

AÑO 1.957

Expediente núm.



239137

239137

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

RUERCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad

alemana domiciliado en OBERHAUSEN_HOLTEN (Alemania)

calle de ----- núm. -----

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS.

Se reivindoca la prioridad alemana R 20.247 IV/39e
de fecha 22 de Diciembre de 1.956.-

Nº 4387

Agente Sr. D. Rodolfo de la Torre Roselló



289137

289137

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN-HOLTEN (Alemania), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS".

--o-o-o-o-o-o-o--

Es conocido polimerizar etileno a presiones de menos de 100 atm. aproximadamente y a temperaturas hasta 100° aprox., trabajándose en dicho procedimiento con catalizadores, constituidos por mezclas de combinaciones metalorgánicas, especialmente combinaciones de alquil alumínico y/o combinaciones de halogenuro de al-

5 quil alumínico, con combinaciones de los metales del grupo secundario 4^o - 6^o del sistema periódico, especialmente, con combinaciones titánicas, por ejemplo, tetracloruro (véase Angewandte Chemie 67, 1.955, pág. 541 - 547 así como patentes belgas 533.362 y 534.792).

10 En dicha síntesis se polimeriza generalmente en presencia de un líquido auxiliar. Como líquido auxiliar se emplea a menudo fracciones



d-hidrocarburo alrededor del punto de ebullición de bencina o aceite Diesel, en que es lavado el polietileno formado.

15 Dicho procedimiento puede aplicarse tambien para la polimerización de otras olefinas que no sea etileno, por ejemplo, de propileno y butileno. La magnitud del peso molecular de las poliolefinas obtenida-s se puede variar, variando por ejemplo la proporción molecular de la combinación de alquil alumínico y de la combinación titánica, en que una variación a favor de la combinación de alquil alumínico aumenta el peso molecular.-
20

El gas etilénico que se emplea, por ejemplo, para la polimerización, debe liberarse ampliamente de una serie de impurezas como humedad, acetileno, óxido de carbono, combinaciones sulfúricas.- En cambio ha resultado que no es conveniente una extrema eliminación del oxígeno, por cuyo motivo se proponía ya dar al gas aplicado que
25 contiene olefina, un contenido completamente determinado de oxígeno. Según otras proposiciones debe realizarse la polimerización de olefinas, especialmente, de etileno, con un gas base que contiene olefina y que está liberado ampliamente de impurezas estorbantes, introduciéndose luego tanta cantidad de oxígeno o de gases oxigenados, -
30 como aire, en el recipiente de polimerización, que reaccionan sobre 1 kilo de catalizador 2-200 litros de oxígeno. La adición de oxígeno mejora la reacción de olefinas, mientras que una completa eliminación de oxígeno llevara a rendimientos insatisfactorios.

35 Ha resultado que aún sin adición de oxígeno se consigue una buena reacción de olefinas, cuando se realiza según la invención la polimerización de olefinas, especialmente de etileno, a presiones de menos de 100 atm. aproximadamente y a temperaturas hasta 100° aprox. con catalizadores constituidos por mezclas de combinaciones metalorgánicas, especialmente, combinaciones de alquil alumínico y/o combinaciones de halogenuro de alquil alumínico, con combinaciones de los
40 metales del grupo secundario 4° - 6° del sistema periódico, especialmente, con combinaciones titánicas, como tetracloruro titánico, de

239137



tal manera que se añaden a la mezcla de reacción en el reactor o al catalizador antes de introducirlo en el recipiente de polimerización 1 - 10 moléculas de alcohol por cada kilo de catalizador. La cantidad óptima de alcohol que se añade cada vez, depende de la composición del catalizador. Si no se respeta los citados límites en la cantidad de alcohol, decae grandemente el volúmen de producción del polimerizado en bruto. Si se emplea alcohol en cantidad demasiado reducida entonces falta la influencia activadora y viceversa, queda el catalizador inactivo cuando se sobrepasa la cantidad indicada.

Según una forma de realización del procedimiento de la invención se adiciona además del alcohol encima oxígeno, fijándose cuantitativamente la adición de oxígeno en relación con la adición de alcohol, de tal manera que se aumenta la adición de oxígeno a la medida que se reduce la cantidad de alcohol y viceversa.

Posibilidades muy favorables se ofrecen para la fijación del peso molecular del polimerizado en bruto deseado por el procedimiento de la invención, pues se ha encontrado que se puede influir en el peso molecular de la poliolefina en bruto, especialmente del polietileno en bruto, al elegirse la proporción molecular entre combinación metalorgánica por ejemplo, combinación de alquil alumínico, y la combinación metálica, por ejemplo, tetracloruro titánico, además por la introducción de cantidades de alcohol determinadas.

Cuanto más alta sea la cantidad de alcohol adicionado, siendo dada la proporción molecular de las combinaciones mencionadas, más bajo será el peso molecular de la poliolefina formada. No se puede fijar exactamente las proporciones en cifras, ya que depende naturalmente la magnitud del peso molecular también de la clase y la composición del catalizador empleado; pero, sin embargo, se puede averiguar la influencia de la cantidad del alcohol adicionada sobre el peso molecular del polimerizado formado mediante algunos ensayos de investigación.

Así se ha averiguado que para la producción de polietileno



con pesos moleculares determinados viscosimétricamente, de menos de 500.000 aprox. hasta 50.000 aprox. se puede trabajar con una proporción molecular entre tetracloruro titánico y combinación de alquil alumínico de por lo menos 1 : 1,5, debiendo mezclarse los componentes catalíticos antes de su introducción en el recipiente de polimerización a temperaturas ambiente de 30-120 minutos íntimamente entre sí y añadir más de 2 moléculas de alcohol en relación por cada kilo de catalizador. También en dicha forma de realización del procedimiento de la invención puede procederse a la adición de alcohol en el propio reactor -o añadirse alcohol al catalizador antes de introducirlo en el recipiente de polimerización.

El método operatorio aplicable para polietileno con pesos moleculares determinados viscosimétricamente, de menos de 500.000 - aprox. tiene importancia especial, porque la realización técnica de la polimerización, especialmente, la polimerización efectuada durante un tiempo más largo en un proceso en marcha continua, es estorbada por la formación de películas de polietileno en la pared del reactor, pues dichas películas se desprenden en parte de la pared, enrollándose alrededor del batidor, siendo encerrado y aglomerado etileno, obstruyendo las películas al mismo tiempo los conductos de salida del recipiente de polimerización. Por consiguiente no es posible en muchos casos realizar la polimerización en marcha continua más de algunos días. Dicha formación de películas es generalmente tanto más fuerte cuanto mayor sea el contenido de tetracloruro titánico - en el catalizador aplicado para la polimerización, es decir, lo más bajo que llega a salir el peso molecular del polietileno obtenido.- Polietilenos con pesos moleculares de más de 500.000 aprox. pueden producirse por lo tanto sin ser estorbados por la formación de películas, mientras que son tanto mayores las dificultades en polietilenos con pesos moleculares debajo de dicha cifra, cuanto más bajo debe ser el peso molecular.

En la forma de realización descrita se elegía pues una com-



posición de catalizador que llega a producir generalmente polietileno con pesos moleculares de más de 500,000 aprox., disminuyéndose entonces la adición de alcohol o tal vez de alcohol y oxígeno el peso molecular.

Una ventaja especial de la adición de pequeñas cantidades de alcohol al catalizador según invención o mezcla de reacción respectivamente se acentúa en la polimerización realizada en marcha continua durante un tiempo más largo. Si se aplica pues en el proceso en marcha continua pequeñas cantidades de alcohol, se consigue el que se mantenga constante el peso molecular del polimerizado en bruto formado durante muchas semanas y meses. Mientras que tiene lugar en las polimerizaciones realizadas en marcha continua, a las que no se añade ningún oxígeno o alcohol, en el curso del tiempo generalmente un aumento del peso molecular, no percibiéndose dicho aumento, cuando se trabaja según invención. A la adición del alcohol mismo se procede convenientemente cada vez con la introducción de catalizador en intervalos de tiempo; pero se puede añadir también el alcohol en marcha continua cuando se introduce del mismo modo también el catalizador.

Ejemplo 1^a.

En un recipiente agitador de una cabida de 5 litros que había sido enjuagado muy cuidadosamente con gas de etileno extremadamente purificado se introducen 2 litros de una fracción de hidrocarburo con el punto de ebullición entre 90 y 180° originada de la hidrogenación de óxido de carbono, que se habían purificado antes de introducirlos mediante una hidrogenación a 250° y seguidamente una refinación en ácido sulfúrico y secamiento. Una vez llevado el recipiente de reacción a una temperatura de 50° se añade, removiendo y haciendo pasar etileno, la solución catalítica habiéndose preparado dicha solución catalítica de tal manera que se había juntado 50 cm³. de la misma fracción de hidrocarburo con 0,73 gr. de monocloruro dietil aluminico y 0,77 gr. de tetracloruro titánico, removiendo esto 30 minutos intensamente. Una vez añadida la solución catalítica se fijaba la temperatura en -



140 75^a. Después de un tiempo de reacción de 10 horas en total quedaba terminada prácticamente la reacción de etileno, habiéndose formado 80 gr. de polietileno lo que corresponde a un volúmen de producción de 53 gr. de polietileno / gr. de catalizador. El peso molecular determinado viscosimétricamente del polietileno formado estaba cerca de 600.000.

145 Introduciéndose ahora en un proceso comparativo 0,3 cm³. de alcohol butílico en el recipiente de reacción antes de añadir el catalizador, procediendo por lo demás como arriba se indica, entonces se habían formado después de un tiempo de reacción total de 10 horas 480 gramos de polietileno, lo que corresponde a un volúmen de producción de 320 gr. de polietileno por gr. de catalizador. El peso molecular del polietileno formado y determinado viscosimétricamente estaba cerca de 100.000.

Ejemplo 2^a.

155 De acuerdo con el método operatorio demostrado en el ejemplo 1^a se realizaba la polimerización de etileno con 2 litros de la fracción de hidrocarburo descrito en dicho ejemplo y 1,5 gr. de un catalizador, constituido por 0,84 gr. de monocloruro dietil alumínico y 0,66 gr. de tetracloruro titánico. Sin adición de alcohol se producía, una vez terminada la reacción de etileno, 70 gr. de polietileno, que tenían un peso molecular determinado viscosimétricamente de 900.000, lo que corresponde a un volúmen de producción de 47 gr. de polietileno / gr. de catalizador.

165 Por la adición de 0,4 cm³. de propanol en el recipiente de reacción antes de introducir el catalizador, se habían formado, una vez terminada la reacción de etileno, 520 gr. de polietileno, que tenían un peso molecular, determinado viscosimétricamente, de 120.000, lo que corresponde a un volúmen de producción de 346 gr. de polietileno / gr. de catalizador.-

170

-REIVINDICACIONES-

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explo-

239137 14 D



tación exclusivas de :

- 175 1.- Procedimiento para la polimerización de olefinas, especialmente de etileno a presiones de menos de 100 atm. aprox. y temperaturas hasta 100° aprox. con catalizadores, constituidos por mezclas de combinaciones metalorgánicas, especialmente combinaciones de alquil alumínico y/o combinaciones de halogenuro de alquil alumínico, con combinaciones de los metales del grupo secundario 4°.-6° del sistema periódico, especialmente con combinaciones titánicas, como tetracloruro titánico, caracterizado porque se añade a la mezcla de reacción en el reactor o al catalizador antes de su introducción en el recipiente de polimerización, 1-10 moléculas de alcohol por cada kilo de catalizador.
- 180 2.- Procedimiento para la polimerización de olefinas, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade además de alcohol, oxígeno, aumentándose la adición de oxígeno a medida que se rebaje la cantidad de alcohol y viceversa.
- 185 3.- Procedimiento para la polimerización de olefinas, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se trabaja para la producción de polietileno con pesos moleculares, determinados viscosimétricamente, de menos de 500.000 aprox. hasta 50.000 aprox. con una proporción molecular entre tetracloruro titánico y la combinación de alquil alumínico de por lo menos 1 : 1,5, siendo mezclados entre sí los componentes catalíticos antes de su introducción en el recipiente de polimerización a temperatura ambiente y durante 30-120 minutos, añadiéndose más de 2 moléculas de alcohol por kilo de catalizador.
- 190 4.- PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS.
- 195

Consta la presente memoria descriptiva de siete hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara.

MADRID, 14 Diciembre de 1.957-

RECIBIDO EN LA TORRE