

AÑO

Expediente núm.

240903



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN.

240903

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, de nacionalidad
entidad francesa domiciliado en 21 rue Jean-Goujon,
PARIS, Francia. núm.

por:

Procedimiento para la preparación de catalizadores de
polimerización de etileno".

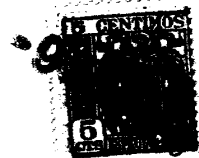
Nº 6897

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCION

SC.1506 - POLYETHYLENE -
CATALYSEUR DANS CYCLOHEXANE-BENZENE

240903



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de catalizadores
"de polimerización de etileno".

=====

Solicitante:

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC, entidad
francesa, domiciliada en 21 Rue Jean Goujon, PARIS,
Francia.

=====

La presente invención se relaciona con un
procedimiento perfeccionado para la preparación de
catalizadores de polimerización de etileno en productos
sólidos de elevados pesos moleculares.

5.

Ya se ha propuesto polimerizar etileno
utilizando como catalizadores los productos obtenidos
por reacción en caliente del aluminio con tetracloruro
de titanio, ya sea en ausencia o en presencia de

10.

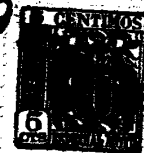
diluyentes inertes, tales como los hidrocarburos
alifáticos saturados, los hidrocarburos ciclénicos,



ciclánicos o aromáticos.

En esta reacción, el aluminio reacciona con el tetracloruro de titanio líquido dando cloruros sólidos de titanio de grados de oxidación inferiores y cloruros de aluminio. Estos cloruros sólidos son mezclas complejas mal definidas. Sin embargo, se les puede distinguir por su aspecto: según la intensidad de la reacción y las condiciones operatorias, las mezclas obtenidas tienen, ya sea una coloración gris, demostrando el análisis que contienen también tetracloruro de titanio no transformado, ya sea un tinte rosa-violáceo, y entonces no contienen, por lo general, tetracloruro de titanio, o ya sea, por último, un tinte castaño y hasta francamente negro. Ahora bien, si estas mezclas poseen toda la facultad de polimerizar el etileno en productos sólidos, son productividades (es decir, peso de polietileno producido por peso de catalizador) muy variables y conducen a polímeros de calidades mecánicas igualmente variables. Se ha observado que los catalizadores que dan los mejores resultados desde el punto de vista de calidad y homogeneidad de los polietilenos, a la vez que tienen una buena productividad, son las mezclas de color rosa-violáceo.

Ahora bien, si se efectúa la preparación del catalizador utilizando un solo diluyente constituido por un hidrocarburo saturado alifático, ciclánico o aromático en estado puro, se comprueba que es difícil obtener regularmente los catalizadores rosa-violáceos, lo cual presenta el problema de la reproducibilidad de los catalizadores, en particular en escala



industrial.

5. En el caso del ciclohexano, por ejemplo, la cantidad de tetracloruro de titanio que entra en reacción con el aluminio, aun en exceso, es muy variable hasta en condiciones iguales de temperatura y de presión. El color de los catalizadores obtenidos varía del gris al rosa. La proporción de tetracloruro de titanio no transformado puede permanecer importante. En ciertos casos, más del 90% del tetracloruro de titanio utilizado se han encontrado tal y como son en el ciclohexano. Los catalizadores grises dan una buena productividad de polietileno, pero los polimeros obtenidos son de viscosidad especifica relativamente baja y dan productos formados más o menos frágiles.
10. Por otra parte, si se opera en benceno puro como diluyente, se obtienen por lo general catalizadores castaños o negros. Tambien aquí, estos productos negros son aceptables como catalizadores, pero dan una productividad relativamente reducida y polimeros de baja viscosidad.
15. Se ha descubierto ahora y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, en cuya realización han participado MM. Gilbert BO, Edouard Fichet, André PERROT y Philippe PERRAS, que se obtienen con una perfecta reproductibilidad, catalizadores activos que dan con el etileno, polimeros sólidos de muy buena calidad, si se efectúa la reacción en caliente entre el tetracloruro de titanio y el aluminio, en el seno de hidrocarburos saturados alifáticos o ciclánicos que contienen cierta cantidad de hidrocarburos
- 20.
- 25.
- 30.

19 ABR. 1954



aromáticos, en particular benceno.

5. La preparación del catalizador se efectúa a temperaturas que pueden llegar hasta 300°. Se opera en un recinto cerrado a la presión correspondiente a la presión de vapor de la mezcla reaccional.

10. La temperatura y la duración del calentamiento son función de la cantidad de hidrocarburos aromáticos introducidos, a título de ejemplo se obtiene un buen catalizador utilizando como medio de reacción ciclohexano, al que se le añaden de 12 - 13 g. de benceno por litro y con calentamiento durante una hora a 215-220°. Se puede ya sea hacer descender la temperatura en una amplia medida para una misma duración de la reacción, o ya sea disminuir la duración de la reacción para una misma temperatura si se utilizan proporciones de benceno un poco más elevadas.

15. Las proporciones respectivas de aluminio y de tetracloruro de titanio pueden variar en amplios límites. Las grandes relaciones Al/TiCl₄ favorecen, por lo general la obtención de catalizadores muy activos.

20. El aluminio utilizado para la preparación del catalizador está de preferencia en forma finamente dividida, polvo o escamas.

25. Para facilitar la reacción es conveniente agitar enérgicamente la mezcla.

30. La preparación del catalizador puede efectuarse en el mismo recipiente que sirve para la polimerización o en un recipiente especial del que el catalizador se transvasa después al polimerizador, preservándole de



todo contacto con la atmósfera.

5. La polimerización del etileno se efectúa ya sea en discontinuo o ya sea en continuo, a presiones por lo general inferiores a 50 atmósferas. Sin embargo, pueden utilizarse presiones superiores, pero de ello no resulta ventaja particular alguna.

Las temperaturas de polimerización pueden oscilar entre la temperatura ordinaria hasta 200°. En la práctica se opera de preferencia a temperatura de 110 a 150°.

10. El etileno utilizado puede ser un producto técnico que no exige la eliminación absoluta de las impurezas corrientes. Una adición de reducidas cantidades de oxígeno o de aire aumenta la productividad.

15. Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran algunos modos de ejecución del invento.

EJEMPLO 1.

Se prepara un catalizador en una ampolla cerrada de vidrio pyrex a partir de:

- 20.
- 3 g. de aluminio en polvo
 - 3,4 g. de tetracloruro de titanio
 - 35 cm³ de ciclohexano
 - 0,5 cm³ de benceno

que se calientan durante 1 hora a 220°.

25. Después de refrigeración, el catalizador se presenta en forma de un polvo rosa en suspensión en el ciclohexano. Queda una solución de menos de 0,2 g. de tetracloruro de titanio no cambiado.

30. Se efectúa, con ayuda de este catalizador un ensayo de polimerización del etileno en un autoclave

240903

19 AB



- 6 -

de 3600 cm³ de capacidad, provisto de un agitador de cuadro giratorio.

5. Se introduce en atmósfera de nitrógeno el contenido de la ampolla y 1000 cm³ de ciclohexano, se cierra el autoclave, se pone en marcha la agitación y se calienta. Cuando la temperatura ha alcanzado 90°, se introduce etileno hasta una presión de 25 atmósferas, al mismo tiempo que oxígeno seco, de modo que se tenga en el medio reaccional una proporción de alrededor de
10. 50 cm³ de oxígeno por cm³ de TiCl₄ cargado. La reacción de polimerización es muy exotérmica, y se hace preciso refrigerar el autoclave para mantener la temperatura a unos 145-150°. Se mantiene la presión en la proximidad de 30 atmósferas por introducciones periódicas de
15. nevas cantidades de etileno. Transcurridas 2 h.30 se interrumpe la operación.

La producción de polímero se eleva a 241 g. lo cual representa una productividad de 70 g. de polímero por g. de tetracloruro de titanio utilizado.

20. El polímero recogido se purifica por disolución en el ciclohexano en caliente, después se precipita por enfriamiento y después filtración de la solución.

Se obtiene un polímero perfectamente blanco y de viscosidad específica igual a 1,27 (medida para una solución a 4 o/oo de polímero en la tetralina a

25. 130°). Este polímero presenta propiedades mecánicas notables. Dá, por moldeo en caliente unas plaquitas irrompibles.

- A título comparativo, se ha preparado un
30. catalizador en las mismas condiciones, a partir de las



mismas cantidades de tetracloruro de titanio y de aluminio, pero operando en el seno de benceno puro como diluyente.

5. Se ha obtenido un catalizador de color negro. En el análisis ^{no}/se halló nada de $TiCl_4$. Un ensayo de polimerización de una duración de 2 h. 30, efectuado como anteriormente se ha expresado, solo dá 72 g. de polimero (o sea una productividad de 22,5 g. por g. de $TiCl_4$) de una viscosidad específica de 0,680.

10. Una plaquita preparada por moldeo en caliente presenta cierta flexibilidad pero termina por romperse al doblarse.

15. En otro ensayo efectuado de idéntica manera, se ha obtenido un catalizador castaño y no francamente negro. Este catalizador dá, transcurridas 2 h. 30 de polimerización, 90 g. de un polietileno de viscosidad específica 0,72. La productividad ha sido de 27 g. por g. de $TiCl_4$. Las plaquitas obtenidas por moldeo en caliente son también quebradizas.

20. EJEMPLO 2 -

Se ha preparado un catalizador del modo siguiente.

25. En un autoclave de 500 cm³ de acero inoxidable con agitación lateral se carga, por orden, en atmósfera de nitrógeno:

Aluminio en polvo :	9 g.
Ciclohexano puro :	125 cm ³ .
Benceno :	2 cm ³ .
30. Tetracloruro de titanio francamente destilado :	6 cm ³ (10,4 g.)

240903

-9 AB



- 8 -

Se añaden 8 bolas de acero inoxidable y se calienta durante 1 hora a 220°, con agitación.

El catalizador se presenta en forma de un polvo rosa-violáceo en suspensión en el ciclohexano.

5. El análisis demuestra que no queda más que de 0,01 a 0,02 g. de $TiCl_4$ sobre los 10,4 g. cargados.

Se realiza con ayuda de este catalizador un ensayo de polimerización en continuo del etileno en un autoclave soportando una presión de 50 atmósferas, equipado con agitador de cuadro giratorio. Se inyecta en continuo, por medio de una bomba dosificadora, la suspensión de catalizador que se ha diluido previamente en 4 litros de ciclohexano. Se mantiene en el autoclave una presión constante de etileno de 30 atm. y una

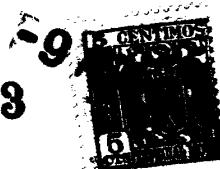
15. temperatura de 140-145°. Se introduce al mismo tiempo una cantidad de oxígeno tal que se tenga alrededor de 50 cm³ de oxígeno por cm³ de $TiCl_4$ cargado.

A intervalos regulares, se extrae polímero y se le recoge en un recipiente donde reina una presión inferior que permite la desgasificación del etileno disuelto en el polímero.

20. Transcurridas alrededor de 2 horas, cuando todo el catalizador se ha inyectado, se utiliza una segunda carga de catalizador preparado en las mismas condiciones y se regula la bomba de inyección sobre un caudal de 1500 a 1600 cm³ de suspensión de catalizador por hora.

25. Cuando este segundo catalizador se ha utilizado, se emplea una tercera carga. Se ha continuado así la polimerización durante 7 horas.

30.



El polímero recogido se purifica por disolución en el ciclohexano en caliente, luego se precipita por enfriamiento y después filtración de la solución.

5. Después de secado, se obtiene un polímero perfectamente blanco, de una viscosidad específica de 0,950 y de un peso específico de 0.960 medido a 25°. La productividad ha sido de 45 g. de polietileno por g. de $TiCl_4$ utilizado.

10. Los cuerpos moldeados obtenidos en caliente con ayuda de estos polímeros son a la vez flexibles e irrompibles.

15. No se observan prácticamente variaciones en la productividad y en las propiedades de los polímeros obtenidos en el curso de las 7 horas de marcha de la operación, lo que demuestra que los 3 catalizadores utilizados, aun cuando preparados separadamente, no presentan diferencia entre sí.

20. A título comparativo, se han preparado varias cargas de catalizadores en las mismas condiciones que anteriormente, pero utilizando como diluyente ciclohexano puro. El análisis ha demostrado que la cantidad de tetracloruro de titanio que no había reaccionado con el aluminio y que permanecía en solución en el ciclohexano, era muy variable y oscilaba entre 30 a 75% de la cantidad inicial cargada. Los catalizadores obtenidos eran todos de color gris, sin embargo, los que contenían solo de 30 a 40% de $TiCl_4$ no transformado, presentaban unos reflejos rosa que los diferenciaban bastante netamente de los otros.

30. Se realizó con ayuda de estas diferentes cargas



una polimerización en continuo de una duración de 30 horas en las mismas condiciones que anteriormente.

- Se ha observado que la actividad de los catalizadores varía según su calor y la proporción de tetracloruro de titanio restante. De este modo, los catalizadores que contienen aún 75% de $TiCl_4$ no cambiado han dado productividades del orden de 50 g. por g. de $TiCl_4$ de un polímero de viscosidad específica de alrededor de 0,6 mientras que los catalizadores que no contenían más de 30 a 40% de $TiCl_4$ dan productividades del orden de 30 g. de $TiCl_4$ en polímeros de viscosidad específica de 0,7. El peso específico de estos polímeros medido a 25° es de 0.965.
- 5.
- 10.

- Estos polímeros dan por moldeo plaquitas duras y frágiles.
- 15.

N O T A

- 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 23 de marzo de 1957 nº 734.734, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:
- 20.
- 25.
- 30.
- "Procedimiento para la preparación de catalizadores de polimerización de etileno"; caracterizándose por



por lo siguiente:

5. 1º.- Procedimiento para la preparación de catalizadores de polimerización de etileno, en productos sólidos por reacción en caliente del aluminio sobre tetracloruro de titanio, que se caracteriza porque se efectúa la reacción en el seno de diluyentes que consisten en hidrocarburos saturados alifáticos o ciclánicos que contienen cierta cantidad de hidrocarburos aromáticos, en particular benceno; la preparación del catalizador se efectúa a temperaturas de hasta 300°, operándose en un recinto cerrado a la presión correspondiente a la presión del vapor de la mezcla reaccional.

15. 2º.- Procedimiento, según reivindicación precedente, que se caracteriza porque la temperatura y la duración del calentamiento son función de la cantidad de hidrocarburos aromáticos introducidos; el catalizador se obtiene utilizando como medio de reacción ciclohexano, al que se añaden 12-13 g. de benceno por litro, y con calentamiento durante una hora a 215.220°.

20. 3º.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque las proporciones de aluminio y de tetracloruro de titanio varían en amplios límites; las grandes relaciones Al/TiCl₄ favorecen la obtención de catalizadores muy activos y el aluminio estará preferentemente finamente dividido, en forma de polvo o escamas y la preparación del catalizador se efectúa en el mismo recipiente que sirve para la polimerización o en un recipiente especial del cual el catalizador se transvasa después de polimerizado, preservándole de todo contacto con la atmósfera.

25.

30.

2
240903

- 12 -

4^o.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque la polimerización del etileno se efectúa ya sea en discontinuo o ya en continuo, a presiones generalmente inferiores a 50 atmósferas;

5. las temperaturas de polimerización oscilarán desde la ordinaria hasta 200^o, preferentemente a temperaturas de 110 a 150^o.

5^o.- Procedimiento para la preparación de catalizadores de polimerización de etileno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 22 de marzo de 1958.

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC.

J. GOMEZ ACEDO Y MOJER
S.P.

