



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 658**

51 Int. Cl.:
C08J 11/02 (2006.01)
C08J 11/04 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06749565 .5**
96 Fecha de presentación : **07.04.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1877477**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2008**

54 Título: **Método para recuperar disolventes.**

30 Prioridad: **21.04.2005 US 111572**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **Lyondell Chemical Technology, L.P.**
Two Greenville Crossing
4001 Kennett Pike, Suite 238
Greenville, Delaware 19807, US

72 Inventor/es: **Majid, Keyvani;**
Ruszkay, Jude, T. y
Carey, Edward, P.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 313 658 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para recuperar disolventes.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a la recuperación de un disolvente de su mezcla con oligómeros extraídos de poliolefinas injertadas.

10 Antecedentes de la invención

Las poliolefinas injertadas son especialmente útiles como componentes de mezclas porque pueden comunicar adhesión a la mezcla. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 4.774.144, 4.842.947, 5.336.721 y 5.439.974 describen varias mezclas que emplean poliolefinas de injerto. Se necesita a menudo que los monómeros y oligómeros de injerto sin reaccionar sean retirados de los productos poliolefínicos injertados, porque estas impurezas pueden tener efectos perjudiciales sobre el color, la adhesión y la transparencia de las películas.

Se conocen métodos para retirar oligómeros de poliolefinas injertadas. Por ejemplo, la patente japonesa N° 2185505 enseña la inmersión de poliolefina injertada fundida en un disolvente que contiene carbonilo, tal como metiletilcetona, para retirar los monómeros y oligómeros sin reaccionar. La patente japonesa N° 4202202 enseña la extracción de oligómeros de poliolefina injertada llevando a reflujo, a través del polímero, una mezcla de tolueno y metiletilcetona, seguido de un aclarado con acetona.

La solicitud en tramitación con la presente con número de serie 10/846.735, presentada el 14 de mayo de 2004, enseña la extracción de los monómeros y oligómeros sin reaccionar de la poliolefina injertada con mezclas azeotrópicas de disolventes.

Es de gran ventaja poder recuperar de manera económica estos disolventes. Un desafío en la recuperación de los disolventes es que, al final de la destilación, los oligómeros se concentran en las colas y pueden causar obstrucción. Para vencer este problema, a menudo se necesita que una cantidad relativamente grande de disolvente permanezca con los oligómeros; la mezcla se trata a menudo como una corriente de desecho. La recuperación incompleta del disolvente no sólo conduce a una economía deficiente sino también a un problema de desecho de residuos.

Por tanto, se necesita un nuevo método para recuperar de manera más eficaz los disolventes. Idealmente, el método sería realizado sin incrementar el coste operacional.

Compendio de la invención

La invención es un método para recuperar un disolvente de una mezcla del disolvente y oligómeros extraídos de una poliolefina injertada. El método comprende destilar el disolvente de la mezcla en presencia de un compuesto de naftaleno. Por “compuesto de naftaleno” los autores de la invención quieren expresar que se incluye el naftaleno, sus derivados, y mezclas de los mismos. Los derivados de naftaleno incluyen naftalenos sustituidos y naftalenos hidrogenados. El método de la invención reduce significativamente la cantidad de disolvente que de lo contrario permanece necesariamente en los oligómeros.

45 Descripción detallada de la invención

La invención es un método para recuperar un disolvente de una mezcla del disolvente y oligómeros extraídos de una poliolefina injertada. Por “poliolefinas” los autores de la invención quieren expresar homopolímeros y copolímeros de etileno y α -olefinas, preferiblemente α -olefinas C₃-C₂₀. Los ejemplos de α -olefinas adecuadas son el propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, similares, y mezclas de los mismos. Los ejemplos de poliolefinas incluyen polietilenos de alta densidad, de baja densidad y de media densidad, homopolímeros, copolímeros aleatorios y copolímeros de impacto de propileno, caucho de etileno-propileno y copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM).

Por “injertada” los autores de la invención quieren expresar que la poliolefina está injertada con un monómero de injerto. Los ejemplos de monómeros de injerto incluyen silanos vinílicos, dienos, aromáticos vinílicos, éteres y ésteres vinílicos, alcoholes alílicos, alcoholes alílicos alcoxilados, ácidos carboxílicos insaturados y derivados, similares, y mezclas de los mismos. Los ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados y derivados incluyen el ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos y metacrilatos de alquilo, ácido y anhídrido maleico, similares, y mezclas de los mismos.

Las poliolefinas injertadas se producen a menudo mediante un procedimiento de extrusión en el que una poliolefina fundida se mezcla y reacciona con un monómero de injerto y un iniciador de radicales libres tal como peróxidos y azocompuestos. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 5.367.022 enseña el injerto de anhídrido maleico sobre polipropileno. El procedimiento de injerto produce oligómeros que pueden estar o no injertados. Los oligómeros reducen el rendimiento de los productos poliolefínicos injertados y por tanto son retirados, por ejemplo, por extracción con un disolvente. Además de los oligómeros, el disolvente también extrae otras impurezas, tales como monómeros sin reaccionar y residuos del iniciador de radicales libres y productos de descomposición.

ES 2 313 658 T3

Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos C₅-C₈, compuestos C₁-C₁₀ que contienen oxígeno, y mezclas de los mismos. Los hidrocarburos C₅-C₈ preferidos incluyen el hexano, heptano, 2,5-dimetilhexano, ciclohexano, tolueno, xilenos, similares, y mezclas de los mismos. Los compuestos C₁-C₁₀ que contienen oxígeno preferidos incluyen alcoholes alifáticos tales como metanol, etanol y alcohol isopropílico, cetonas tales como acetona y metiletilcetona, y ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de t-butilo, propionato de etilo y formiato de propilo. Más preferiblemente, los compuestos C₁-C₁₀ que contienen oxígeno son acetatos de alquilo tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de t-butilo y acetato de isopropilo.

La cantidad de disolvente usada en la extracción puede ser tanto como ocho veces la de la poliolefina injertada. Los disolventes se recuperan usualmente por destilación y los oligómeros se tratan como una corriente de desecho. En el procedimiento convencional, los disolventes pueden ser recuperados usualmente hasta en menos que 80%. Una cantidad significativa de disolvente permanece con los oligómeros, de lo contrario los oligómeros se acumulan en el recipiente causando obstrucción. Los disolventes son a menudo caros. Además, el que permanezca una gran cantidad de disolvente en los oligómeros hace que el desecho de los residuos sea inconveniente e inseguro.

El método de la invención recupera el disolvente por destilación en presencia de un compuesto de naftaleno. Los autores de la invención encontraron, sorprendentemente, que añadir un compuesto de naftaleno a la destilación reduce significativamente la cantidad de disolvente de extracción que permanece con los oligómeros y reduce significativamente la cantidad de disolvente requerida para evitar la obstrucción del recipiente. Preferiblemente, el método de la invención recupera más que el 80% del disolvente de su mezcla con los oligómeros. Más preferiblemente, el método de la invención recupera más que el 90% del disolvente de su mezcla con los oligómeros. Lo más preferiblemente, el método de la invención recupera más que el 95% del disolvente de su mezcla con los oligómeros.

Los compuestos de naftaleno adecuados incluyen naftaleno y sus derivados. Los derivados de naftaleno incluyen naftalenos sustituidos e hidrogenados. Preferiblemente, el compuesto de naftaleno se selecciona del grupo que consiste en naftaleno, alquilnaftalenos, y mezclas de los mismos. Los alquilnaftalenos preferidos incluyen 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-etilnaftaleno, 2-etilnaftaleno, similares, y mezclas de los mismos. Los compuestos de naftaleno más preferidos son mezclas de naftaleno y metilnaftalenos, por ejemplo, Advasol[®]150, un producto de Advanced Aromatics, L.P. Los compuestos de naftaleno son menos caros y más seguros de manejar cuando permanecen con la corriente de desecho de oligómeros.

La cantidad de compuesto de naftaleno usada depende de muchos factores, que incluyen el tipo y cantidad de oligómeros, el tipo de poliolefina injertada, el tipo de disolvente y el tipo de compuesto de naftaleno. Preferiblemente, el compuesto de naftaleno se usa en una cantidad de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso del disolvente. Más preferiblemente, la cantidad de compuesto de naftaleno es de 5% en peso a 20% en peso del disolvente. El compuesto de naftaleno puede permanecer con o ser retirado de los oligómeros. Los compuestos de naftaleno son a menudo menos caros que los disolventes usados para extraer los oligómeros. Además, los compuestos de naftaleno tienen altos puntos de inflamación y por tanto son más seguros de manejar que los disolventes de extracción. Por tanto, cuando los compuestos de naftaleno permanecen con los oligómeros, la corriente de desecho de oligómeros es fácil y segura de manejar.

Los siguientes ejemplos ilustran meramente la invención.

Ejemplo 1

Extracción de oligómeros de poliolefina injertada

Se cargan en una columna gránulos de polipropileno injertado con anhídrido maleico (100 partes en peso, preparado según el procedimiento general de la patente de EE.UU. N° 5.367.022). El polipropileno injertado se extrae haciendo pasar 400 partes en peso de un disolvente azeotrópico (62% en peso de hexano y 38% en peso de acetato de etilo) a través de la columna durante seis horas. Después los gránulos se lavan con disolvente nuevo (400 partes en peso, 62% en peso de hexano y 38% en peso de acetato de etilo) a temperatura ambiente durante treinta minutos. Se mezclan las dos disoluciones extraídas; la mezcla contiene aproximadamente 1,5% en peso de oligómeros y otras impurezas.

Ejemplo 2

Destilación en presencia de compuesto de naftaleno

Cien partes en peso de la mezcla en disolución anterior se mezclan con 50, 30, 20, 10 y 5 partes en peso de un compuesto de naftaleno (Advasol 150, una mezcla de naftaleno y metilnaftalenos, producto de Advanced Aromatics, L.P.) respectivamente. El compuesto de naftaleno tiene un intervalo de puntos de ebullición: punto de ebullición inicial 206°C, punto de ebullición a 20% 232,6°C y punto de ebullición final 361°C; punto de inflamación -24°C; solvencia (número de Kauri-butanol) 29,0; y % en volumen total de aromáticos 96,0%. Las mezclas se destilan para recuperar el hexano y el acetato de etilo. Los autores de la invención encontraron que cuando el compuesto de naftaleno está presente en 5 partes, la recuperación del hexano y del acetato de etilo puede alcanzar aproximadamente 95% sin precipitación de sólidos ni obstrucción del recipiente. Sin embargo, cuando la recuperación del disolvente es mayor

ES 2 313 658 T3

que 95%, se produce la precipitación de sólidos y obstrucción del recipiente. Cuando el compuesto de naftaleno está presente en 10, 20, 30 y 50 partes, respectivamente, la recuperación del disolvente puede alcanzar tanto como 99% sin precipitación de sólidos ni obstrucción del recipiente.

5 Ejemplo comparativo 3

Destilación en ausencia de compuesto de naftaleno

10 El Ejemplo Comparativo 3 se realiza bajo las mismas condiciones que el Ejemplo 2, pero en ausencia de compuesto de naftaleno. La recuperación del disolvente puede alcanzar aproximadamente 75% sin precipitación de sólidos ni obstrucción del recipiente. Sin embargo, la precipitación de sólidos y obstrucción del recipiente empieza a producirse cuando la recuperación del disolvente es mayor que 75%.

Ejemplo comparativo 4

15

Destilación en presencia de compuesto de benceno

20 El Ejemplo Comparativo 4 se realiza bajo las mismas condiciones que el Ejemplo 2, pero el compuesto de naftaleno se sustituye por un compuesto de benceno. El compuesto de benceno tiene similares propiedades físicas a las del compuesto de naftaleno. Tiene un intervalo de puntos de ebullición: punto de ebullición inicial 181°C, punto de ebullición a 20% 222°C y punto de ebullición final 348°C; punto de inflamación 60°C; solvencia (número de Kauri-butanol) 98,9; y % en volumen total de aromáticos 98,9%. En el Ejemplo Comparativo 4, la precipitación de sólidos y obstrucción del recipiente se producen cuando la recuperación del disolvente alcanza por encima de 75%.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 313 658 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para recuperar un disolvente, comprendiendo dicho método destilar el disolvente, en presencia de un compuesto de naftaleno, de una mezcla que comprende el disolvente y oligómeros extraídos de una poliolefina injertada.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de naftaleno se selecciona del grupo que consiste en naftaleno, alquilnaftalenos, y mezclas de los mismos.
- 10 3. El método de la reivindicación 2, en el que el alquilnaftaleno se selecciona del grupo que consiste en 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-etilnaftaleno, 2-etilnaftaleno, y mezclas de los mismos.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de naftaleno es una mezcla de naftaleno y metilnaftalenos.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, en el que la poliolefina injertada es una poliolefina injertada con anhídrido maleico.
- 20 6. El método de la reivindicación 1, en el que la poliolefina injertada es un homopolímero de propileno injertado con anhídrido maleico.
7. El método de la reivindicación 1, en el que la poliolefina injertada es un polipropileno de impacto injertado con anhídrido maleico.
- 25 8. El método de la reivindicación 1, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos C_5-C_8 , compuestos C_1-C_{10} que contienen oxígeno, y mezclas de los mismos.
9. El método de la reivindicación 8, en el que el compuesto C_1-C_{10} que contiene oxígeno se selecciona del grupo que consiste en alcoholes, cetonas alifáticas, ésteres alifáticos y mezclas de los mismos.
- 30 10. El método de la reivindicación 8, en el que el hidrocarburo C_5-C_8 se selecciona del grupo que consiste en hexano, ciclohexano, octano, tolueno, xilenos y mezclas de los mismos.
- 35 11. El método de la reivindicación 8, en el que el disolvente es una mezcla azeotrópica de un hidrocarburo C_5-C_8 y un compuesto C_1-C_{10} que contiene oxígeno.
12. El método de la reivindicación 11, en el que el disolvente es una mezcla azeotrópica de hexano y acetato de etilo.
- 40 13. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de naftaleno está presente en una cantidad de 5% en peso a 50% en peso del disolvente.
14. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de naftaleno está presente en una cantidad de 5% en peso a 20% en peso del disolvente.
- 45 15. El método de la reivindicación 1, que recupera al menos 80% del disolvente sin causar obstrucción del recipiente.
- 50 16. El método de la reivindicación 1, que recupera al menos 90% del disolvente sin causar obstrucción del recipiente.

55

60

65