado sale en -- conjunto con el agua del dispositivo de purificación 1, utilizando -- para ello la tubería 6. A través de unas tuberías 7, se efectúa la  
165 alimentación con vapor de agua, mientras que los respectivos vahos (de la bencina y del vapor de agua) son evacuados por medio de la tubería 17'.--

Después de que se haya alcanzado la capacidad de cabida - del referido intercambiador, de iones I, se podrá cambiar al inter-  
170 cambiador de iones II, que se encuentra dispuesto dentro del recipiente 5; durante este tiempo por ejemplo en el caso de ser empleados unos intercambiadores de aniones el intercambiador I podrá ser regenerado, de una forma ya conocida, por medio del hidróxido sódico procedente del recipiente 3. A través de las tuberías 9 y 10, que  
175 han sido indicadas en el plano adjunto por unas líneas de trazos y, puntos, es posible alimentar los intercambiadores de iones, I y II, con agua para aclarar (agua deionizada), mientras que por las otras tuberías 12 y 13 que igualmente han sido representadas por unas líneas de trazos y puntos, se lleva a cabo la evacuación de todas las  
180 aguas residuales que se producen.

#### E J E M P L O.

Dentro de un balón de tres tubuladuras 14 (indicado por - la figura 1), que tiene una capacidad de cuatro litros y que va provisto tanto de un dispositivo de agitación 15, que es accionado por  
185 un motor eléctrico "M", de una calefacción eléctrica exterior 16, de un refrigerador 17 para el reflujo, de un separador 18 para la bencina, como asimismo de una frita de inserción 19, se calientan 800 gr. de un polietileno de baja presión, que tiene un peso molecular de aproximadamente 100.000 y que está humedecido de bencina, conjun

190 tamente con 1.000 mlts. de agua destilada hasta que sea alcanzado -  
con una constante agitación el punto de ebullición. La fase de agua  
y bencina que es evaporada y que a continuación es condensada es sepa-  
rada dentro de un recipiente de separación 18.-

195 La fase acuosa inferior vuelve al referido balón 4, mien-  
tras que la bencina es separada, como la fase superior, de una manera  
continua.

200 Al mismo tiempo que tiene lugar la separación de la benci-  
na, a través de la frita de inmersión 19 es evacuada una parte del  
agua de condensación, utilizándose para ello la bomba 20; esta parte  
de agua es pasada por una columna de intercambiador 21, que contie-  
ne 100 mltrs. de un intercambiador de aniones que es ligeramente bá-  
sico (Nombre Comercial Levatit NP 60, de la casa Bayer) con el obje-  
to de ser devuelta este agua a continuación al referido balón 14. A  
través de la camisa de calefacción 22a existe la posibilidad de que  
205 este intercambiador pueda ser calentado a la temperatura que acusa -  
el recipiente 14. Por medio de los grifos de salida, 23 y 24, es po-  
sible que sean tomadas tanto adelante como asimismo un poco detrás  
de la columna de intercambiador 21 las correspondientes pruebas del  
agua. La velocidad en el paso del agua deionizada puede ser regula-  
da, por medio del grifo de regulación 25, de un modo tal que la re-  
ferida columna de intercambiador 21 se encuentra siempre llena de -  
agua.

210 En dependencia del tiempo así como en relación con el res-  
pectivo caudal ( $V/V$  por hora) dentro de la columna de intercambiador  
21, se pueden encontrar unos contenidos diferentes del cloruro de ní-  
trógeno ( $NO_3^-$ ) en el ciclo del agua.-

220 Con el objeto de determinar el contenido del cloro restan-  
te en el polietileno, se toman con ciertos intervalos de tiempo unas  
pruebas de polietileno del referido balón 14, con ello se ha podido  
observar que con una más alta velocidad en el paso del agua por el  
intercambiador de iones resultaba ser mejorado el efecto de la puri-  
ficación del material.-

En l-a tabla relacionada a continuación se han indicado -  
los resultados que dieron los ensayos.-

225 Tabla 1: Variaciones efectuadas en el contenido de cloruro de hidrógeno (HCl) en el agua del ciclo, en dependencia tanto de la velocidad en el paso del agua por el intercambiador (ltrs. de agua del ciclo/ltrs. del intercambiador por hora), como asimismo en la duración de la prueba.-

Ensayo según ejemplo 1	Velocidad del paso o caudal (l/1 por hora)	Contenido de cloruro de hidrógeno (HCl) (ppm partes por mil) dentro del agua del ciclo, después de una duración de la prueba de horas.-				
		Media	Una	Dos	Tres	Cuatro
a	15	50	47	7	2	0
b	40	27	22	3	0	0

230 Una prueba de polvo de polietileno la cual se había tomado según el ensayo "a" después de transcurrir tres horas había sido liberada de la mayor cantidad del agua adherente por medio de un dispositivo de filtración al vacío. En aquel mismo momento, el contenido restante de agua era todavía de un 20% del paso. A continuación, esta prueba

235 fué sometida a un secado a 100°C y con 500 Torr. en una corriente de nitrógeno, por lo que se producía la condensación del vapor de agua que se había presentado. El condensado de este modo obtenido contenía menos de un "ppm" (parte por mil) del cloruro de hidrógeno (HCl) en relación con la cantidad del polvo de polietileno seco.-

240 Asimismo, se ha preparado de la misma manera una prueba del polvo de polietileno la que había sido tomada del ensayo "b" después de una duración de dos horas. También en este caso contenía el condensado así obtenido menos de una ppm. del cloruro de hidrógeno (HCl) con respecto a los polímeros secos.-

245 En comparación con ello, se ha efectuado también un ensayo bajo las condiciones de los procedimientos que hasta la presente fueron aplicados. En este caso fueron tratados 800 gr. de un polietileno de baja presión el cual estaba aducido de bencina dentro del mismo aparato, con en total la misma cantidad de agua, de acuerdo

250 con los referidos ensayos "a" y "b", con la sola excepción de que ahora no se había hecho pasar de una manera continua una parte del,

agua que había sido empleada para realizar la evaporación de la --  
bencina por el referido intercambiador de iones. En lugar de ello,  
ésta prueba había sido calentada durante una hora y en conjunto --  
255 con 500 mltrs. de agua, siendo separada de este modo la mayor can-  
tidad de la bencina. Después de la extracción del agua y de su eva-  
cuación, este agua había sido reemplazada por 500 mltrs. de un agua  
destilada fresca, continuándose con el tratamiento durante una no-  
ra más y en la misma forma como anteriormente. Al final se pudo ob-  
260 servar un contenido de cloruro de hidrógeno (HCl) en la fase acuo-  
sa, el cual era de 25 pps. (partes por mil). La probeta que había  
sido sacada por el dispositivo de filtración en vacío y que luego  
fué sometida al secado al igual que en los ejemplos "a y b antes -  
referidos daba como resultado un condensado que contenía 17 pps. de  
265 cloruro de hidrógeno (HCl) en relación con la cantidad del polvo -  
de polietileno.-

De este ensayo de confrontación se puede desprender clara-  
mente que durante el secado que se realiza en los dispositivos de-  
secado dispuestos a continuación ensay probable que se presenten,  
270 como consecuencia de las cantidades remanentes del cloruro de ni-  
drógeno (HCl) y con el tiempo, las correspondientes corrosiones que  
son de consideración.-

Las mismas, desde luego, son impedidas por la disposición  
de la prueba según la figura 1 de la presente invención, así como-  
275 de acuerdo con los ensayos a y b, que se han llevado a efecto, dado  
que en el proceso del secado prácticamente ya no puede ser separa-  
do de los respectivos polvos de polimeros que de este modo han si-  
do previamente tratados y que son sometidos a una purificación fina  
ningún componente que acuse un efecto corrosivo.-

280

#### REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la purificación fina de poliolefinas de ba-  
ja presión; las cuales han sido fabricadas con empleo de sistemas  
de catalización sobre la base de combinaciones con contenido de na-  
lógenos de los elementos comprendidos en el cuarto hasta el sexto,  
285 grupo secundario del sistema Periodico, así como de combinaciones

- orgánicas de los metales que corresponden al primero hasta el tercer grupo del sistema periódico en presencia de diluyentes orgánicos mediante el tratamiento con agua que en parte puede ser aplicada como vapor de agua; caracterizado porque por lo menos una parte del agua es conducida continuamente en circulación a través de un intercambiador de iones y retornada a la zona de tratamiento.-
- 2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la poliolefina es separada, antes de iniciarse el tratamiento del respectivo diluyente que comprende la mayor parte del catalizador, y liberada eventualmente de otros posibles componentes del catalizador lavado con alcohol y/o agua, los cuales pueden contener ácidos inorgánicos o orgánicos.-
- 3ª.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de que la mayor parte del agua es puesta continuamente en contacto con la referida poliolefina, al llevar el agua en contracorriente a la poliolefina.-
- 4ª.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que se emplean intercambiadores de iones orgánicos sobre la base de resinas básicas macromoleculares que de una sola función.-
- 5ª.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por realizarse el referido tratamiento a temperaturas entre 60 y - 110°C.-
- 6ª.- Procedimiento; según reivindicación 5ª, caracterizado porque se realiza el tratamiento a presión normal.-
- 7ª.- " PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION FINA DE POLIOLEFINAS DE BAJA PRESION."

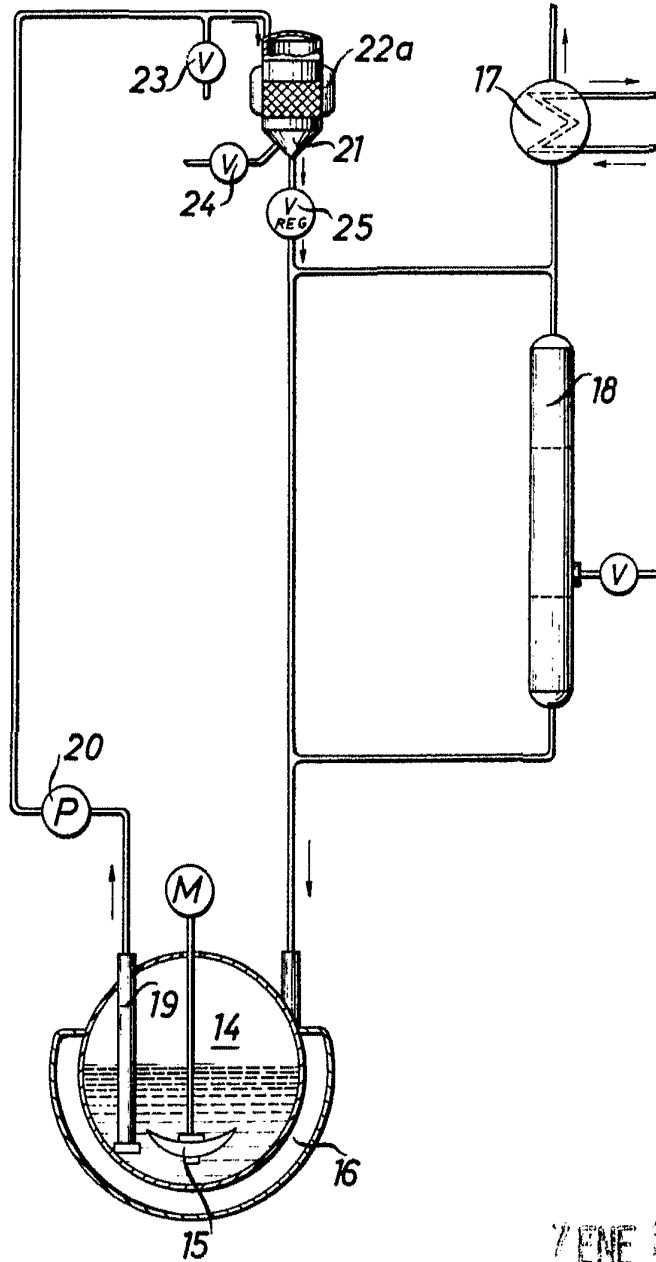
Consta la presente memoria descriptiva de diez hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara a las que les acompañan dos planos para su mejor comprensión.-

Madrid, 7 ENE. 1975

M. V. DE LA TORRE  
P. P.

  
Emilio García Arteaga

FIG.1

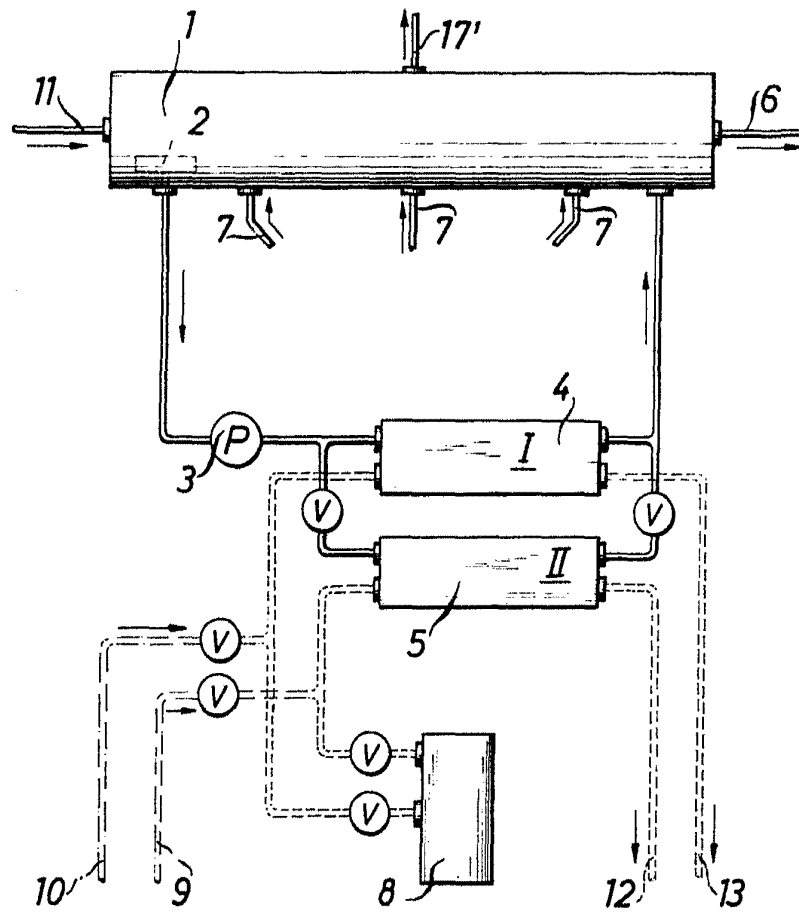


7 ENE. 1975

BSCADA VARIABLE  
M. V. DE LA TORRE  
P.P.

Emilio García Arteaga

FIG.2



7 ENE 1975

ESCALA VARIABLE  
M.V. DE LA TORRE  
P.P.

Emilio Garcia Arteaga