



C. 1967

337708

337708

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE POLIETILENO DE ELEVADO PESO MOLECULAR".

-----  
Memoria descriptiva

Es sabido que las  $\alpha$ -olefinas pueden ser polimerizadas a presiones pequeñas y temperaturas bajas, utilizando catalizadores mixtos del tipo Ziegler. En general se emplean catalizadores obtenidos mediante la mezcla de compuestos de los elementos de los subgrupos IV - VI del sistema periódico con compuestos organometálicos de los elementos de los grupos I - III de dicho sistema. La mezcla de los componentes del catalizador y la polimerización se llevan a cabo normalmente en un medio dispersante inerte. Ahora bien, se puede también polimerizar en la fase gaseosa sin necesidad de medio dispersante. La sustancia catalizadora se obtiene frecuentemente en forma sólida. Han sido recomendadas diversas medidas para mejorar las propiedades catalíticas de los catalizadores. Así, por ejemplo, pueden ser

5

10



337708

sometidos al envejecimiento a temperaturas elevadas, ser lavados con disolventes inertes y activados mediante la adición de compuestos organometálicos recientes.

15 La polimerización de las olefinas puede realizarse por cargas o de manera continua. En el método continuo se incorporan los componentes del catalizador y, eventualmente, el medio dispersante, por separado o mezclados entre sí, de manera continua en la zona de la reacción, movida en forma turbulenta. Al mismo tiempo se agrega etileno. Los componentes  
20 del catalizador entran así en contacto con el monómero a las temperaturas elevadas y, eventualmente, bajo las presiones elevadas que son necesarias para una velocidad alta de polimerización.

La purificación de los polimerizados obtenidos con catalizadores Ziegler es costosa, ya que es preciso eliminar ampliamente los componentes del catalizador o sus productos de descomposición, así como el medio dispersante.  
25 Ahora bien, si se consigue con cantidades muy pequeñas de catalizador una velocidad de polimerización suficientemente elevada para un aprovechamiento técnico, entonces se puede prescindir de la eliminación del catalizador totalmente, o bien al menos parcialmente.

30 Se ha podido comprobar que prácticamente no puede ser llevada a cabo la polimerización en las condiciones de trabajo conocidas ya mencionadas para la polimerización continua, si se emplean para ello cantidades muy pequeñas de catalizadores consistentes en compuestos del titanio trivalente, tales como el tricloruro de titanio o el alcoxicloruro de titanio, por un lado, y un  
35 trialcohilo de aluminio o un alcoholhidruro de aluminio, por otro lado (véase el ejemplo comparativo 1b). El etileno no se polimerizó ni en el medio dispersante, ni tampoco en la fase gaseosa, o bien tan sólo de manera extraordinariamente lenta.

El objeto del invento es un procedimiento para la polimerización  
40 continua de etileno y mezclas de etileno con hasta 10% en peso de propileno o buteno-1 en un medio dispersante inerte o en la fase gaseosa, con un sistema catalizador consistente en primer lugar en un compuesto clorado del titanio trivalente, tales como  $TiCl_3$  o alcoxicloruro de titanio, obtenido mediante reducción del tetracloruro de titanio o del cloroalcoxititanato de la fórmula  $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$  con  $n = 1$  a 4, en la que R re-  
45



C. 1967

337708

50 presenta un grupo alcohol o arilo con 1 - 6 átomos de C, con ayuda de sesquicloruro de alcoholaluminio y/o monocloruro de dialcoholaluminio en un medio dispersante inerte a temperaturas de -20° a +30°C., preferentemente a 0° C., a continuación envejecimiento a 60° a 150°C., preferentemente a 80 a 110° C., así como, eventualmente, lavado con un medio dispersante inerte, y en segundo lugar en un trialcoholo de aluminio y/o un hidru-  
ro de dialcoholaluminio, con una concentración de catalizador de 0,005 a 0,05 milimoles del compuesto de titanio y 0,01 a 10 milimoles del compuesto de aluminio por cada litro del medio dispersante en una polimerización en  
55 suspensión, o por cada 0,5 l de volumen del reactor en una polimerización en la fase gaseosa, haciéndose reaccionar el compuesto clorado de titanio trivalente en presencia del trialcoholo de aluminio y/o del hidruro de dialcoholaluminio a temperaturas de -30° a +50°C., preferentemente de 0° a 25°C., y en un medio dispersante inerte, de manera continua o discontinua  
60 con 0,1 a 10 g de etileno por cada milimol del compuesto de titanio, después de lo cual se emplea la mezcla de catalizador y polimerizado producida para una polimerización continua de etileno o de mezclas de etileno con hasta 10% en peso de propileno o buteno-1, polimerización que se lleva a cabo bajo 1 a 10 atmósferas manométricas y a 60° a 120°C.

65 Como medio dispersante inerte para la obtención del conocido compuesto trivalente de titanio, como medio de lavado para éste y, eventualmente, como medio dispersante para la polimerización, son apropiados los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos corrientes, tales como pentano, hexano, heptano, 2,2,4-trimetilpentano, ciclohexano, metilciclohexano, benzol, toluol, así como éter de petróleo, fracciones purificadas  
70 de bencina o de gas-oil con una gama de ebullición de 80° a 210°C. La fabricación del catalizador y la polimerización se llevan a cabo bajo una exclusión cuidadosa de aire y humedad. El compuesto del titanio trivalente se obtiene mediante reducción de un compuesto de la fórmula  
75  $Ti (OR)_{4-n} Cl_n$  con  $n = 1$  a 4, en la que R representa un grupo alcohol o arilo con 1 a 6 átomos de carbono, utilizándose para ello, de la manera conocida, sesquicloruro de alcoholaluminio y/o cloruro de dialcoholaluminio en un medio dispersante inerte, a -20 a +20°C., preferentemente a 0°C. A continuación se deja envejecer a 60° a 150°C., preferentemente a 80° a



C, 1967

337708

80 110°C., y se lava eventualmente con un disolvente inerte. Los alcoholes de  
aluminio empleados en la polimerización poseen la fórmula  $AlR_3$  y/o  $AlHR_2$ ,  
en la que R representa un radical hidrocarburo ramificado o sin ramifi-  
car, saturado o sin saturar, con 1 a 10 átomos de carbono. En el trata-  
85 miento previo del catalizador con etileno a bajas temperaturas, se puede  
emplear la cantidad total, pero preferiblemente tan solo parte del com-  
puesto de alcoholo de aluminio, preferentemente 2 - 10 milimoles de dicho  
compuesto por cada milimol del compuesto de titanio. La cantidad adicional  
de compuesto de alcoholo de aluminio precisa entonces en la polimeriza-  
ción principal para conseguir una concentración de alcoholo de aluminio,  
90 de 0,01 a 10 milimoles por cada litro de agente dispersante o por cada  
0,5 l. de volumen del reactor, se incorpora, si se quiere, directamente en  
la zona de la polimerización principal.

El tratamiento previo conforme al invento del compuesto clorado de  
titanio trivalente con etileno, que a continuación será denominado poli-  
95 merización previa, puede ser llevado a cabo por cargas o también de mane-  
ra continua. En el primer caso se monta delante de la zona de polimeriza-  
ción propiamente dicha, que será designada como zona de polimerización  
principal, un reactor que se carga con un medio dispersante inerte, con  
el alcoholo de aluminio y con el compuesto del titanio trivalente, poli-  
100 merizándose en él, conforme al invento, 0,1 a 10 g de etileno por cada  
milimol del compuesto de titanio, convenientemente agitando y, eventual-  
mente, bajo refrigeración, de modo que la temperatura en el reactor no  
suba hasta más de  $-30^{\circ}$  a  $50^{\circ}C.$ , a 0 a 10 atmósferas manométricas. El poli-  
105 merizado previo así obtenido, puede ser almacenado bajo una atmósfera de  
gas inerte, tal como nitrógeno, o de un gas noble, siendo introducido se-  
gún las necesidades como catalizador en la zona de polimerización principal.

La polimerización previa continua conforme al invento, se lleva a  
cabo en una zona de reacción montada delante de la zona de polimerización  
principal, con caída de temperatura. En la entrada fría de esta zona se  
mezclan el medio dispersante inerte y los componentes del catalizador con  
110 etileno, y esta mezcla, en la que da comienzo la polimerización previa  
de manera lenta y con desarrollo de calor, es conducida poco a poco a la  
zona de polimerización principal. En esta forma de trabajo se pasa direc-  
tamente de la polimerización previa a la polimerización principal, que



DIC. 1967

337708

115 discurre a una temperatura más alta. El tiempo de permanencia en la zona de polimerización previa se calcula de tal modo, que por lo menos sean hechos reaccionar 0,1 g de etileno por cada milimol del compuesto de titanio, a temperaturas inferiores a 50°C., preferentemente a una temperatura de 20°C.

120 Si la polimerización principal se lleva a cabo en la fase gaseosa, entonces es conveniente eliminar previamente el medio dispersante en que tuvo lugar la polimerización previa.

125 Por lo general, no obstante, es preferible la polimerización previa por cargas y a bajas temperaturas (-30° a +50°C), ya que en esta forma de procedimiento se puede evitar total o ampliamente el peligro de una deposición del polimerizado o de la formación de una película en las paredes del recipiente.

130 Ha resultado sorprendente e imprevisible para el especialista, el que la polimerización previa a bajas temperaturas conforme al invento haga posible la consecución en la polimerización principal continua, con cantidades muy pequeñas de catalizador, de rendimientos extraordinariamente elevados por espacio y tiempo (tabla del ejemplo 2°) de polietilenos de elevado peso molecular o de copolimerizados a base de etileno con buteno-1 o propileno. Por consiguiente, se puede prescindir de la costosa eliminación del catalizador.

135

Ejemplo 1

a) Polimerización previa:

140 En un autoclave de vidrio calibrado de 2 l se saturan 1,7 l de hexano con etileno y se mezclan con 5,64 ml (40 milimoles) de trietilo de aluminio. Seguidamente se incorporan 10 ml de una suspensión 1 molar de tricloruro de titanio (10 milimoles) -obtenida a 0° C. mediante la reacción de  $TiCl_4$  con sesquicloruro de etilaluminio (Al:Ti = 2:1) en una fracción de gas-oil con un punto de ebullición de 180 a 210°C., seguidamente envejecimiento a 100°C y lavado con hexano- y se introduce etileno, agitando y enfriando durante cinco minutos, en una cantidad tal, que en el reactor reine una presión de etileno de 2 atmósferas manométricas. Con ello se obtienen aproximadamente 90 g de polimerizado. Se interrumpe entonces la alimentación de etileno, y la suspensión se pone bajo una atmósfera de nitrógeno. Esta cantidad de polimerizado previo es suficiente para

145



DIC. 1967

337708

150 la polimerización principal continúa durante 20 a 50 horas, que será des-  
crita a continuación.

b) Polimerización principal:

En una instalación destinada a la polimerización continua de olefi-  
nas, consistente en una caldera de 150 l con mecanismo agitador y provista  
155 de sendos tubos de entrada para el etileno y el medio dispersante, así co-  
mo de un tubo para la descarga continua del producto, se saturan 95 l de  
hexano, que contienen 2 milimoles de trietilo de aluminio por litro, a  
85° C. con etileno, hasta alcanzarse una presión de 7 atmósferas manométri-  
cas. A continuación se agrega, mediante bombeo a través del tubo de entra-  
160 da para el medio dispersante, una corriente de 14 l/hora de hexano, que  
contiene 2 milimoles de trietilo de aluminio por litro. Inmediatamente de-  
lante del reactor de la polimerización se agregan a esta corriente de he-  
xano 1 a 2 milimoles del polimerizado previo obtenido conforme a a), em-  
pleando para esta adición 1 a 5 minutos. Al cabo de pocos minutos aumenta  
165 la recepción de etileno en la caldera de 150 l a más de 5 kg/hora. Se in-  
terrumpe entonces la alimentación de hexano y de polimerizado previo, has-  
ta que en el reactor de la polimerización se ha ajustado la proporción de  
fases deseada de aproximadamente 350 g de polimerizado por cada litro de  
hexano, para lo cual se precisan 5 a 7 horas, según la alimentación de  
170 etileno. Seguidamente se comienza con la alimentación de hexano en una  
cantidad de 13 a 15 l/hora, y al mismo tiempo se extrae con ayuda de una  
bomba, a través del tubo de descarga, suspensión del polimerizado en una  
cantidad tal, que el volumen de la suspensión de polimerizado en la cal-  
dera permanezca constante, lo que se controla con un indicador del nivel  
175 de la caldera. Al mismo tiempo se agregan a la corriente de hexano y tri-  
etilo de aluminio, mediante bombeo e inmediatamente delante del reactor,  
0,2 a 0,5 milimoles, o sea 35 a 90 ml, de la suspensión de polimerizado  
previo (obtenido según "a"). La cantidad de polimerizado previo se elige de  
tal modo, que la presión de etileno en el reactor se mantenga constante entre  
180 6,5 y 7 atmósferas manométricas. En las condiciones descritas resulta un  
tiempo de permanencia medio de 6,5 horas, a una velocidad de polimerización  
de 5 a 6 kg de etileno por hora. Después de filtrar y secar, asciende el con-  
tenido de cenizas en el polimerizado a menos de 0,02% en peso. En el trata-



337708

185 miento térmico ulterior, en especial en la desintegración termomecánica del polimerizado para rebajar el peso molecular, no se observa ningún fenómeno de descoloramiento o de corrosión. La viscosidad específica  $\eta$ , spec/c (medida en una solución al 0,01 % de decalina a 135<sup>o</sup>) asciende a aproximadamente 30.

c) Ensayo de comparación:

190 La polimerización continua se lleva a cabo de la manera descrita en b), pero bombeando en la corriente de hexano directamente 0,2 a 0,5 milimoles de tricloruro de titanio, por hora, es decir, sin polimerización previa. Prácticamente no tiene lugar ninguna absorción del etileno. Incluso agregando una cantidad de tricloruro de titanio 5 a 10 veces mayor, no se  
195 inicia ninguna polimerización comparable.

Ejemplo 2

200 A través de una instalación de polimerización consistente en una caldera de 16 l con agitador y una caldera de 150 l con agitador montada detrás (instalación lo mismo que en 1b), se hace pasar una corriente de gas-oil purificado, con una gama de ebullición de 120 a 200<sup>o</sup>C., que contiene 2 milimoles de trietilo de aluminio por litro, a una velocidad de 14 l/hora. En la caldera de 16 l se mantiene un nivel de líquido correspondiente a 10 l, y en la caldera de 150 l un nivel correspondiente a 100 l.

205 En la caldera de 16 l se introduce el etileno preciso para la saturación del gas-oil a una temperatura de -20 a +80<sup>o</sup>C y bajo una presión de 6,5 a 7 atmósferas manométricas, agregándose mediante bombeo 0,3 milimoles de tricloruro de titanio (en suspensión) a la hora. En la caldera de 150 l, provista de agitador, se mantiene una temperatura interior de 80 a  
210 95<sup>o</sup> C., preferentemente de 85<sup>o</sup>, y se hace entrar etileno en la cantidad necesaria para mantener una presión de 6,5 a 7 atmósferas manométricas. Según sea la temperatura en la caldera de 16 l, son polimerizadas en la caldera de 150 l, en condiciones estacionarias, las cantidades siguientes de etileno:



337708

|     |  |     |     |     |     |     |     |
|-----|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 215 | Temperatura en °C en la caldera de 16 litros             | -20 | 0   | +20 | +40 | +65 | +80 |
| 220 | Kg. de polimerizado por hora en la caldera de 150 litros | 5.0 | 5.7 | 5.5 | 3.6 | 2.5 | 0.4 |

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 10 de Marzo de 1.966 bajo el número F 48 626 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

225

REIVINDICACIONES

=====

230

1). Un procedimiento para la obtención continua de polietileno de elevado peso molecular mediante polimerización de etileno o mezclas de etileno con hasta 10 % en peso de propileno o buteno-1 en un medio dispersante inerte o en la fase gaseosa, con un sistema de catalizador consistente en

235

a) un compuesto clorado del titanio trivalente, tal como  $TiCl_3$  o alcocloruro de titanio, obtenido mediante reducción de tetracloruro de titanio o cloroalcoxitanato de la fórmula  $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$  con  $n = 1$  a  $4$ , en la que R representa un grupo alcohol o arilo con 1 - 6 átomos de C con ayuda de sesquicloruro de alcoholaluminio y/o monocloruro de dialcoholaluminio en un medio dispersante inerte, a temperaturas de  $-20^\circ C.$  a  $+30^\circ C.$ , preferentemente a  $0^\circ C.$ , seguida de tratamiento a  $60^\circ C.$  a  $150^\circ C.$ , preferentemente a  $80^\circ C.$  a  $110^\circ C.$ , así como eventualmente, de lavado con un medio dispersante inerte, y

240

b) un trialcoholo de aluminio y/o un hidruro de dialcoholaluminio a una concentración del catalizador de 0,005 a 0,05 milimoles del compuesto de titanio y 0,01 a 10 milimoles del compuesto de aluminio por cada litro de medio dispersante en una polimerización en suspensión, o bien por cada 0,5 l de volumen del reactor en una

245



337708

- polimerización en la fase gaseosa,  
caracterizado porque el compuesto clorado de titanio trivalente se hace reaccionar en presencia del trialcohilo de aluminio y/o del hidruro de dialcoholaluminio, a temperaturas de  $-30^{\circ}$  a  $+50^{\circ}\text{C}$ . y en un medio dispersante inerte, con 0,1 a 10 g de etileno por 1 milimol del compuesto de titanio, empleándose la mezcla producida de catalizador y polimerizado para una polimerización continua a 1 a 10 atmósferas manométricas y  $60^{\circ}$  a  $120^{\circ}$  C. de etileno o de mezclas de etileno con hasta 10 % en peso de propileno o buteno-1.
- 250
- 255 2). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque la mezcla de catalizador y polimerizado se obtiene a temperaturas de  $0^{\circ}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ .
- 3). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque para la obtención de la mezcla de catalizador y polimerizado se emplean 2 - 10 milimoles de alcohol de aluminio por 1 milimol del compuesto de titanio.
- 260
- 4). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) - 3), caracterizado porque la obtención de la mezcla de catalizador y polimerizado se lleva a cabo de manera discontinua en un reactor montado delante de la zona de polimerización principal, adicionándose la mezcla de catalizador y polimerizado a la zona de polimerización principal conforme a las necesidades.
- 265
- 5). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) - 4), caracterizado porque la obtención de la mezcla de catalizador y polimerizado se lleva a cabo de manera continua en una zona de reacción antepuesta a la zona de polimerización principal y en la que reina una caída de temperatura, reaccionando por lo menos 0,1 g de etileno por 1 milimol del compuesto de titanio, a temperaturas de  $-30^{\circ}$  a  $+50^{\circ}\text{C}$ .
- 270
- 6). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5), caracterizado porque la reacción de al menos 0,1 g de etileno por 1 milimol del compuesto de titanio tiene lugar a temperaturas de  $0^{\circ}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ .
- 275
- 7). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE POLIETILENO DE ELEVADO



337708

PESO MOLECULAR".

Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 7 de Marzo de 1.967