

P - 39.145

P-7002-K

3574071

Memoria descriptiva



20

20 SEP. 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA **por 20 años**

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados

Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE POLI
MEROS SOLIDOS" (Clase Internacional COSf COSj)

Desde que Fawcett descubrió la posibilidad de polimerizar olefinas, han habido muchas importantes mejoras en polímeros de olefinas y en métodos para obtenerlos.

5 Un progreso fué la introducción por parte de Ziegler de un catalizador de metal de transición que producía polímeros sólidos de alto peso molecular a bajas presiones. Desde entonces han aparecido otros catalizadores de baja presión en cada uno de los cuales se encuentran ventajas y a veces desventajas con relación al sistema catalítico propuesto por Ziegler.

10

La aparición de los sistemas catalíticos de baja presión enfocó nueva atención sobre procedimientos para polimerizar olefinas. El procedimiento comercial más importante hasta la fecha es el procedimiento en suspensión en que se prepara un polímero en un disolvente bajo agitación constante en la presencia de un catalizador de baja presión. El defecto más inherente del procedimiento en suspensión es el disolvente que debe ser recuperado con algún costo de trabajo y a expensas de agotamiento de disolvente. Algo de disolvente puede quedar también en el polímero, afectando de esta manera a las propiedades físicas del producto. Las propiedades físicas de la suspensión complican también este defecto y la mayor parte de los reactores para suspensión son hechos funcionar con un alto contenido de disolvente para asegurar que se mantenga una masa susceptible de ser agitada.

15

20

25

Se debe apreciar por lo tanto que un sistema de reacción a baja presión libre de disolvente ofrecerá ventajas con relación al procedimiento en suspensión.

30
13-9-68

Se ha encontrado ahora que se pueden obtener

26



polímeros olefílicos en forma de partículas sólidas con
pequeño residuo catalítico no corrosivo, poniendo en con-
tacto continuamente una corriente gaseosa que contiene
una olefina polimerizable con un catalizador de polimeri-
5 zación en forma de polvo de cromato de sililo o de comple-
jo de poli(óxido de hidrocárcilaluminio) para dicha ole-
fina, en una zona de polimerización que comprende un le-
cho fluidificado de partículas poliméricas formadas y que
se están formando, con un caudal gaseoso másico suficiente
10 para mantener una completa fluidificación, retirando de
la zona de polimerización una pequeña porción del lecho
fluidificado en forma de partículas polimericas separadas
o individuales en suspensión con una porción de la corrien-
te gaseosa, y separando subsiguientemente las particulas
15 poliméricas individuales desde el movilizador gaseoso. La
porción de la corriente gaseosa que no entra en la reac-
ción de polimerización es retirada de la zona de reacción,
es enfriada para eliminar el calor de reacción, y es re-
circulada por debajo de la base del lecho fluidificado
20 para mantener la fluidificación completa del lecho y para
mantener al lecho a una temperatura por debajo de la tem-
peratura de sinterización de las partículas poliméricas.
Para mantener un trabajo en régimen esencialmente perma-
nente o constante, se alimentan gas de alimentación de
25 reposición y catalizador en forma de polvo al lecho
fluidificadorespectivamente a velocidades iguales a la
velocidad de formación de producto y de consumo de cata-
lizador. El catalizador de reposición es alimentado al
lecho fluidificado por encima de la base del lecho para
30 alcanzar una rápida distribución de catalizador por todo



el lecho.

Además de ser no corrosivo, el residuo de catalizador en las partículas poliméricas producidas de acuerdo con este invento es suficientemente pequeño para permitir que las partículas poliméricas se utilicen directamente sin tratamiento para eliminar catalizador.

Otra realización de este invento es la utilización de hidrógeno para controlar el índice de fusión y las características de flujo de masa fundida de los polímeros producidos en un reactor de lecho fluidificado.

Este invento, sus características y ventajas serán comprendidas con más claridad haciendo referencia a la siguiente descripción y a los dibujos anejos, que ilustran el funcionamiento esquemático de un reactor de lecho fluidificado utilizado en la práctica de este invento.

En el presente invento, es posible polimerizar las olefinas que contienen desde 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono, é incluso más preferiblemente las que contienen desde 2 a 4 átomos de carbono. Es esencial solamente que las olefinas sean gaseosas y se polimericen a una temperatura por debajo de la temperatura de sinterización del polímero resultante y formen partículas de resina en forma de partículas esencialmente secas, esencialmente libres de ceras y grasas de bajo peso molecular.

Las olefinas pueden ser homopolimerizadas o copolimerizadas. Los copolímeros incluyen la formación de polímero a partir de dos o más monómeros tales como copolímeros al azar así como la producción de polímeros es-

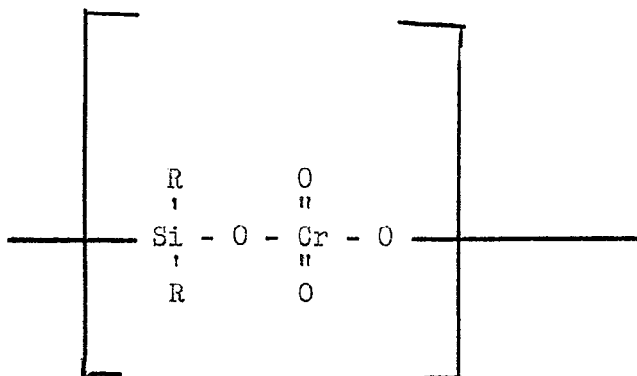


5 peciales. Por ejemplo, diferentes monómeros pueden ser
introducidos sucesivamente en un único lecho fluidificado
para formar copolímeros en bloque. Otro recurso consiste
en transferir resina desde un reactor que contiene un monó-
10 número a través de una válvula apropiada dentro de un
reactor que contiene otro monómero, con arrastre despreciable
de monómero desde un reactor a otro. Este último
recurso puede ser utilizado también eficazmente para formar
15 mezclas de polímeros. Ambas alternativas son particularmente
útiles para formar copolímeros en bloque y
mezclas de polímeros a partir de monómeros con diferentes
reactividades.

La polimerización puede llevarse a cabo en
15 la presencia de hidrógeno, que puede ser utilizado para
controlar eficazmente el índice de fusión del polímero
y para aumentar la reactividad de monómeros con baja
reactividad en la producción de copolímeros.

Los catalizadores utilizados en la práctica
20 de este invento son los catalizadores de cromato de sililo
descritos en la patente USA 3.324.101 de Baker y
Carrick y en la patente USA número 3.324.095 de Carrick,
Karapinka y Turbett y el complejo catalizador de poli
(óxido de hidrocarbiloaluminio) descritos en las patentes
25 USA números 3.231.550 y 3.242.069 de Manyik, Walker,
Wilson y Harley que son incorporadas aquí como referen-
cia.

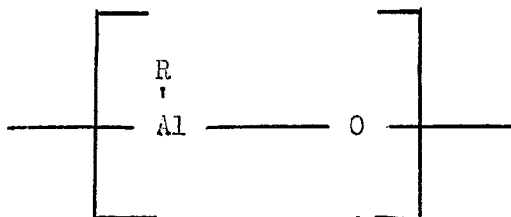
Los catalizadores de cromato de sililo
están caracterizados por la presencia en ellos de un
30 grupo de la fórmula:



5

en que R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono. Los catalizadores de cromato de sililo preferidos son los cromatos de bis triarilsililo, y más preferiblemente el cromato de bistrifenilsililo. El componente de poli(óxido de hidrocarbilaraluminio) del complejo catalizador consiste esencialmente en unidades que pueden ser representadas por la fórmula general:

15



20

en que R representa un radical alcohilo con desde aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono o un radical arilo. El componente preferido de poli(óxido de hidrocarbilaraluminio) es poli(óxido de isobutilaluminio).

25

Los catalizadores utilizados en la práctica de este invento están en la forma de partículas sólidas en forma de polvo libremente fluyentes, y son preferiblemente capaces de subdivisión. La subdivisión es la aptitud de las partículas del catalizador de romperse en la presencia de un polímero en crecimiento y de extenderse de esta manera a su vez para formar muchas partículas poliméricas con pequeño residuo a partir de una única partícula de catalizador. El catalizador puede estar soportado sobre un vehículo o no soportado, tal como par

30

13-9-68



ticulas trituradas o secadas por pulverización.

Los catalizadores soportados se preparan, por ejemplo, añadiendo un vehículo o soporte a una solución de catalizador y evaporando el disolvente del catalizador con nitrógeno anhidro para producir un catalizador soportado en la forma de un polvo seco libremente fluyente. Si el soporte es poroso, se debe dar cuidadosa consideración al tamaño del soporte. Cuando está incorporado en un soporte poroso, el catalizador forma lugares activos sobre la superficie y dentro de los poros del soporte. Aunque no se está ligado con una teoría, se cree que los polímeros comienzan a crecer en la superficie así como en los poros del catalizador. Cuando un polímero que ha crecido en los poros se hace suficientemente grande, rompe el soporte exponiendo de esta manera nuevos lugares catalíticos en los poros interiores del soporte. El catalizador soportado durante su tiempo de duración en el lecho puede subdividirse de esta manera muchas veces y aumenta de esta manera la producción de polímeros con pequeño residuo de catalizador eliminando de esta manera la necesidad de recuperar el catalizador desde las partículas poliméricas. Si el soporte es demasiado grande, puede resistirse a la rotura impidiendo de esta manera la subdivisión, lo cual daría como resultado pérdida de catalizador. Además, un soporte grande puede actuar como un colector o sumidero de calor, y puede provocar la formación de "lugares calientes". Se ha encontrado que soportes que tienen un tamaño de partículas del orden de 250 micras o menos, exhiben una aptitud para romperse eficazmente bajo la fuerza de un polímero en crecimiento.



Además de soportes porosos tales como sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de zirconio y similares, se pueden utilizar otros soportes tales como negro de humo, celulosa microcristalina, las resinas de intercambio de iones no sulfonadas y similares.

Para seleccionar el soporte de catalizador, se debe dar también consideración a la posibilidad de una reactividad competitiva del soporte con la olefina. Por ejemplo, la sílice tiende a competir con el catalizador cuando se polimeriza propileno como el único monómero, y tiende a provocar la formación de ceras de propileno de bajo peso molecular. Por lo tanto, su utilización deberá evitarse en la preparación de polipropileno. Sin embargo, no parece que afecta desfavorablemente al catalizador cuando se producen copolímeros de etileno y propileno.

Un soporte sirve también para extender el catalizador. Por ejemplo, catalizadores extendidos por la utilización de un soporte de sílice se ha encontrado que son activos con una proporción de cromo a sílice tan alta como 1.000.

Un catalizador no soportado se prepara, por ejemplo, secando por pulverización el catalizador o pulverizando los catalizadores directamente dentro de un lecho de partículas poliméricas y evaporando el disolvente del catalizador. Ambas técnicas producen catalizadores secos que son capaces de subdivisión. Cuando el catalizador es secado por pulverización, se debe tener cuidado de formar partículas con un tamaño suficiente para permanecer en el lecho fluidificado en lugar de moverse a la parte superior del lecho bajo el flujo gaseoso continuo



5 existente y escapar de esta manera del lecho antes de que comience la formación de un polímero sobre ellas. Los catalizadores depositados sobre resina presentan menos problema ya que las partículas poliméricas en forma de partículas se utilizan en el lecho fluidificado y actúan como el soporte inicial para el catalizador.

10 Un sistema de reacción en lecho fluidificado utilizado en la práctica de este invento está ilustrado en los dibujos con referencia a éstos, el reactor 10 consiste en una zona de reacción 12 y en una zona de reducción de velocidad 14.

15 La zona de reacción 12 comprende un lecho de partículas poliméricas en crecimiento, partículas poliméricas formadas y una pequeña cantidad de catalizador fluidificado por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en la forma de alimentación de reposición y gas de recirculación a través de la zona de reacción. Para mantener un lecho fluidificado viable, el flujo gaseoso másico a través del lecho es superior al flujo mínimo requerido para la fluidificación, preferiblemente desde aproximadamente 2 a aproximadamente 20 6 veces G_{mf} , y más preferiblemente desde aproximadamente 3 a aproximadamente 5 G_{mf} . G_{mf} se utiliza en la forma aceptada como la abreviatura del mínimo flujo gaseoso másico requerido para lograr fluidificación, C.Y. Wen y Y.H. Yu, "Mechanics of Fluidization", Chemical Engineering Progress Symposium Series, Vol. 62, página 100-111 (1966).

25 Es esencial que el lecho contenga siempre partículas para evitar la formación de "lugares calientes" localizados y para atrapar y distribuir el cataliza-
30



5 dor en forma de polvo de este invento por toda la zona de
 reacción. En la iniciación, la zona de reacción es cargada
 usualmente con una base de partículas poliméricas en forma
 de partículas antes de que se inicie el flujo gaseoso. Las
10 partículas pueden ser de naturaleza idéntica al polímero
 que se ha de formar o pueden ser diferentes. Cuando son
 diferentes, son retiradas con las partículas poliméricas
 formadas deseadas en calidad de primer producto. Eventual-
 mente, un lecho fluidificado de las partículas deseadas
15 reemplaza al lecho de iniciación.

 La concentración de catalizador en el lecho
 es sustancialmente igual a la concentración de catalizador
 en el producto, es decir del orden de aproximadamente 0,005
 a aproximadamente 0,50% de volumen de lecho dependiendo
20 de la productividad del catalizador particular utilizado.

 El catalizador utilizado en el lecho fluidifi-
 cado es almacenado para el servicio en un recipiente 32 ba-
 jo una capa protectora de nitrógeno.

 La fluidificación se logra por una alta ve-
25 locidad de recirculación de gas hacia y a través del
 lecho, típicamente del orden de aproximadamente 50 veces
 la velocidad de alimentación de gas de reposición. El
 lecho fluidificado tiene el aspecto general de una masa
 densa de partículas viables en flujo posiblemente libre-
 mente turbulento creado por la percolación o infiltración
 de gas a través del lecho. El flujo libre de partículas
 y por lo tanto la fluidificación están justificados por
 el hecho de que la caída de presión axial a través del
 lecho es típicamente del orden de solo aproximadamente
30 0,07 Kg/cm² manométricos.



5

10

15

20

25

30

El gas de reposición es alimentado al lecho con una velocidad igual a la velocidad con la que se retira producto polimérico en forma de partículas. La composición del gas de reposición es determinada por un analizador de gas 16 colocado por encima del lecho. El analizador de gas determina el déficit de algún componente en el gas que está siendo recirculado, y la composición del gas de reposición es ajustada correspondientemente para mantener una composición gaseosa de régimen esencialmente permanente dentro de la zona de reacción.

Para asegurar una fluidificación completa, el gas de recirculación y, cuando se desea, parte del gas de reposición son devueltos al reactor en el punto 18 situado debajo del lecho. Existe allí una placa de distribución de gas 20 por encima del punto de retorno para ayudar a fluidificar el lecho.

La porción de la corriente gaseosa que no reacciona en el lecho constituye el gas de recirculación que es retirado de la zona de polimerización, preferiblemente haciéndolo pasar a una zona de reducción de velocidad 14 por encima del lecho en que se dá a las partículas arrastradas una oportunidad para caer de vuelta al lecho. El retorno de las partículas puede ser ayudado por un ciclón 22 que puede ser parte de la zona de reducción de velocidad o puede ser exterior a esta. Cuando se desea, el gas de recirculación puede ser hecho pasar acto seguido a través de un filtro 24 diseñado para eliminar pequeñas partículas con altos caudales de gas para impedir que entre en contacto polvo fino con superficies de transferencia de calor y álabes del compresor.



El gas de recirculación es hecho pasar
acto seguido a través de un cambiador de calor 26 en el
que es despojado de calor de reacción antes de ser de-
vuelto al lecho. Eliminando constantemente calor de reac-
5 ción, no resulta existir dentro del lecho ningún gradien-
te observable de temperaturas. En particular, se ha obser-
vado que el lecho actúa para ajustar casi inmediatamente
la temperatura del gas de recirculación para hacer que
se acomode a la temperatura del lecho, manteniendo de
10 esta manera por si mismo una temperatura esencialmente
constante bajo condiciones de régimen permanente. La
recirculación es comprimida acto seguido en un compre-
sor 28 y es devuelta al reactor en su base 18 y al
lecho fluidificado a través de una placa de distribu-
15 ción 20.

La placa de distribución 20 desempeña un
importante papel en el funcionamiento del reactor. El
lecho fluidificado contiene partículas poliméricas en
forma de partículas en crecimiento y formadas, así como
20 partículas de catalizador. Como las partículas polimé-
ricas están calientes y son posiblemente activas, se
debe evitar que se sedimenten, ya que si se deja que
exista una masa quieta, cualquier cantidad de catali-
zador activo contenido en ella puede continuar reaccio-
25 nando y puede provocar fusión. Por lo tanto, es impor-
tante difundir gas de recirculación a través del lecho
a una velocidad suficiente para mantener fluidifica-
ción en la base del lecho. La placa de distribución 20
sirve para este fin y puede ser un tamiz, una placa ra-
30 nurada, una placa perforada, una placa del tipo de ca-



peruza de borboteo, y similares. Cualquiera que sea su diseño, debe difundir el gas de recirculación a través de las partículas en la base del lecho para mantenerlas viables, y también debe servir para soportar un lecho quieto de partículas de resina cuando el reactor no está en funcionamiento.

Además de una olefina polimerizable, el hidrógeno como un componente de la corriente gaseosa es de importante utilidad en la polimerización en fase vapor de olefinas en el reactor de lecho fluidificado. En la polimerización en fase vapor, el índice de fusión del producto es relativamente insensible a la temperatura por el hecho de que un cambio moderado en la temperatura de trabajo no dará como resultado ningún cambio significativo en el índice de fusión. Por lo tanto, se debe recurrir a un medio alternativo para modificar, cuando se desee, el índice de fusión. Se ha encontrado que el hidrógeno influye sobre el índice de fusión en el producto. En general, el índice de fusión del producto aumenta con la concentración de hidrógeno en la corriente gaseosa.

También si se desea para controlar el sistema, puede estar presente cualquier gas inerte para el catalizador y para los reaccionantes.

Cuando se producen copolímeros de etileno y propileno, o de otros monómeros de menor reactividad, se ha encontrado que también la presencia de hidrógeno aumenta la reactividad del monómero de menor reactividad.

Es esencial trabajar a una temperatura por debajo del punto de sinterización de las partículas poliméricas. Para asegurar que no tenga lugar sinterización,



se desean temperaturas de trabajo considerablemente por debajo de la temperatura de sinterización. Para la producción de homopolímeros se prefiere una temperatura de trabajo desde aproximadamente 90 a aproximadamente 110°C., mientras que se prefiere para copolímero una temperatura de trabajo de aproximadamente 90°C o inferior.

El trabajo se realiza a una presión de aproximadamente 2,8 a 21 kg/cm² o superior, favoreciendo el trabajo a presiones intermedias y elevadas la transferencia de calor, ya que un aumento de presión aumenta la potencia calorífica por unidad de volumen del gas.

Se inyecta catalizador dentro del lecho a una velocidad igual a la de su consumo en un punto 30 que está por encima de la placa de distribución 20. Preferiblemente el catalizador es inyectado en un punto situado a aproximadamente 1/4 a 3/4 de la altura del lecho. La inyección del catalizador en un punto por encima de la placa de distribución es una característica importante de este invento. Los catalizadores de cromato de sililo utilizados en la práctica del invento son muy activos. La inyección dentro de la zona situada por debajo de la placa de distribución puede hacer que la polimerización comience allí y eventualmente puede provocar la obstrucción de la placa de distribución. La inyección en un lecho viable, en lugar de ello, ayuda a distribuir el catalizador por todo el lecho y tiende a impedir la formación de zonas localizadas con alta concentración de catalizador que pueden dar como resultado la formación de "lugares calientes".

La totalidad o parte de la corriente de alimentación de reposición se utiliza para arrastrar al catalizador dentro del lecho. Se prefiere utilizar solo parte



20 SEP 1968

5 de la corriente de alimentación de reposición en calidad de soporte para el catalizador; ya que con altas productividades, la inyección de una gran cantidad de gas dentro del lado del lecho puede perturbar las características del lecho y provocar una canalización o cosa similar. En el caso alternativo, parte de la corriente de gas de recirculación puede ser desviada con el fin de transportar catalizador dentro del lecho.

10 La productividad del lecho está determinada únicamente por la velocidad de inyección de catalizador. La productividad del lecho puede ser aumentada simplemente aumentando la velocidad de inyección de catalizador, y puede ser disminuída reduciendo la velocidad de inyección de catalizador.

15 Como cualquier cambio de la velocidad de inyección de catalizador cambiará la velocidad de generación de calor de reacción, la temperatura del gas de recirculación es ajustada hacia arriba o hacia abajo para acomodarse al cambio de velocidad de generación de calor. Esto asegura el mantenimiento de un lecho a temperatura esencialmente constante. Desde luego, es necesaria una completa instrumentación tanto del lecho fluidificado como del sistema de enfriamiento del gas de recirculación con el fin de detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho para hacer posible al operario efectuar un ajuste apropiado de la temperatura del gas de recirculación.

25
30 Bajo una serie dada de condiciones de trabajo, el lecho fluidificado es mantenido esencialmente a una altura constante retirando como producto una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del



producto polimérico en forma de partículas. Como la velocidad de generación de calor está relacionada directamente con la formación de producto, un análisis térmico del gas que abandona el reactor determina la velocidad de formación de polímero en forma de partículas.

5

El producto polimérico en forma de partículas es retirado preferiblemente de manera continua en un punto 34 en la placa de dispersión 20, o cerca de ella, en suspensión con una porción de la corriente gaseosa que es evacuada a la atmósfera antes de que las partículas se sedimenten para impedir polimerización adicional y sinterización cuando las partículas alcanzan su zona de recogida final. El gas de suspensión puede ser utilizado también, tal como se ha mencionado anteriormente, para transportar el producto desde un reactor a otro reactor.

10

15

El producto polimérico en forma de partículas es retirado convenientemente y preferiblemente mediante el funcionamiento sucesivo de un par de válvulas 36 y 38 reguladas cronométricamente, que definen una zona de segregación 40. Mientras que la válvula 38 está cerrada, la válvula 36 se abre para emitir una descarga de gas y producto a la zona 40 entre ella y la válvula 36, que acto seguido se cierra. La válvula 38 se abre para suministrar el producto a una zona de recuperación externa, para cerrarse después para aguardar a la siguiente sucesión.

20

25

Finalmente, el reactor de lecho fluidificado está equipado con un sistema adecuado de evacuación a la atmósfera para permitir evacuar a la atmósfera el lecho durante la iniciación y la parada.

30

Los sistemas catalíticos en forma de partícu-

13-9-68



20 SEP

las de este invento resultan rendir un producto que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 mallas en que el residuo de catalizador y soporte es desusadamente pequeño. Se ha encontrado que el residuo de catalizador es del orden de aproximadamente 0,001% de cromo en peso en el producto de este invento. El bajo contenido residual de catalizador es atribuido a la alta productividad del catalizador y a su aptitud de subdividirse. Se han observado productividades superiores a 2000 kgs. de polímero por kg. de catalizador.

Al hacer funcionar el reactor de lecho fluidificado de este invento se han observado varias ventajas cuando se compara con los procedimientos actuales de suspensión y solución.

Una observación principal es que no aparece ninguna tendencia a que el polímero recubra las paredes del reactor. La formación de un recubrimiento de polímero sobre las paredes de los reactores en suspensión y en solución es un fenómeno relativamente incontrolable e impredecible que obstaculiza la transferencia de calor y puede provocar que pellas de polímero "irrumpan" en el sistema.

Sobre la base de productividad, el reactor de lecho fluidificado resulta ofrecer costes reducidos de instalación y de funcionamiento.

También es más estable por el hecho de que tiende a amortiguar naturalmente cualquier cambio repentino de condiciones de funcionamiento. Resulta por lo tanto que hay más libertad para hacer funcionar el reactor de lecho fluidificado.

Finalmente, una ventaja máximamente importante es una capacidad mejorada de controlar la composición



20 SEP 1968

del gas. La composición del gas en los reactores de suspensión y de solución está limitada por la solubilidad y difusividad del monómero. Como no hay líquidos en el reactor de lecho fluidificado la composición del gas es esencialmente variable de manera infinita y las composiciones prácticas del gas están afectadas solo por las reactividades relativas de los monómeros presentes.

5

Los siguientes ejemplos están dados para ilustrar la preparación de los catalizadores utilizados en la práctica de este invento, la técnica de hacer funcionar el reactor de lecho fluidificado de este invento, y para ilustrar las propiedades de los polímeros producidos en la práctica de este invento.

10

Las propiedades de los polímeros producidos en los ejemplos fueron determinadas por los siguientes métodos de ensayo:

15

- Densidad - ASTM D-1505 - La placa es acondicionada durante una hora a 120°C, para aproximarse a la cristalinidad de equilibrio
- Indice de Fusión - ASTM D-1238 - Medido a 190°C - Citado como gramos por 10 minutos
- Caudal - ASTM D-1238 - Medido con 10 veces el peso utilizado en el anterior ensayo de índice de fusión.

20

25

13-9-68



20

Relación de flujo = $\frac{\text{Caudal}}{\text{Indice de fusión}}$

Rigidez - ASTM D-638

Resistencia a la tracción - ASTM - D-638

5 Resistencia mecánica en el límite elástico - ASTM - D-638

Alargamiento - ASTM D-638

10 Resistencia al impacto por tracción - ASTM D- 256 - La probeta no está entallada y es sujeta en un Aparato de Ensayo de Impacto Izod de una manera tal que es rota en tensión.

15 Color: Esta es una determinación del grado de amarilleado y de blancura por medio de un Espectrofotómetro Beckman Modelo B abreviado modificado para mediciones de reflectancia. Un patrón de reflectancia de Vitrolite obtenido del National Bureau of Standards se utiliza para ajustar y calibrar el instrumento. La reflectancia se mide sobre placas apropiadas con 430 y 550 milimicras. El grado de blancura es el valor del porcentaje de reflectancia con 550 milimicras. El grado de amarilleado es el porcentaje de reflectancia con 550 milimicras menos el porcentaje de reflectancia con 430 milimicras. Este ensayo se utiliza para un trabajo de control de calidad. Ensayo similar al ASTM D-1925-63 T.

Ejemplo 1: Preparación de catalizador:

1.000 g. de una base de silice con la siguiente composición:

Componente	% en peso, sobre base en seco
Al_2O_3	0

30



(cont.)

Componente % en peso, sobre base en seco

SiO₂ 97,95

Na₂O 0,05

5 SO₄ 0

y con propiedades físicas de:

Tamaño de malla, U.S. Standard Porcentaje en peso mayor que

60 0,0 max.

100 4,0 máx.

10 140 10,0 max.

200 9-33

Area de superficie 338 m² por gramo

Diámetro de poros (medio) 170 Angstroms

15 que habían sido secados en una atmósfera de nitrógeno a temperaturas que oscilaban entre 325 y 700°C, fueron añadidos con agitación y bajo una capa de protección de nitrógeno, a 4 litros de isopentano contenidos en un matraz de 5 litros equipado con un filtro de vidrio sinterizado en su base. Se añadieron 41,5 milimoles de cromato de bis-trifenilsililo y se continuó la agitación durante aproximadamente 1 hora.

20

25 En un segundo matraz, provisto de envolvente para enfriar y bien barrido con nitrógeno anhidro, se disolvieron 585 milimoles de trietilaluminio en 200 ml. de isopentano. Al mismo tiempo que se agitaba vigorosamente la solución y con enfriamiento para mantener la temperatura a aproximadamente 25°C, se añadieron 570 milimoles de etanol para formar etoxidetilaluminio, que fue añadido acto seguido a la suspensión de sílice y cromato de bis-trifenilsililo en el matraz de 5 litros. Después.

30



de agitar durante 30 minutos, el disolvente fué evacuado a través del filtro de vidrio sinterizado, fué ensayado, y se encontró que estaba esencialmente exento de aluminio y cromo. El residuo fué calentado ligeramente y se insufló lentamente nitrógeno anhidro a su través hasta que se obtuvo un catalizador soportado en forma de polvo esencialmente seco y libremente fluyente.

Los siguientes ejemplos ilustran la producción de polímeros olefínicos en un reactor de lecho fluidificado utilizando el catalizador en forma de partículas de polvo preparado en el ejemplo 1.

Ejemplos 2 a 5.- Para estos ejemplos, un reactor con envolvente similar al descrito en los dibujos con una sección de reacción que tiene una proporción de diámetro a altura de aproximadamente 1:7,5 y una sección superior que tiene una proporción de diámetro a altura de aproximadamente 1:2, fué hecho funcionar típicamente a una presión de aproximadamente 7 kg/cm^2 con un caudal de gas entre 3 y 4 G_{mf} . Se produjeron homopolímeros a temperaturas desde 90 a 110°C , mientras que los copolímeros se produjeron a 80°C o menos. Se utilizó hidrógeno para controlar el índice de fusión.

Ejemplos de polímeros producidos en este reactor aparecen en la Tabla I.

Tabla I

Ejemplos	Homopolímeros			Copolímeros	
	2	3	4	5	
Producto	Poliétileno	Poliétileno	Etileno-Propileno	Etileno-Propileno	Etileno-Propileno
Indice de fusión	0,05	0,49	0,82	9,6	
Caudal	8,2	58,1	92,9	826	
Relación de flujo	162	119	113	86	
Densidad	0,9670	0,9690	0,9493	0,9349	
Rigidez	11200	11760	6020	4060	
Resiliencia a la tracción	7,63	2,94	3,43	2,45	
Color-Blancura Amarilleado	-	-	-	-	
Contenido de propileno	-	-	4,2	6,8	
Condiciones medias en el reactor					
Temperatura °C	88	95	80	81	
Presión, Kg/cm ²	7	7	7	7	
Contenido de hidrógeno, % en volú men	5,0	19,4	10	10	





Tabla I (cont.)

Ejemplos	Homopolímeros 2	3	Copolímeros 4	5
Contenido de propileno, % en volumen	-	-	10	20
Contenido de etileno, % en volumen	95,0	80,6	80	70

1
2
1



Ejemplos 6 a 15.- Un mayor reactor de lecho fluidificado que tenía una menor sección de reacción de 0,6 metros de diámetro y 3,6 metros de altura, y una sección superior de 1,05 metros de diámetro y 1,05 metros de altura fué utilizado en los siguientes ejemplos. El lecho de resina fluidificada en la sección del reactor tenía una profundidad desde 2,10 a 3 metros y estaba soportado por un tamiz de tela metálica de acero inoxidable de 60 mallas que a su vez estaba soportado por barras de acero.

El reactor fué preparado por el uso llenándose con polietileno en forma de partículas secas y limpias. El contenido de humedad y de oxígeno de lecho fué reducido haciendo recircular nitrógeno o etileno a 80 - 90°C, y evacuado a la atmósfera hasta que el contenido de humedad se reduce hasta 50 a 100 p.p.m. El lecho fué acondicionado adicionalmente fluidificando el polietileno en forma de partículas con nitrógeno a 80-100°C, al mismo tiempo que se añadía suficiente trietilaluminio para reaccionar con toda la humedad y otros venenos en cantidad de vestigios que pueden quedar. Acto seguido, el nitrógeno fué evacuado a la atmósfera y se comenzó la alimentación de etileno seguido por la iniciación de la alimentación de catalizador en el lado del lecho, iniciando de esta manera la reacción.

Según avanzaba la polimerización, el lecho de polietileno en forma de partículas original fué reemplazado por las partículas polimerizadas que se estaban formando del polímero deseado, y fué retirado como parte del producto. Eventualmente, el lecho quedó llenado con



producto formado desde la alimentación de monómero. Se utilizó hidrógeno en muchos ejemplos para controlar el índice de fusión y el peso molecular.

5 Los ejemplos 6 a 8 que están resumidos en la Tabla II muestran polímeros producidos en este reactor siguiendo los procedimientos antes indicados utilizando el catalizador preparado en el ejemplo 1.

10 Los ejemplos 9 a 15 tal como se resumen en la Tabla III ilustran los estudios de productividad en un reactor de 0,6 metros de diámetro. En estos estudios, se produjo polietileno alimentando etileno del 100% con una viscosidad de masa superficial de gas de 7791 kg/hora x m² ó 3,8 G_{mf} a un reactor mantenido a una temperatura de 100°C y a una presión del reactor de 7 kg/cm² manométricos.

15

TABLA II (cont.)

Resistencia mecánica en el			
límite elástico, kg/cm ²	-	-	214,2
Alargamiento, %	-	-	360
<u>Condiciones medias en el reactor</u>			
Temperatura, °C.	93	100	80
Presión kg/cm ²	7	7	7
Contenido de hidrógeno % en volumen	5,0	20	1,5
Contenido de propileno % en volumen	Nada	Nada	5
Contenido de etileno % en volumen	95,0	80,0	93,5
Masa supervivial			
Velocidad en el lecho, Gmf	3,5	3,5	3,5
Velocidad de producción, kg/hora	25,7	26,1	22,3
Rendimiento espacio-tiempo, kg/hora/m ³	11,3	11,3	9,8



20

20 SEP



TABLA II (Cont.)

Productividad del catalizador,
kg/kg

1000	2000	2000+
------	------	-------

TABLA III

Ejemplo	Profundidad del lecho metros	Horas de experimento	ΔT del Gas de la entrada a la salida $^{\circ}C$	Kg/hora	Producción Kg (hora) (m^3)	Kg de resina kg de catalizador	Gradiente de temperatura en el lecho, $^{\circ}C$
9	3	10-1/2	35	34,4	11,97	830	3
10	3	8	54	42,8	14,85	1700	5
11	3	20	40	41,2	14,11	2400	9
12	3	8	43	48,8	16,17	1840	6
13	2,4	8	35	40,4	17,64	1140	4
14	2,4	10	43	43,7	18,92	1050	10
15	2,4	21	41	37,4	16,17	1390	5

72
73





20

Ejemplo 16.- Para mostrar el efecto del hidrógeno sobre el índice de fusión, se polimerizó etileno en la presencia y en la ausencia de hidrógeno en el reactor de lecho fluidificado utilizado en los ejemplos 2 a 5. Las reacciones se llevaron a cabo a una presión de 7 kg/cm² manométricos y a 110°C. Los resultados están en la Tabla IV, que muestra que la presencia de hidrógeno en el reactor de lecho fluidificado en fase vapor provoca un aumento del índice de fusión cuando se utiliza en cantidad de catalizador cromato de sililo.

13-9-68

TABLA IV

% H ₂	Indice de fusión	Caudal	Relación de flujo	Densidad	Rigidez	Resistencia al impacto por tracción	Viscosidad Intrínseca
0	0,00	3,5	-	0,9659	10430	7,77	-
7,7	0,09	14	156	0,9641	9730	9,03	3,5
8,0	0,26	40	153	0,9718	11410	3,92	2,9

20 SEP



20 SEP



Ejemplo 17.- Para mostrar la distribución de tamaño de partículas del producto, un producto de polietileno en forma de partículas fué sometido a un análisis granulométrico, con los siguientes resultados:

5	<u>Distribución de Producto</u> (Mallas)	<u>Porcentaje de producto.</u>
	> 12	2,6
	< 12 > 20	10,3
	< 20 > 40	23,3
10	< 40 > 100	58,8
	< 100	5,0

Ejemplo 18.- Se preparó poli(óxido de isobutilaluminio) añadiendo lentamente 300 miliequivalentes de agua, con adecuado enfriamiento y agitación a fondo, a 300 miliequivalentes de triisobutilaluminio disueltos en 300 ml de hexano y contenidos en un matraz, bajo barrido constante con nitrógeno anhidro.

15
20
25
30
10 ml de poli(óxido de isobutilaluminio) resultante fueron diluidos hasta 500 ml con hexano en un segundo matræz bajo barrido con nitrógeno. Se añadieron 120 micromoles de 2-etil-hexanoato de cromo y la solución resultante fué mezclada a fondo. Acto seguido la solución fué bombeada a través de un lecho fluidificado de 100 mm. de diámetro que contenía resina de polietileno hasta una profundidad de 300 a 450 mm. que fué mantenido esencialmente a la presión atmosférica y fué fluidificado por agitación y con nitrógeno anhidro. El nitrógeno no fué recirculado. La solución de catalizador fué añadida durante un período de aproximadamente 20 a 30 minutos, duran

13-9-68



te el cual tiempo el lecho fué mantenido a aproximadamente 60-70°C y fué agitado mediante un agitador que giraba a 40 r.p.m. La fluidificación con nitrógeno anhidro fué mantenida hasta que el lecho estaba seco, tal como se indicó por su temperatura.

La resina que contenía el catalizador dispersado seco fué mantenida acto seguido bajo presión de nitrógeno hasta que se utilizó.

Ejemplo 19.- Para preparar poli(óxido de isobutilaluminio), 960 ml. de una solución que contenía hexano y triisobutilaluminio en una concentración de 1 mol de triisobutilaluminio por litro de solución fueron colocados en primer lugar en un matraz de 2 litros, con envoltorio para enfriamiento, y purgado con nitrógeno anhidro. Acto seguido se añadieron lentamente 960 milimoles de agua bajo condiciones de vigorosa agitación y enfriamiento para mantener la temperatura de la mezcla por debajo de 35°C.

1.000 gramos de una base de sílice descrita en el ejemplo 1 fueron añadidos con agitación a 3,0 litros de isopentano contenidos bajo una capa protectora de nitrógeno anhidro en un matraz de 5 litros equipado con un agitador y un filtro de vidrio sinterizado en su base. Acto seguido, se añadieron 120 milimoles de 2-etilhexanoato de cromo disueltos en hexano, seguido por la adición del poli(óxido de isobutilaluminio). Se continuó la agitación durante 20 minutos. El disolvente fué evacuado a través del filtro de vidrio sinterizado, fué ensayado y se encontró que estaba esencialmente exento de aluminio y cromo. El residuo fué ligeramente calentado y se insufló lenta



mente nitrógeno anhidro a su través hasta que se obtuvo un catalizador soportado en forma de polvo esencialmente seco, libremente fluyente.

5 Los siguientes ejemplos ilustran la producción de polímeros olefínicos en un reactor de lecho fluidificado utilizando el catalizador en forma de partículas de polvo preparado en los ejemplos 18 y 19 precedentes.

-10 Ejemplos 20 a 24.- Un reactor con envolvente experimental similar al descrito en los dibujos anejos con una sección de reacción que tenía una proporción de diámetro a altura aproximadamente 1: 7,5 y una sección superior que tenía una proporción de diámetro a altura de aproximadamente 1:2, fué utilizado para determinar los tipos de polímeros que pueden ser producidos utilizando el reactor de lecho fluidificado y los catalizadores de este invento.

15 El reactor fué hecho funcionar típicamente a una presión de aproximadamente 7 kg/cm^2 y con un caudal de gas entre 3 y 4 G_{mf} . Se produjeron homopolímeros a temperaturas de 90 a 110°C., mientras que se produjeron copolímeros a 80°C. o menos. Se utilizó hidrógeno para controlar el índice de fusión.

20 Los ejemplos de polímeros producidos en este reactor aparecen en la Tabla V.

25

TABLA V

Homopolímeros

Ejemplo	20	21	22
Producto	Poliétileno	Foliétileno	Foliétileno
Catalizador, preparado en el ejemplo (arriba)	1	1	2
Índice de fusión	0,51	6,0	0,08
Caudal	41,1	306	20,3
Relación de flujo	81	51	254
Densidad	0,9559	0,9502	0,9657
Rigidez	8750	8680	10430
Resiliencia a la tracción	6,3	3,43	4,4
Color - Blancura	-	62	-
Amarilleado	-	4	-
Contenido de propileno	-	-	-



TABLA V (cont.)

<u>Condiciones medias en el reactor</u>	
Temperatura, °C	108
Presión, kg/cm ²	7
Contenido de hidrógeno % en volumen	4,9
Contenido de etileno % en volumen	95,1



TABLA V (Cont.)

Copolímeros

Ejemplo	23	Etileno-Propileno	24	Etileno-Propileno
Producto				
Catalizador, preparado en el ejemplo (arriba)	2		1	
Indice de fusión	0,05		1,1	
Caudal	17,3		67,6	
Relación de flujo	346		62	
Densidad	0,9556		0,926	
Rigidez	6510		3220	
Resiliencia a la tracción	5,32		6,79	
Color - Blancura	-		-	
Amarilleado	-		-	
Contenido de propileno	2,5		6,3	
Resistencia a la fisuración bajo esfuerzos	> 504 horas		>	504 horas



TABLA V (Cont.)

<u>Condiciones medias en el reactor</u>	
Temperatura °C	73
Presión, kg/cm ²	7
Contenido de hidrógeno % en volumen	5
Contenido de propileno % en volumen	10
Contenido de etileno % en volumen	85

82

7

10

35

55





Ejemplo 25.- Un reactor de lecho fluidificado que tenía una sección inferior de reactor de 0,6 metros de diámetro y 3,6 metros de altura y una sección superior de 1,05 metros de diámetro y 1,05 metros de altura fué utilizado para preparar un copolímero de etileno y propileno. El lecho de resina fluidificada en la sección del reactor tenía una profundidad de 2,1 a 3 metros y estaba soportado por un tamiz de tela metálica de acero inoxidable de 60 mallas, que a su vez estaba soportado por barras de acero.

El reactor fue preparado para el uso llenándolo con polietileno en forma de partículas secas y limpias, preparado en un experimento anterior. El contenido de humedad y de oxígeno del lecho fué reducido recirculando nitrógeno o etileno a 80-90°C, y evacuando a la atmósfera hasta que el contenido de humedad fué reducido a 50-100 p.p.m. - El lecho fué acondicionado adicionalmente fluidificando el polímero en forma de partículas con nitrógeno a 80-100°C. al mismo tiempo que se añadía suficiente cantidad de trietilaluminio para que reaccionase con la totalidad de la humedad y otros venenos en cantidad de vestigios que puedan quedar. El nitrógeno fué evacuado acto seguido a la atmósfera y se comenzó la alimentación de monómero seguido por el comienzo de la alimentación de catalizador, para iniciar de esta manera la reacción.

El catalizador fué alimentado al lado del reactor en un recipiente que contenía el catalizador bajo una capa protectora de nitrógeno. El catalizador fué



hecho pasar al lecho fluidificado por la corriente de monómero en circulación.

5 Según avanzaba la polimerización, el lecho original de polietileno en forma de partícula fué sustituido por las partículas de polímero de etileno y propileno polimerizadas que se estaban formando y fué retirado como parte del primer producto. Eventualmente, el lecho resultó llenado con producto formado a partir de la alimentación de monómero. Se utilizó hidrógeno para controlar el índice de fusión y el peso molecular.

10 Las condiciones de trabajo y las propiedades de polímero fueron las siguientes:

Propiedades del polímero

	Indice de fusión	0,40
15	Caudal	40,7
	Relación de flujo	102
	Densidad	0,9581
	Rigidez, kg/cm ²	9380
	Resiliencia a la tracción	2,94
20	Contenido de propileno, % en peso	1,42
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	257,25
	Resistencia mecánica en el límite elástico, kg/cm ²	257,25
	Alargamiento, %	65
25	Contenido de hidrógeno, % en volumen -	1,5



Condiciones medias en el reactor

Contenido de propileno % en volúmen	3
Contenido de etileno % en volúmen	95,5
Velocidad másica superficial en el lecho,	4,2

5

G_{mf}

10

Ejemplo 26.- Para mostrar la descripción del tamaño de partículas del producto, afectado por el catalizador, un polietileno en forma de partículas preparado utilizando el catalizador del ejemplo 19 fué sometido a un análisis granulométrico, cuyos resultados están mostrados seguidamente:

15

<u>Distribución del producto (mallas)</u>		<u>% de producto</u>
	> 12	4,1
< 12	> 20	50,1
< 20	> 40	41,0
< 40	> 100	4,5
< 100		0,3

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 21 de agosto de 1967, bajo los núms. 662.044 y 662.045, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- N O T A -

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:

30

1.- Un procedimiento continuo para la pro-



ducción de polímeros sólidos en forma de partículas de
compuestos olefinicamente insaturados que comprende, si
multáneamente: (a) poner en contacto una corriente gaseo-
sa que contiene una olefina polimerizable con un catali-
zador de polimerización en forma de polvo de cromato de
sililo o complejo de poli(óxido de hidrocarbílaluminio)
para dicha olefina en una zona de polimerización que com-
prende un lecho fluidificado de partículas poliméricas
formadas y que se están formando con un caudal gaseoso má-
sico suficiente para mantener completa fluidificación y
a una temperatura por debajo de la temperatura de sinte-
rización de las partículas poliméricas sólidas, (b) reti-
rar desde dicha zona de polimerización una pequeña porción
del lecho fluidificado en forma de partículas separadas
en suspensión con una porción de la corriente gaseosa,
(c) retirar la porción que no ha reaccionado de dicha co-
rriente gaseosa desde la zona de polimerización, (d) en-
friar dicha corriente gaseosa que no ha reaccionado para
eliminar calor de reacción, (e) recircular la corriente
gaseosa enfriada a la zona de polimerización por debajo
de la base del lecho fluidificado a una velocidad sufi-
ciente para mantener la fluidificación.

2.- Un procedimiento según la reivindicación
1 en que el caudal gaseoso másico a través del lecho es
desde aproximadamente 2 a aproximadamente 6 G_{mf} .

3.- Un procedimiento según las reivindica-
ciones 1 ó 2 en que el caudal gaseoso másico a través
del lecho es desde aproximadamente 3 a aproximadamente
5 G_{mf} .

4.- Un procedimiento según una cualquiera
de las reivindicaciones precedentes en que el lecho flui-



dificado es mantenido a una temperatura por debajo de 110°C.

5 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el catalizador de cromato de sililo está soportado sobre un soporte poroso seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, óxido de zirconio y óxido de torio, teniendo dicho soporte poroso un tamaño de partículas por debajo de aproximadamente 250 micras.

10 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el catalizador de cromato de sililo es un cromato de bis-triarilsililo.

15 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6 en que el catalizador de cromato de sililo es cromato de bis-trifenilsililo.

8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en que el poli(óxido de hidrocarbilaraluminio) es poli(óxido de isobutilaluminio).

20 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8 en que el poli(óxido de hidrocarbilaraluminio) es poli(óxido de isobutilaluminio).

25 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el hidrógeno es un componente de la corriente gaseosa.

11.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el etileno es un componente de la corriente gaseosa.

30 12.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el propileno está presente en la corriente gaseosa.



13.- Un procedimiento continuo para la producción de polímeros sólidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

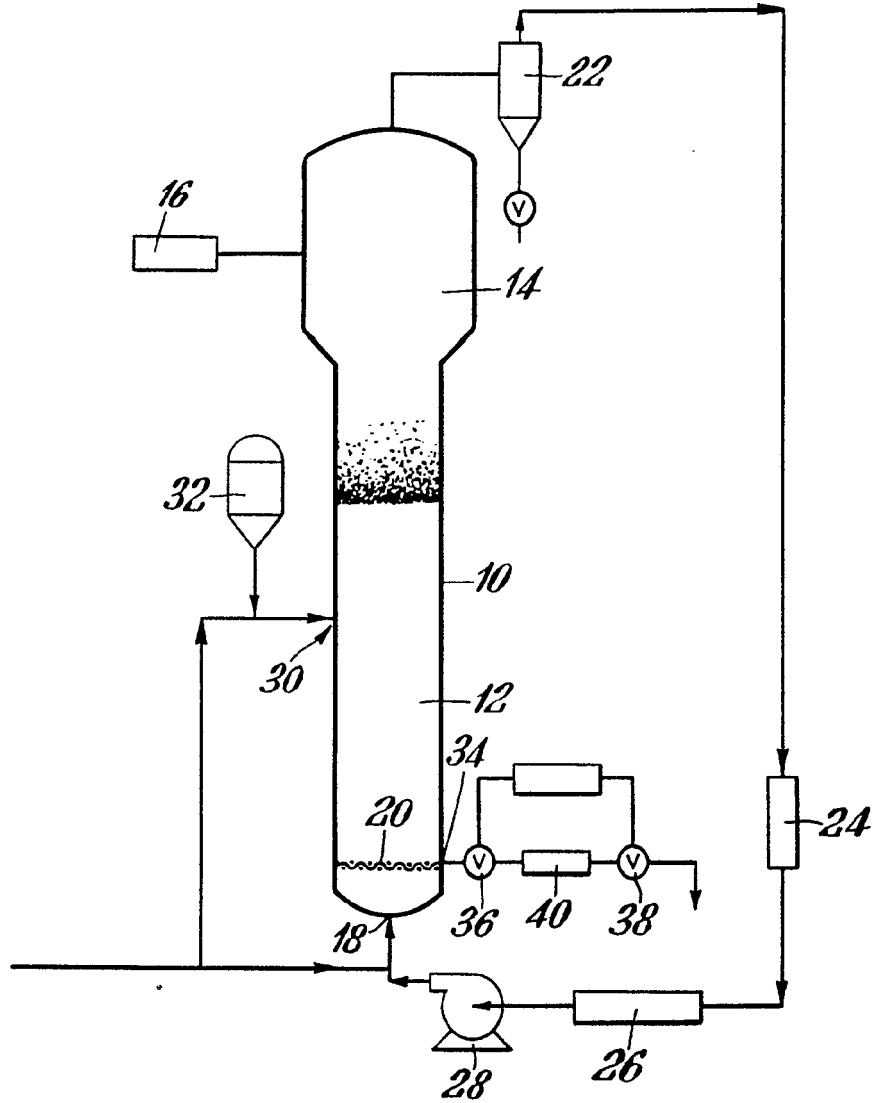
Madrid, 20 de Septiembre de 1968

P.A.

Alberto de Sotomayor
Por Poderes

13-9-68

f.b.



Cart