

AÑO 1.957

Expediente núm. _____



242385

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

242385

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de

RUHRECHEN-UNTERNEHMENS-GESAMTSCHAFT, de nacionalidad

alemana domiciliado en OBERRAUNGER-LEHNTEN

calle de ALEMANIA núm. _____

por:

PROCESAMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE GLEFINAS

Prioridad alemana R 21.326 IVb/39c de 13-6-57

Nº 4385

Agente Sr. Rodolfo de la Torre Roselló

242385



242385

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 olefinas a presiones de menos de 100 atm. aprox. y a temperaturas hasta 100° aprox.- En dicho procedimiento se trabaja con catalizadores que fueron producidos de combinaciones metalorgánicas, especialmente combinaciones metalorgánicas del aluminio y de combinaciones de los metales del grupo secundario 4^o hasta 6^o del sistema periódico, especialmente de combinaciones titánicas (véanse Patentes belgas 533.362, 534.792 así como "Angewandte Chemie 67,1955,541-547). Generalmente se polimeriza en presencia de un líquido auxiliar en que está lavado el producto de polimerización. Como líquido auxiliar se utiliza en la mayoría de los casos fracciones de hidrocarburo en la zona de ebullición de bencina o aceite Diesel.

Se ha encontrado que puede efectuarse la polimerización

242385



15 de olefinas, especialmente la polimerización de etileno a presiones
de menos de 100 atm. aprox. y a temperaturas hasta 100° con especial
ventaja, aplicándose catalizadores que son producidos de combinacio-
nes titánicas, combinaciones metalorgánicas del aluminio y trifenil-
clorometano. Las ventajas de la especial actividad catalítica se de-
muestran, ante todo, cuando se realizan las polimerizaciones en mar-
20 cha continua durante mayor tiempo. Todavía no se ha aclarado hasta
ahora completamente la forma exacta en que actúa el trifenilclorome-
tano adicionado como 3º componente catalizador, aunque se reconoce
claramente las ventajas sorprendentes de este nuevo catalizador.

Ya se proponía anteriormente en la patente española 236.885
25 del 30.7.57. aplicar en las polimerizaciones en marcha continua cata-
lizadores que fueron producidos de 1 mol de tetracloruro titánico y
por lo menos 1,5 moles de combinaciones de alquil alumínico, graduan-
dose luego el peso molecular por adición de cantidades de oxígeno -
exactamente medidas. En dicho método operatorio es posible efectuar
30 polimerizaciones en marcha continua sin formación de películas en el
reactor, pudiendo guardar absolutamente constante el peso molecular
del polímero por varios meses. La adición de oxígeno impide un aumen-
to del contenido de combinaciones de cloruro alquil alumínico en el
recipiente de polimerización y con esto una variación del peso mole-
35 cular en el producto de reacción. En la producción de polímeros de
muy baja molecularidad, por ejemplo, en la fabricación de polietile-
nos con pesos moleculares de menos de 100.000 es la cantidad de oxi-
geno necesitado relativamente grande. Cuando no se gradúa exactamente
la admisión de oxígeno, es posible que se originen ya perjuicios del
40 catalizador. Por consiguiente ocasiona a veces dificultades tan gran-
des el mantener el volúmen de producción de polímeros en relación al
catalizador, aplicado que los contenidos de ceniza del polímero obte-
nido oscilan sin aplicación de procedimientos complicados dentro de
los límites bajos deseados, por ejemplo, menos de 0,06% en peso.

45 Dichas dificultades pueden evitarse por la aplicación de -

242385



Ejemplo: Para la polimerización en marcha continua de etileno sirve un recipiente de vidrio de 5 litros aprox. de cabida, dotado de agitador, tubería de entrada y salida para el gas, tubuladura para el termómetro, tubuladura para la introducción del contacto y de una tubería de salida, por la que puede evacuarse de tiempo en tiempo una parte de la mezcla de reacción. El recipiente de reacción es llenado con 3 litros de un líquido auxiliar que consiste en fracción de $C_8 - C_{10}$, resultante de la hidrogenación de óxido de carbono, que había sido purificada por una hidrogenación sobre catalizador de níquel a 250° y por un siguiente secamiento intensivo sobre cloruro cálcico en polvo. El líquido auxiliar tenía un contenido de agua de 5 ppm. El gas, altamente purificado que se empleaba para la polimerización tenía un contenido de etileno de 97% e impurezas, como acetileno, óxido de carbono, dióxido de carbono, combinaciones sulfúricas, oxígeno y agua de total 15 ppm. aprox.-

El catalizador aplicado era producido de la manera siguiente:

En un dispositivo agitador que por lavado con gas de nitrógeno había sido liberado antes de aire y humedad se introducían 600 cm³. de líquido auxiliar de hidrocarburo y luego consecutivamente, - removiendo constantemente, 9,5 gr. de tetracloruro titánico y 13,2 gr. de trifenilclorometano. Después de un removido de una duración de 2 horas en total y un reposo a continuación de 4 horas era lavado el precipitado amarillo originado cinco veces, cada vez con 400 cm³. del mismo líquido auxiliar que había sido enfriado antes hasta 0°C. Durante el removido y el tiempo de reposo era refrigerada la solución de contacto con agua helada, siendo completado el precipitado lavado luego con líquido auxiliar de hidrocarburo hasta 600 cm³. y mantenido en dispersión finísima mediante un constante removido.-

En un segundo dispositivo que había sido enjuagado también con gas de nitrógeno, se producía una segunda solución, introduciendo 2,72 gr. de monocloruro dietil aluminico en 200 cm³. de líquido auxiliar



los nuevos catalizadores. Contrario al método operatorio anterior no necesitan estos catalizadores adición de oxígeno. Sin embargo no varía tampoco el peso molecular del polímero formado durante la realización de polimerizaciones en marcha continua por largo tiempo. Además es impedida también eficazmente la formación de películas en el reactor. En vista de que ya no es necesaria una adición de oxígeno, pueden producirse con los nuevos catalizadores también polímeros de baja molecularidad con poco contenido de ceniza sin que sea necesaria la aplicación de procedimientos complicados y costosos para la eliminación de la ceniza.

La producción de los catalizadores según invención es sencilla, pudiendo efectuarse de distintas maneras, sea que se juntan simultáneamente los 3 componentes, diluidos de la forma corriente por el líquido auxiliar empleado en la polimerización, llevándolos a la reacción entre sí por removido o agitación, o sea que se haga reaccionar primero dos de los componentes, añadiendo más tarde el tercer componente incluso en ciertos casos en el mismo recipiente de reacción. En algunos casos puede ser también conveniente, que después de la reacción de dos componentes, por ejemplo, después de mezclar intimamente tetracloruro titánico con trifenilclorometano, se proceda antes de añadir el 3º componente a un lavado del precipitado originado con el líquido auxiliar de hidrocarburo empleado para la reacción. Los catalizadores así preparados se añaden entonces de la manera conocida, sea en fases o sea continuamente al reactor de polimerización. Como queda ya indicado más arriba tienen los nuevos catalizadores sus ventajas muy especiales en las polimerizaciones realizadas en marcha continua, pero los mismos pueden ser empleados con resultados igual de buenos también en polimerizaciones discontinuas. En este método operatorio hay que hacer resaltar como ventaja especial, el que pueden producirse polímeros de baja molecularidad sin formación de películas en el recipiente de reacción.

242385



110

de hidrocarburo. Antes de la aplicación en el recipiente de polimerización se removía 10 cm³. de la suspensión catalítica arriba descrita con 10 cm³. de la solución de monocloruro dietil aluminico en un dispositivo agitador durante cuatro horas a temperatura ambiente en la atmósfera de nitrógeno. En intervalos de 4 horas se añadía cada vez 20 cm³. del catalizador así preparado.

115

La polimerización se realizaba a una temperatura de 70° - aprox. importando la cantidad de etileno admitido en término medio y repartido sobre la duración total de la reacción 40 l/h.- El producto de reacción evacuado del recipiente de reacción en intervalos de cuatro horas aprox. era filtrado, siendo retornado el filtrado al recipiente de reacción. El residuo del filtrado era liberado por tratamiento con vapor de agua y lejía de sosa cáustica diluida del disolvente y de una parte de los restos del catalizador. Una vez secado - resultaba un polvo blanco con un contenido de ceniza de menos de 0,04% en peso cuyo peso molecular determinado viscosimétricamente variaba en el transcurso de 2 meses entre 60.000 y 100.000. No se percibía -

120

125

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de:

130

1.- Procedimiento para la polimerización de olefinas, especialmente de etileno a presiones de menos de 100 atmósferas aprox. y a temperaturas hasta 100° aprox., caracterizado por emplearse catalizadores que son producidos de combinaciones titánicas y combinaciones metalorgánicas del aluminio y trifenilclorometano.

135

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS".

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

MADRID, 11 Junio de 1.958.

Recibo de la Tesorería
A. J. M. J.