

PATENTE DE INVENCION  
=====

I.C.I. Case N° P. 16044

287569

30 ABR 1952



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento de polimerización de etileno "

-----

*Solicitante:*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en Imperial  
Chemical House, Millbank, Londres,  
Inglaterra.

-----

Este invento se refiere a la polimeri-  
zación de etileno.

La polimerización del etileno a presio-  
nes elevadas, generalmente superiores a 500 atmósfe-  
ras, por medio de catalizadores de radicales libres,

5.

287569

-2-



- es un procedimiento bien probado y recientemente se han descubierto catalizadores que polimerizan el etileno a la presión atmosférica. El politeno obtenido a estas presiones inferiores, tiene una densidad más
5. elevada que la del politeno preparado con los procedimientos anteriores a presión elevada. La Memoria de la Solicitud de Patente Británica N<sup>o</sup> 799.392 describe catalizadores obtenidos mezclando aluminio-trialkilos, especialmente aquellos en los que los grupos alkilo contienen de 2 a 12 átomos de carbono, con compuestos de los Grupos IV - VI de la Tabla Periódica; estos catalizadores son adecuados para utilizarse a la presión atmosférica, pero se comprueba que la acción de los catalizadores permanece prácticamente igual al aumentar la presión, a cualquier grado técnicamente posible. Sin embargo, estos catalizadores forman generalmente precipitados insolubles, difíciles de dispersar en un reactor a presión elevada, y no se ha encontrado la posibilidad de utilizarlos en procedimientos
10. continuos a altas presiones, por ser difícil el manejo de suspensiones de sólidos en líquidos, a presiones elevadas; los tubos se atascan, y el mecanismo de inyección puede deteriorarse por la abrasión.
- 15.
- 20.

Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento conveniente para la polimerización de etileno a presiones elevadas, al estado de politeno de alta densidad. O sea, a politeno de una densidad específica superior a 0,935 a 20°C.

25.

De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno

30.

287569

-3-

30 ABR.



leno, que comprende el poner en contacto el etileno, a una presión superior a 450 atmósferas, con un catalizador que contenga el producto de reacción de aluminio-trimetilo con tetracloruro de titanio.

5. Constituye una característica especial de este invento, el realizar la polimerización de modo continuo. La ventaja de la combinación catalizadora que se emplea, es que la reacción del aluminio-trimetilo con el tetracloruro de titanio, no produce inmediatamente un precipitado, y puede por tanto inyectarse en un reactor, en forma flúida. Además, cuando se inyecta en el reactor, se dispersa más fácilmente en toda la masa de reacción.

10. La preparación del catalizador se realiza mezclando los dos componentes antes de la inyección en el reactor de polimerización del etileno, en presencia o en ausencia de un hidrocarburo diluyente. Si los componentes se mezclan demasiado pronto antes de la inyección, puede empezar a formarse un precipitado antes de llegar el momento de inyectar el catalizador, con el inconveniente antes indicado. El catalizador se mezcla adecuadamente suministrando los componentes, o soluciones de los mismos, separadamente a una prensa de husillo u otra bomba en la que se mezclan y desde la cual se inyectan al interior del reactor de polimerización. Con preferencia, el catalizador se introduce en el reactor antes de transcurrir un minuto desde el momento de la mezcla. La inyección de una mezcla catalizadora que no contenga hidrocarburo diluyente, requiere un control más cuidadoso que
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

287569

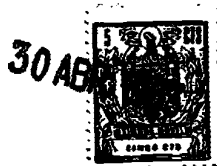
- 4 -



- cuando se halla presente un diluyente, a causa de la mayor concentración del catalizador, pero tiene la ventaja de que el politeno obtenido no está impurificado por el hidrocarburo de punto de ebullición más bajo, y se evita el posible inconveniente en tratamientos ulteriores. El catalizador se descompone por el oxígeno y el agua, de tal modo que es necesario prepararlo en ausencia de aire y de humedad, o en presencia de proporciones limitadas de los mismos.
- 5.
10. La polimerización puede llevarse a cabo por cualquiera de los procedimientos conocidos para limerizar etileno a presión elevada. Puede aplicarse en forma de reacción masiva en un recipiente resistente a la presión pero, como se indicó ya, la ventaja especial del catalizador utilizado es el poderse introducir convenientemente en reacciones continuas del tipo normalmente utilizado en la fabricación comercial del politeno. Estas reacciones continuas pueden realizarse en un autoclave con agitación, o en un reactor tubular de longitud relativamente grande con respecto a la sección transversal; en cualquiera de los casos el catalizador se introduce en uno o en varios puntos.
- 15.
- 20.
25. La mezcla de reacción, que contiene polímero y etileno no-convertido, se hace pasar desde el reactor, a través de una válvula correctora de presión, a un separador, en el que el etileno se separa del polímero y puede hacerse retornar al gas de alimentación. El polímero puede trasladarse a un dispositivo de extrusión, para convertirlo en gránulos u otra
- 30.

287569

-5-



forma deseada.

- Las características de peso molecular, densidad, fluencia y otras propiedades del producto, dependen en alto grado de las condiciones de reacción, temperatura y presión, y de la presencia o ausencia de agentes modificadores, por ejemplo comonomeros y agentes de transferencia de cadenas. Corrientemente, las condiciones de polimerización, temperatura y presión, se eligen para obtener un producto deseado, y la proporción de catalizador con respecto al etileno introducido en la reacción, se regula para mantener la temperatura o límites de la misma deseados, en la reacción exotérmica, llevándose a cabo la transmisión de calor, en alto grado, por el gas frío entrante en el autoclave reactor, o, en el reactor tubular, por eliminación de aquél a través de las paredes. La temperatura de la reacción, con preferencia, no se deja que exceda de 100°C; las temperaturas de reacción de 30° a 80°C, son las preferidas por razones económicas; la reacción es algo lenta a temperaturas inferiores a 30°C, y la eficiencia del catalizador se pierde a temperaturas superiores a 80°C. Cuando la reacción se realiza en un autoclave con agitación, el etileno suministrado al reactor puede refrigerarse, si es necesario, para proporcionar un enfriamiento adecuado.

- A causa de la temperatura relativamente baja utilizada en el procedimiento de este invento, el polímero producido tiende a tener un peso molecular indeseablemente elevado y, por tanto, un índice de fluencia bajo y unas malas condiciones para la aplicación.

287569

-6-



Este inconveniente puede evitarse realizando la reacción de polimerización en presencia de un agente de transferencia de cadenas, para reducir el peso molecular del polímero obtenido; el hidrógeno es un agente de transferencia de cadenas adecuado para utilizarse en las condiciones preferidas de reacción.

- 5.
- La separación de los residuos de catalizador del polieteno obtenido, puede llevarse a cabo, si se desea, lavando el polímero con un reactivo adecuado, formador de complejos, tal como un alcohol, cetona o diketona, o una mezcla de estos. Los residuos metálicos reaccionan con el reactivo para formar complejos, que pueden arrastrarse por lavado con cualquier diluyente en que sean solubles, por ejemplo uno o más hidrocarburos del agente formador de complejos. Constituye desde luego una característica especial de este invento, el que la conversión obtenida (o sea las moles de etileno polimerizadas por mol de catalizador), en condiciones adecuadas, es tan elevada que no es necesario separar residuos de catalizador durante muchas aplicaciones del producto.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las ventajas proporcionadas por este invento, además de las ya citadas, comprenden el que el fabricante de polieteno a presión elevada, pueda ampliar en alto grado la lista de sus productos sin necesidad de introducir instalaciones y equipos especializados para preparar el producto de densidad superior. Esto constituye una ventaja importante, ya que los productos de densidad inferior obtenidos por los procedimientos convencionales a presión elevada, son toda-
- 25.
- 30.

287569 -7-

30 ABR



vía preferidos por muchos usuarios, y la adaptabilidad en la preparación, para atender la demanda de los polímeros de ambas clases y de suministrar además los polímeros de densidad superior recientemente introducidos, es muy conveniente.

5.

En ejemplos siguientes, que aclaran este invento, sin limitarlo en modo alguno, se describe el empleo del catalizador inyectado en una reacción por partidas. Se comprenderá que el catalizador puede inyectarse con la misma facilidad en un procedimiento continuo de polimerización, aplicado de modo conocido en la técnica.

10.

EJEMPLO 1 -

Se cargó un autoclave de 300 cc de capacidad, provisto de agitador y del tipo de presión elevada, con etileno seco, libre de oxígeno, a una presión de 450 atmósferas y se calentó a 30°C. Cuando se hubieron obtenido las condiciones deseadas de presión y temperatura, se mezclaron soluciones de aluminio-trimetilo (0,1 milimol/cc) y de tetracloruro de titanio (0,1 milimol/cc) en n-heptano, en volúmenes iguales, en el punto de entrada a una prensa de husillo, desde la cual la mezcla se inyectó a continuación en el autoclave. Durante un período de 69 minutos, se inyectaron 32 cc de esta mezcla; durante este tiempo la presión se conservó a 450 - 600 atmósferas, y la temperatura entre 30° y 65°C. Después de enfriarse el autoclave y de soltar la presión, se retiraron 79 g de polímeros sólido, que tenía una densidad de 0,940 a 20°C.

15.

20.

25.

30.

287569

-8-



EJEMPLO 2 -

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando soluciones de aluminio-trimetilo (0,15 milimol/cc) y de tetracloruro de titanio (0,018 milimol/cc) en éter de petróleo. Durante un período de 3 horas se inyectaron en el autoclave 18 cc de esta mezcla. La presión se conservó a 890-1.200 atmósferas y la temperatura a 162-322°C. Se obtuvieron 45 g de polímero sólido (densidad 0,960 a 202°C).

10. EJEMPLO 3 -

15. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando soluciones de aluminio-trimetilo (0,15 milimol/cc) y de tetracloruro de titanio (0,026 milimol/cc) en éter de petróleo. Durante un período de 34 minutos, se inyectaron en el autoclave 12,5 cc de esta mezcla. La presión se conservó a 950-1.000 atmósferas, y la temperatura a 682-792°C. Se obtuvieron 15 g de polímero sólido (densidad 0,962 a 202°C).

EJEMPLO 4 -

20. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando soluciones de aluminio-trimetilo (0,14 milimol/cc) y de tetracloruro de titanio (0,016 milimol/cc) en una fracción de petróleo de punto de ebullición elevado. Durante un período de 36 minutos, se inyectaron en el autoclave 24 cc de esta mezcla. La presión se conservó a 1.750-2.150 atmósferas, y la temperatura a 30-1102°C. Se obtuvieron 42 g de polímero sólido (densidad 0,960 a 202°C).

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza

287569

-9-



- 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 Inglaterra con fecha 2 de mayo de 1.962, número 16855/62 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: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 15. 1<sup>a</sup> - Procedimiento de polimerización de etileno, caracterizado por comprender el poner en contacto el etileno, a una presión superior a 450 atmósferas, con un catalizador que contenga el producto de reacción de aluminio-trimetilo con tetracloruro de titanio.
10. 20. 2<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el aluminio-trimetilo y el tetracloruro de titanio, se mezclan antes de introducirse en el reactor de polimerización.
15. 25. 3<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el catalizador se introduce en el reactor de polimerización antes de transcurrir un minuto desde el momento de la mezcla.
30. 4<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado

287569 -10-

30 ABR 1963



porque el catalizador se introduce en el reactor de polimerización, junto con un hidrocarburo diluyente.

5. 5ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por aplicarse en forma de procedimiento continuo.

6ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el etileno se polimeriza a una temperatura no superior a 100°.

10. 7ª - Procedimiento, según reivindicación 6ª, caracterizado porque el etileno se polimeriza a una temperatura de 30 a 80°C.

15. 8ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el etileno se polimeriza en presencia de un agente de transferencia de cadenas.

9ª - Procedimiento de polimerización de etileno, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 ABR 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET