

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES

11

NUMERO

477.205

10 A1

21

22

FECHA DE PRESENTACION

26 Enero 1979

PATENTE DE INVENCION

46 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 04 186,3	1 Febrero 1978	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COBF	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE COPOLIMEROS DE 1-OLEFINA"		
71 SOLICITANTE (ES)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA -		
72 INVENTOR (ES)		1) y 2) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-57)
1) Dr. Gunter Mayer. 2) Dr. Bernhard Dorrer		
73 TITULAR (ES)		
La misma solicitante		
74 REPRESENTANTE		
D. Pablo Agudo Obregón		

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE COPOLIMEROS DE 1-OLEFINAS "

Sumario descriptiva

Es conocido al elaborar el polimero de olefina que se obtiene en suspensión en la polimerización de Ziegler, agitando la suspensión con un alcohol, después de lo cual se extrae la suspensión con agua en forma exhaustiva, y liberando el polimero separado del agente dispersante de los restos de dicho agente mediante una destilación de vapor de agua (compárese la solicitud de patente alemana publicada y examinada nº 1.020.339).

Ahora bien, este procedimiento proporciona resultados aprovechables únicamente tratándose de homopolimeros de 1-olefinas, por ejemplo, polietileno y polipropileno. En cambio los copolimeros del propileno con otras 1-olefinas originan aglutinaciones y deposiciones en los aparatos. Los granos del polimero se aglomeran también entre sí y forman agregados, de modo que el transporte de estas partículas se ve considerablemente o incluso resulta imposible.

Se ha descubierto que se pueden evitar estos molestos aglomeramientos de los granos del copolimero, si para ello el tratamiento de vapor de agua se lleva a cabo a presión reducida y temperatura más baja.

El objeto del invento es por consiguiente el procedimiento mencionado en la reivindicación 1.

La obtención de los copolímeros de 1-olefinas que han de ser elaborados, por ejemplo, copolímeros de propileno -  
25 estileno, copolímeros de propileno - butileno, copolímeros de propileno - estileno - butileno, tiene lugar por procedimientos conocidos, en suspensión o en la fase gaseosa.

En caso de tener lugar la obtención de los copolímeros por un procedimiento en suspensión, se emplean como  
30 agentes dispersantes preferentemente hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, pudiendo mencionarse como tales, por ejemplo, el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano y el metilciclohexano. Pueden utilizarse asimismo hidrocarburos aromáticos como el benceno o el xilol, o bien también fracciones de bencina o de gasoil hidrogenadas, que hayan sido  
35 liberadas cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y de humedad. Ahora bien, se puede trabajar también en propileno líquido.

La polimerización tiene lugar en presencia de los  
40 catalizadores Ziegler-Natta usuales, que consisten en un compuesto halogenado de un metal de transición, por ejemplo,  $TiCl_3$ , eventualmente en combinación con un óxido o halogenuro de un elemento del grupo principal, un compuesto organometálico, y eventualmente una o varias estereoreguladores. La  
45 obtención de un componente  $TiCl_3$  apropiado del catalizador

50 puede realizarse, por ejemplo, o bien vertiendo tetraclo-  
ruro de titanio, disuelto en un disolvente inerte, en un  
reactor apropiado, y agregando distilato de aluminio o respectivamente etilenoaluminio de aluminio, así  
55 mismo disuelto en un disolvente orgánico, o bien haciendo  
confluir de tal modo la solución de los reactivos, que  
en cualquier momento de la reacción sea la relación color  
entre el compuesto de Ti ( a partir de  $TiCl_4$  ) y el  
 $Al(C_2H_5)_2Cl$  igual o mayor que 1. Así, por ejemplo, si  
60 se disuelven cantidades molares iguales de  $TiCl_4$  y de  
 $Al(C_2H_5)_2Cl$  en cantidades tales de disolventes inertes  
que los volúmenes finales sean iguales, es conalgún medio  
te la confluencia de volúmenes iguales de las dos solucio-  
nes en la unidad de tiempo ( relación color = 1 ), la obten-  
65 ción prevista del contacto. Ahora bien, se puede proceder  
también de modo que la solución de  $TiCl_4$  sea agregada do-  
sificadamente en forma más rápida que la solución del com-  
puesto orgánico de aluminio. En tal caso es la relación  
color entre el  $TiCl_4$  y el  $Al(C_2H_5)_2Cl$  durante la reacción  
70 mayor que 1 ( compárese la solicitud de patente alemana  
publicada nº 1.493.629 ).

Para completar la reacción se deja que la carga  
siga reaccionando todavía ulteriormente durante unas cuantas  
horas a la temperatura de obtención. Es también ventajoso  
75 separar los componentes del catalizador que contienen  $TiCl_3$

durante 1 - 5 horas a un tratamiento térmico a una temperatura de 40 a 150° C.

75 Para la elaboración se mezcla la suspensión caliente del polímero, a una temperatura de 40 a 90° y bajo exclusión de aire y de humedad, con un alcohol alifático, cicloalifático o aromático, en una cantidad de 0,5 a 5,0 g en peso con relación al agente dispersante, y se agita durante algún tiempo. Alcoholes apropiados son preferentemente los que ofrezcan una cierta solubilidad, tanto en el agente dispersante, como también en agua. Los más apropiados son alcoholes alifáticos monovalentes, en especial isopropanol y n-butanol. Los alcoholes bivalentes o de valencias más altas son menos apropiados, debido a su tan solo poca solubilidad en hidrocarburos. Ahora bien, si se trabaja a una temperatura correspondientemente alta, se pueden emplear también estos alcoholes. 80 El tiempo de agitado oscila a 0,5 hasta 8 horas, con preferencia a 1 hasta 5 horas.

85 Seguidamente se extrae la suspensión con agua. El agua puede ser agua potable normal, pero es mejor que sea agua descalcificada o destilada. La suspensión se mezcla con el agua a una temperatura de 40 a 90°C, con preferencia de 50 a 70°C, durante 1 a 30 minutos, con preferencia durante 5 a 15 minutos, y se deja reposar hasta la separación de la fase. Seguidamente se decanta la fase acuosa. Este proceso se repite dos 90 a tres veces, agregándose cada vez la cantidad 0,1 a 1 veces

mayor de agua con relación a la cantidad de agente dispersante.

Si la polimerización se llevó a cabo en la fase gaseosa o en propileno líquido, se suspende el copolímero en una mezcla de hidrocarburo con alcohol en una relación  
100 entre hidrocarburo y alcohol de 1 a 10, con preferencia de 3 a 5, y se trata de la manera descrita anteriormente.

Después de la extracción con agua, se separa el copolímero del agente dispersante mediante filtración o centrifugación, y se suspende en agua que contiene un agente  
105 majante en una cantidad de 0,01 a 0,03 %, con relación al copolímero. A una temperatura de 45 a 95º, con preferencia de 60 a 86ºC, se introduce en la suspensión acuosa vapor de baja presión, hasta que en el vapor transformado no se comprueba ya la existencia de agente dispersante. Al mismo tiempo se establece mediante una bomba de vacío, dispuesta detrás del condensador, una presión de 0,1 a 0,85, con preferencia de 0,2 a 0,6 bar. El copolímero se separa del agua, se lava todavía dos veces con agua desalinizada, y se seca.  
110

Si se emplea un sistema de catalizador muy activo, se puede en determinadas circunstancias prescindir de la eliminación de los restos del catalizador. La destilación de vapor de agua se lleva a cabo entonces inmediatamente a continuación de la polimerización y de la separación por vía mecánica de parte del agente dispersante. Para la puesta en práctica son apropiados todos los grupos que provoquen una buena  
115  
120

mezcla, así como un intercambio eficaz de calor entre el vapor de agua y los granos del polímero. En determinadas circunstancias se puede prescindir también de la adición de agua para la suspensión, por ejemplo, cuando se emplea un serpentín de vapor.

Mediante el procedimiento de acuerdo con el invento se pueden tratar copolímeros estadísticos, incluso con contenidos más altos de unidades de etileno y/o de una 1-olefina más elevada, así como copolimerizados por bloques, por ejemplo, con cantidades mayores de caucho estilénico/propilénico. El transporte y secado siguientes del polímero, así como la incorporación de estabilizadores y demás cargas, se facilitan y simplifican sustancialmente.

Especialmente apropiado es el procedimiento para copolímeros a base de propileno con hasta 10 % en peso, preferentemente 2 - 6 % en peso de una 1-olefina de la fórmula  $CH_2 = CHR$  (R = alcoholilo con 2 a 6 átomos de carbono) o estileno, o bien para terpolímeros a base de propileno con 3 a 8 % en peso de 1-olefinas superiores  $CH_2 = CHR$  (R igual que más arriba) y 0,5 a 4 % en peso de etileno.

También copolimerizados por bloques a base de propileno con hasta 25 % en peso, preferentemente 5 a 15 % en peso de etileno, pueden ser sometidos de manera especialmente ventajosa al procedimiento de acuerdo con el invento.

La composición de los copolímeros puede determinarse

con ayuda de la espectroscopia infrarroja. En los copolimeros estadísticos se utilizó para el contenido de unidades de etileno la banda de  $13,65 \mu\text{m}$  ( $732 \text{ cm}^{-1}$ ), y para el contenido de unidades de butano la banda de  $13,65 \mu\text{m}$  ( $732 \text{ cm}^{-1}$ ).

150

En los copolimerizados por bloques se determina el contenido total de unidades de etileno a base de la intensidad de la banda de  $13,9 \mu\text{m}$  ( $719 \text{ cm}^{-1}$ ), y la parte incorporada por vía cristalina, a base de la banda de  $13,7 \mu\text{m}$  ( $730 \text{ cm}^{-1}$ ), y la parte de unidades de etileno incorporadas por vía amorfa, a base de la diferencia.

155

Las temperaturas de fusión y de vitrificación se miden con ayuda de la Differential Scanning Calorimetry (DSC). Para obtener valores reproducibles, se calientan las muestras por lo pronto a una velocidad de  $32^\circ\text{C}/\text{minuto}$ , y se enfrían a  $64^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . Hasta después de esto no se determinan a una velocidad de calentamiento de  $4^\circ \text{C}/\text{minuto}$  los mínimos de punto de fusión de las muestras.

160

Los valores  $\text{R}^2\text{V}$  se han medido en soluciones de 0,1% en peso de polímero en decahidronaftalina a  $135^\circ \text{C}$ , y han sido indicados en decilitros por gramo (dl/g).

165

Los índices de fusión  $\text{MFI } 230/5$  han sido determinados conforme a la norma ASTM D 1238-62 T.

Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar el invento.

170

Ejemplo 1

La obtención del componente catalizador puede tener lugar, por ejemplo, de la manera que se describe « continuación, si bien esto no debe excluir el empleo de componentes catalizadores obtenidos de otro modo.

175

En un recipiente de agitación de 10 litros de capacidad se vierten bajo exclusión de aire y de humedad 1090 ml de una fracción de bencina hidrogenada, exenta de oxígeno (punto de ebullición: 140 a 165°C), y 590 ml de tetracloruro de titanio (5 moles), y a 0°C y en el transcurso de 8 horas se agrega gota a gota y agitando (250 r.p.m.), bajo atmósfera protectora de nitrógeno, una solución de 1111,2 g de etileno dicloruro de aluminio (contiene 4,5 moles de distilomonocloruro de aluminio) en 3334 g de la fracción de bencina. Precipita un sedimento fino de color pardo rojizo. Entonces se agita 2 horas a 0°C, y seguidamente 12 horas a temperatura ambiente.

180

185

190

195

A continuación se calienta la suspensión 4 horas a 90°C, y seguidamente otras 6 horas a 110°C. El sedimento precipitado se separa después de reposar de las aguas madre sobrenadantes, mediante decantación, y se lava cinco veces, cada una de ellas, con 2000 ml de la fracción de bencina. El producto sólido de la reacción lavado se vuelve a suspender en la fracción de bencina, y la suspensión se ajusta a una concentración de 2 moles de  $TiCl_3$ /litro. La determinación del contenido de titanio trivalente en la suspensión se

efectúa mediante titulación con una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### Polimerización

200 En una caldera equipada de 150 l de capacidad con agitador de rodete (225 r.p.m.) se vierten 100 litros de un hidrocarburo alifático hidrogenado con un intervalo de punto de fusión de  $140 - 170^\circ \text{C}$ , se calientan a  $98^\circ \text{C}$ , y a una presión del propileno de 0,5 bar, se saturan con el monómero. Después de agregar 0,5 moles de dietilzinccloruro de aluminio (= 5 milimoles/litro) y 0,5 moles de  $\text{TiCl}_3$  en forma del componente  $\text{TiCl}_3$  del catalizador (= 5 milimoles/litro), comienza inmediatamente la polimerización.

210 En el transcurso de 7 horas se introducen 35 kg de propileno (= 5,0 kg/hora) y 1,53 kg de etileno (= 0,218 kg/hora). El peso molecular del copolímero estadístico se regula agregando 7,5 litros normales de hidrógeno por hora. Después de finalizada la adición del monómero se deja que el contenido de la caldera siga reaccionando durante 30 minutos. La pequeña sobrepresión existente todavía en la caldera se anula mediante distensión. Los componentes del catalizador se desintegran con 3 litros de i-propanol, durante 4 horas a  $70^\circ \text{C}$ . La fase orgánica se extrae cuatro veces con 30 litros de agua descalcificada. Después se filtra la suspensión del polímero a una temperatura de entre  $50$  y  $65^\circ \text{C}$ . La torta de filtro, que contiene diluyente, se mezcla en una segunda caldera de agitación de 150 litros de capacidad y dotada de agitador de rodete,

220

con 50 l de agua desalinizada y con 0,73 g de un agente mojan-  
te y 1,1 g de un estabilizador (n-octadecil-3-(5-di-0-nutil-4-  
hidroxifenil)-propionato). El contenido de la caldera se agita  
entonces (250 r.p.m.), introduciéndose vapor de baja presión  
225 (2,3 bar; aproximadamente 10 kg/hora) a través de un tubo de  
inserción. Mediante una bomba de vacío dispuesta detrás del  
condensador se establece en la caldera una presión de 0,4 bar.  
La temperatura del interior de la caldera asciende a 75°C. Cuan-  
do en el vapor saliente no es comprobable ya la existencia de  
ningún hidrocarburo, se interrumpe la destilación de vapor de  
230 agua. El polímero se extrae mediante filtración, se lava dos  
veces, cada una de ellas con 30 l de agua desalinizada, y se  
seca.

Se obtienen 34 kg de un producto fluido como la  
235 arena con una distribución de tamaños de granos conforme a la  
tabla, libre de "partículas con subestructuras". El contenido de  
etileno asciende a 3,5 % en peso, el índice de fusión IPI 230/5  
a 32 g/10 minutos, y el máximo de punto de fusión  $T_m$  a 144°C.

#### Ejemplo 2.

240 Se repite el ejemplo 1, empleando 35 kg de propilg-  
no (8,0 kg/hora), 0,75 kg de etileno (0,107 kg/hora) y 1,08 kg  
de butano-1 (0,259 kg/hora), así como 3,6 litros normales de  
hidrógeno. La destilación de vapor de agua se efectúa mediante  
la introducción de vapor de baja presión (2,3 bar; aproxima-  
245 damente 10 kg/hora) a una presión de la caldera de 0,4 bar y una

temperatura de 76°C.

Se obtienen 35,8 kg de copolímero con un contenido de 1,8 % en peso de etileno y 4,1 % en peso de buteno-(1). Índice de fusión NFI 230/5: 18 g/10 minutos. Máximo de punto de fusión  $T_m = 143^\circ\text{C}$ . La distribución de los tamaños de granos se desprende de la tabla.

250

### Ejemplo 3

En una caldera aislada de 150 l de capacidad, dotada de agitador de rodete, se vertieron 100 litros de un hidrocarburo alifático hidrogenado, con un intervalo de puntos de fusión de 140 - 170°C, se calentaron a 50°C y, a una presión del propileno de 0,5 bar, se saturaron con el monómero. Después de agregar 0,5 moles de dietilzincocloruro de aluminio (= 5 milimoles/litro), y 0,4 moles de  $\text{TiCl}_3$  en forma del componente  $\text{TiCl}_3$  del catalizador (= 4 milimoles/litro), comienza inmediatamente la polimerización.

255

260

En el transcurso de 5 horas se introducen 27,5 kg de propileno (= 5,5 kg/hora), junto con 11 litros normales de hidrógeno a la hora. Hasta el final de la adición del propileno se establece en la caldera de polimerización una presión del monómero de 3,3 bar.

265

Se deja que el exceso de propileno termine de reaccionar, hasta que al cabo de unos 20 minutos se ha alcanzado una presión parcial del propileno de 2,3 bar. Se introducen entonces, a lo largo de un lapso de tiempo de hora y media, un

270

total de 4,85 kg de etileno (= 3,25 kg/hora) en la mezcla de la polimerización, regulándose durante la última hora de la copolimerización el peso molecular mediante la adición justificada de 12 litros normales de hidrógeno. Una vez finalizada la adición del etileno, se deja que el contenido de la caldera siga reaccionando durante 13 minutos. A continuación se sigue trabajando conforme al ejemplo 1. La destilación de vapor de agua tiene lugar mediante la introducción de vapor de baja presión (2,5 bar; aproximadamente 10 kg/hora) a una presión de la caldera de 0,4 bar y una temperatura de 76° C.

Rendimientos: 31 kg de contenido de etileno de 13,5 % en peso, de ellos 12 % en peso en la parte no cristalina, con una temperatura de vitrificación  $T_g = -49^{\circ}\text{C}$ . Índice de fusión: 6 g/10 minutos.

La distribución de los tamaños de grano se desprende de la tabla.

En todos los ensayos está la caldera equipada para la destilación de vapor de agua exenta de deposiciones.

#### Ejemplos de composición A, B y C.

Se repiten los ejemplos 1, 2 y 3, llevándose a cabo la destilación de vapor de agua a una presión de la caldera de 1 bar. La filtración de los polímeros exentos de diluyente se ve estorbada por grumos. La caldera utilizada para la destilación de vapor de agua presenta incrustaciones.

Las distribuciones de los tamaños de granos se des-

precisen de la tabla.

Tabla de Distribuciones de los tamaños de granos

Partes en peso por ciento

300	Tamaño de granos (µm)	Ejemplos			Ejemplos de composición		
		1	2	3	A	B	C
	Partícula con sobretamaño <sup>1)</sup>	0	0	0	37,4	30,8	18,4
	500-1000	0	0,2	0,1	5,4	7,2	1,9
305	400-500	1,1	0,1	1,8	7,9	10,1	0,4
	300-400	3,1	2,6	12,2	10,0	11,6	16,0
	200-300	44,8	48,5	37,2	25,3	24,7	43,7
	150-200	32,7	27,5	30,2	11,0	14,9	7,0
	100-150	10,9	10,0	15,7	0,3	0,4	2,5
310	50-100	1,3	4,7	2,8	0,1	0,2	1,3
	Por debajo de 50	0,1	0,1	0	0	0,1	0

1) Las partículas con sobretamaño consisten en grupos de forma irregular y de agrupaciones de granos.

RECOMENDACIONES

315

1). Procedimiento para la elaboración de copolímeros de 1-olefina mediante mezcla de la suspensión del copolímero en un agente dispersante con un alcohol, extracción repetida

320 de la suspensión con agua, separación del agente dispersante y destilación de vapor de agua del copolímero suspendido en agua, caracterizado porque la destilación de vapor de agua se lleva a cabo bajo una presión de 0,7 a 0,85 bar.

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la destilación de vapor de agua se lleva a cabo a una temperatura de 45 a 95°C.

325 3). "PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE COPOLIMEROS DE 1-OLFINA".

Esta memoria consta de 14 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 26 de Enero de 1.979

