

25 AGO. 1963



288243

288243

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 22 de Mayo de 1963, con el número 288.243

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en  
33, Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS"

El presente invento se refiere a un procedimiento  
de polimerización y de copolimerización de las olefinas  
en presencia de catalizadores perfeccionados.

5 Puede aplicarse de una manera general a todos los  
procedimientos de polimerización de las olefinas a baja  
presión y es particularmente apropiado para la polimeriza  
ción de las olefinas inferiores, que comprenden de 2 a 4  
átomos de carbono, bajo presiones inferiores a 200 atmós-  
feras.

10

Como catalizadores que convienen para la polimeri

288243



zación de las olefinas a baja presión, se conocen los catalizadores a base de un compuesto oxigenado del cromo por lo menos parcialmente en estado hexavalente, depositado sobre un soporte silico-aluminoso, los catalizadores a base de un óxido reducido de los grupos V y VI de la tabla periódica de los elementos, depositado sobre alúmina, los catalizadores constituidos por tetracloruro de titanio, cloruro de aluminio y polvo de aluminio, los catalizadores que resultan de la combinación de un compuesto de un metal de los grupos IVA, VA y VIA de la tabla periódica de los elementos, con un compuesto órgano-alumínico.

Sin embargo, el invento se aplica más particularmente a la polimerización y a la copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador ternario constituido:

a) Por un metal, un hidruro o un compuesto órgano-metálico de metales de los grupos IV, V y VI de la tabla periódica de los elementos

b) Por un compuesto mineral de un metal polivalente que presenta por lo menos tres valencias

c) Por un halogenuro de un elemento de los grupos III<sup>a</sup> o IV<sup>a</sup> (patente belga 547.618).

Este catalizador ternario permite la obtención de polímeros de olefinas de alto peso molecular, en buenas condiciones y con una productividad muy buena.

El presente invento proporciona un procedimiento perfeccionado para la polimerización de las olefinas a baja presión y presenta la ventaja de aumentar la actividad del catalizador, de reducir el peso molecular de los polímeros, de restringir la distribución de los pesos mo-

288243

15



leculares, de disminuir la proporción de polímeros bajos y de suprimir el encostramiento de los reactores de polimerización.

5 Según el invento, se efectúa la polimerización de las olefinas por uno de los métodos definidos más arriba y llamados "a baja presión" y se opera en presencia de pequeñas cantidades de un anhídrido de un ácido carboxílico.

10 Todos los anhídridos de ácidos carboxílicos han dado resultados positivos, especialmente los anhídridos de los ácidos alifáticos monocarboxílicos, por ejemplo el anhídrido acético.

15 Los anhídridos de los ácidos aromáticos y en particular el anhídrido benzoico han mostrado propiedades superiores a las de los anhídridos alifáticos para la realización de los objetos del invento.

20 Los anhídridos cíclicos de los diácidos carboxílicos se han mostrado muy eficaces y entre estos compuestos, el anhídrido ftálico y sus derivados de sustitución han mostrado propiedades excepcionales.

25 Pequeñas cantidades de anhídrido presentes en el medio de polimerización son suficientes para obtener los efectos deseados. En la práctica, se efectúa la polimerización en presencia de 0,01 a 1 mol. gr de anhídrido por at. gr de metal de transición utilizado en el sistema catalítico.

30 El anhídrido necesario para mejorar las condiciones de polimerización puede ser añadido, o bien al catalizador, antes de su introducción en el reactor de polimerización, e incluso en el curso de su preparación, o bien

288243



al diluyente de polimerización, o bien todavía por cualquier otro medio que asegure su presencia en el medio de polimerización.

5 Los efectos favorables de la adición de anhídrido son múltiples. Se ha comprobado en particular un aumento de la actividad del catalizador, que pasa por un máximo, que corresponde a una actividad por lo menos 2,5 veces superior a la del catalizador no tratado, para una adición de anhídrido del orden de 0,5 mol gr de anhídrido por at. gr de metal de transición. La actividad del catalizador disminuye luego rápidamente cuando se añade más anhídrido. Generalmente se utilizará una proporción molecular anhídrido/metal de transición que no excederá de 1.

15 El peso molecular del polímero obtenido se reduce gradualmente por la adición de cantidades crecientes de anhídrido y puede ser llevado así a menos de los 2/3 del peso molecular de los productos obtenidos en ausencia de este aditivo.

20 En cuanto al contenido en polímeros bajos y particularmente en polímeros bajos solubles en el diluyente de polimerización, puede ser llevado a aproximadamente 10 % del valor habitual.

25 Los efectos favorables de la adición de anhídrido se traducen todavía por la aproximación de la distribución de los pesos moleculares de polímeros obtenidos.

30 Finalmente, operando conforme al procedimiento que constituye el objeto del invento, se elimina prácticamente el encostramiento de las paredes de los reactores de polimerización por una película de polímero, lo que asegura en estos reactores el mantenimiento de un coeficiente de

288243



transferencia de calor elevado.

Se pueden utilizar por tal motivo reactores de acero ordinario o de acero inoxidable en lugar de reactores esmaltados mucho más onerosos y se pueda efectuar la polimerización de modo continuo sin tener que proceder a paradas frecuentes de las instalaciones para la limpieza de los reactores, de donde resulta una disminución notable de los gastos de entretenimiento.

Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos, permiten ilustrar mejor el objeto del invento.

#### Ejemplos

A título de prueba de referencia, se efectúa la polimerización del etileno en presencia de un catalizador ternario de composición  $TiCl_4-Sn(C_4H_9)_4-AlCl_3$ .

En un autoclave, se diluye a un l por hexano seco una suspensión de catalizador preparada calentando a 250 C. durante 52 minutos 150 mgr de  $TiCl_4$ , 555 mgr de  $Sn(C_4H_9)_4$  y 200 mgr de  $AlCl_3$ .

El autoclave se calienta a 80°C y se introduce el etileno bajo presión de 10 atm. con un caudal de aproximadamente 120 gr/hora. Después de dos horas de polimerización, se detiene la reacción.

El polietileno obtenido es lavado, secado y examinado. Su peso molecular medio viscosimétrico es de 51.000 y su viscosidad en estado fundido a 250°C, de 5.400 poises. La fracción de polímero soluble en el hexano llega a 5,1 gr/kgr de hexano, o sea 23 gr/kgr de polietileno precipitado.

Durante el período de la polimerización, la acti-

288243



vidad media del catalizador era de 0,502 gr de polietileno por hora, por mgr de titanio activado y por atm. de etileno. La actividad relativa del catalizador ha sido fijada arbitrariamente en 100.

5            La diferencia de temperatura entre el medio de reacción y el agua de refrigeración ( $\Delta t$ ) fue de 5°C durante esta operación.

10           Se ha reproducido luego esta prueba de polimerización en condiciones idénticas, añadiendo al medio de polimerización cantidades variables de anhídrido ftálico y otros anhídridos. Los resultados figuran en la tabla siguiente:

288243

No de prueba	Naturaleza de la edición	Cantidad añadida mgr/L hexano	Proporción anhidrido en total	Actividad específica polistireno /h.stm. mgr. ti activado	Actividad relativa %	$\Delta t$ max. sc.	Peso molecular viscosimétrico	Viscosidad en fundido a 250°C poises	Residuos secos del gr/kg hexano	Residuos secos del gr/kg de polistireno precipitado	Enganches a las partes desgr. polistireno /kg polistireno total
1	Nada	-	-	0,502	100 (ref)	aprox. 5	51 000	5400	5,1	23	25
2	Anhidrido ftálico	26,2	0,175	0,551	130	3,2	41 000	5100	3,2	12	nada
3	anhídrido ftálico	57,5	0,180	1,025	204	2,5	37 000	5200	1,45	4,6	nada
4	"	144	0,955	0,122	24,3	0,8	37 000	3700	2,29	20,8	nada
5	anhídrido acético	20	0,203	0,638	127	2,0	39 000	4100	4,42	18	nada
6	anhídrido maleico	20	0,210	0,768	153	2,2	42 000	4200	3,5	13,1	nada
7	anhídrido benzóico	40	0,183	0,863	172	1,9	38 000	4000	2,1	7,9	nada

Observación: La disminución relativa de viscosidad en este de fundido es en general menos marcada que la disminución de peso molecular, lo que es índice de una aproximación de la distribución de los PM

288243 -5



Se puede deducir de los datos experimentales que, si la adición de 0,02 mol. gr de anhídrido por at. gr de titanio produce ya un efecto sensible, cantidades más importantes del orden de 0,1 a 0,5 mol gr son necesarias para alcanzar una actividad máxima del sistema catalítico. Para tales adiciones de anhídrido, se observa generalmente una reducción sensible del peso molecular de polietileno, de 50.000 a 40.000 en los casos particulares estudiados, una disminución muy importante de la fracción de polímeros bajos solubles en el hexano, una mejora de los cambios térmicos entre el reactor y su agente refrigerante, que se traduce en una caída de la diferencia de temperatura ( $\Delta t$ ) entre estos dos medios, la supresión total del encostramiento del reactor.

Estos últimos efectos favorables se hacen sentir todavía cuando se añaden cantidades más importantes de anhídrido. En la práctica, no se rebasará sin embargo un valor de la proporción molecular anhídrido/metal de transición, igual a la unidad, por que una vez que esta proporción llega a 0,5, se comprueba una disminución de actividad del catalizador.

Se comprueba todavía que si todos los anhídridos ejercen un efecto favorable, los anhídridos aromáticos se muestran muy particularmente eficaces.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 11 de Julio de 1962, bajo el número 495.256, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

ES AG



N O T A

288243

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la polimerización de olefinas por un método denominado "a baja presión", que comprende el empleo de catalizadores a base de compuestos de metales de transición, y en particular en presencia de un catalizador constituido por: (a) un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos IV, V y VI de la Tabla periódica de los elementos; (b) un compuesto mineral de un metal polivalente que presenta al menos tres valencias; y (c) un halogenuro de un elemento de los grupos III a V; caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de pequeñas cantidades de un anhídrido de un ácido carboxílico.

2.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de que el anhídrido de un ácido carboxílico es un anhídrido de un ácido carboxílico aromático.

3.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de que el anhídrido de un ácido carboxílico es un anhídrido cíclico derivado de un ácido dicarboxílico.

4.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de que el anhídrido de un ácido carboxílico es el anhídrido ftálico, o uno de sus derivados de sustitución.

5.- El procedimiento del punto 1, caracterizado

288243

15



Por el hecho de que el anhídrido de un ácido carboxílico es añadido a razón de 0,01 a 1, y de preferencia 0,1 a 0,5, moléculas gramo por átomo gramo de metal de transición.

5

6.- Procedimiento para la polimerización de olefinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid

5 AGO. 1968