

1er. CERTIFICADO DE ADICION
=====

ICI Case P. 21468/21490-SPAIN

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	C
CLASE	C 08
SUBCLASE	F

373017

Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 353.811, concedida el 18 de diciembre de 1968, por: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con la polimerización de etileno.

El etileno puede polimerizarse mediante uno de dos métodos diferentes, los cuales se usan industrialmente a gran escala.

5.



- En el primer procedimiento, se polimeriza etileno bajo condiciones de temperatura y presión elevadas, por ejemplo superiores a 125°C y a 500 atmósferas, y típicamente de 140 a 300°C y de 1.000 a 3.000 atmósferas, o más. La polimerización se efectúa en presencia de un compuesto capaz de producir radicales libres, típicamente un compuesto peroxigenado, cuyo compuesto actúa como iniciador de polimerización, teniendo este procedimiento por resultado la formación de un producto polietilénico de cadena ramificada. Frecuentemente se hace referencia a este procedimiento por "procedimiento a elevada presión.
- 5.
- 10.
- Después del desarrollo del procedimiento a elevada presión, resultó posible polimerizar etileno bajo condiciones de baja temperatura, por ejemplo inferiores a 100°C y comúnmente del orden de 50 a 80°C, y a baja presión, por ejemplo
- 15.
- de 10 atmósferas e incluso a una presión tan baja como la del valor atmosférico. Los catalizadores usados en este ulterior procedimiento son compuestos órgano-metálicos complejos, que a veces se denominan catalizadores "Ziegler". La expresión "catalizador Ziegler" se usa para describir una combinación de un
- 20.
- compuesto de un metal de transición de los subgrupos IVa a VIa de la Tabla Periódica, con un compuesto órgano-metálico de un metal de los grupos I a III de la Tabla Periódica. Un sistema catalizador Ziegler muy empleado se basa en un compuesto de
- 25.
- titanio, por ejemplo tetracloruro o tricloruro de titanio, junto con un compuesto de aluminio, por ejemplo cloruro de dietil-aluminio o trietil-aluminio. El producto del procedimiento Ziegler o de "baja presión" es un polietileno lineal que muestra poca ramificación de cadenas y que tiene un punto de fusión de
- 30.
- 130°C aproximadamente, frente a unos puntos de fusión del orden de 110 a 115°C de los polietilenos típicos de elevada presión.

373017



sión. Además, la densidad del potietileno de baja presión es generalmente superior a la densidad del polietileno de elevada presión, siendo unos valores típicos superiores a 0,95, comúnmente de 0,96 aproximadamente para polietileno de baja presión e inferior a 0,935 para polietileno de elevada presión.

5.

La patente británica nº 828.828 describe la polimerización de olefinas, particularmente etileno, a una temperatura de 175°C por lo menos y a una presión de 500 atmósferas por lo menos, usando un catalizador del tipo Ziegler, pero la densidad del producto polietilénico así obtenido en ningún caso excede de 0,95, y tal procedimiento no ha sido desarrollado comercialmente.

10.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno, en el que éste es polimerizado a una temperatura no inferior a 125°C y a una presión no inferior a 500 atmósferas, típicamente del orden de 140 a 300°C y de 1.000 a 3.000 atmósferas, usando un catalizador de tipo Ziegler, siendo dicho catalizador una combinación de un activador órgano-alumínico y un componente de titanio trivalente, en el que el citado componente de titanio trivalente ha sido finamente dispersado usando el referido componente de titanio trivalente, solo o en presencia del activador órgano-alumínico, como catalizador para la producción de una proporción menor de un polímero amorfo (tal como más adelante se define).

15.

20.

25.

Es preferible, pero no esencial, que cuando se polimeriza el etileno, las condiciones de temperatura y presión usadas sean tales que la mezcla de reacción de polimerización forme una sola fase fluida y permanezca así hasta retirarse de la zona de reacción o hasta finalizarse la

30.

373017



- polimerización. Las indicaciones sobre si la polimerización está o no progresando en una sola fase fluida se reconocerán fácilmente por los expertos en el arte o resultarán evidentes por los datos indicados en "Fluid Phase Equilibria in the System Polyethylene - Ethylene", I y II, Rec. Trav. Chim. 84, 261 (1965) (por Swelheim, de Swaan Arons y Diepen), y 85, 504 a 516 (1966) (por Koningsveld, Diepen y Chermin). La presión a que se produce una sola fase fluida es algo superior para los polietilenos lineales que para los polietilenos ramificados usados en las mediciones señaladas en las publicaciones de Diepen y colaboradores, y típicamente sería de 100 a 200 atmósferas mayor para la misma temperatura y concentración. El límite entre fase simple y doble fase es influido también por el peso molecular del polímero, siendo a mayores presiones para los polímeros de superior peso molecular. La presión y temperatura mínimas a que progresa la reacción en una sola fase fluida son interdependientes. Así, para producir un homopolímero a una temperatura de 140°C, se requerirá una presión superior a 1.800 atmósferas, mientras que a temperaturas superiores, puede usarse una presión inferior, por ejemplo 200°C y 1.500 atmósferas, para dar una sola fase fluida. Sin embargo, ordinariamente es deseable seleccionar condiciones de reacción apreciablemente por encima del mínimo necesario, al objeto de asegurar que se mantengan las condiciones de fase simple cuando varían parámetros tales como peso molecular o concentración del polímero.

Hemos descubierto que el uso de presiones y temperaturas inferiores a aquellas a las que tiene lugar la reacción en una sola fase fluida, tiene por resultado una falta de uniformidad del producto. La separación en dos fases puede demorar la retirada del producto de la zona de reacción,

373017



permitiendo que se produzca un enlace transversal o degradación.

5. La polimerización se efectúa preferiblemente a una temperatura de 160 a 260°C. Es preferible operar, a tales temperaturas, bajo una presión de 1.400 atmósferas por lo menos, para asegurar que la reacción progresa en una sola fase fluida.

10. Como en los procedimientos convencionales de polimerización de etileno a elevadas presiones, la temperatura y presión a usar se predeterminan mediante experiencia y ensayos, para dar un producto dotado del deseado equilibrio de propiedades. En un procedimiento continuo, la presión de reacción se controla a un nivel predeterminado y el ritmo de inyección del catalizador se controla de manera que se mantenga la reacción a la temperatura predeterminada.

15. El producto polietilénico obtenido mediante el procedimiento de la invención contiene sólo pequeñas cantidades de residuos catalíticos, como se expondrá con más detalle luego. Además, el polietileno tiene comúnmente una densidad superior a 0,955 g/cm³, una estrecha distribución de pesos moleculares y un elevado alargamiento hasta el punto de rotura. La estrecha distribución de pesos moleculares puede indicarse de una serie de maneras diferentes, siendo un método comúnmente aceptado de determinación de una estrecha distribución de pesos moleculares el de una determinación de la relación M_w / M_n , donde M_w es el peso molecular del promedio en peso y M_n es el peso molecular del promedio numérico. Otro método que puede usarse para indicar una estrecha distribución de pesos moleculares es la cromatografía de impregnación de gel. Como variante, puede deducirse una estrecha distribución de pesos moleculares mediante la determinación de una propie-
- 20.
- 25.
- 30.



dad que depende de dicha distribución, siendo tal propiedad el exponente de tensión de la viscosidad de masa fundida, que aumenta al ampliarse más la distribución de pesos moleculares. Hemos observado que mucho polímeros producidos de acuerdo con

5. la presente invención tienen una relación M_w / M_n de 4,0 ó menos, indicando una estrecha distribución de pesos moleculares. Una ventaja de una estrecha distribución de pesos moleculares para el polietileno consiste en que proporciona buena resistencia mecánica y resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales.

10.

Se comprenderá que el procedimiento de la presente invención puede efectuarse como operación por cargas, pero es preferible realizar la polimerización de manera continua. Cuando se opera de manera continua, el procedimiento puede efectuarse en un reactor agitado continuo o un reactor tubular continuo. El procedimiento puede realizarse como proceso en una sola zona, usando un único reactor, pero es preferible emplear una diversidad de reactores en serie o un solo reactor dividido de hecho interiormente en varias zonas, para permitir un

15. proceso en zonas múltiples. Bajo las condiciones de reacción empleadas, el catalizador es activo sólo durante un corto tiempo, del orden de varios segundos, por ejemplo 10 segundos, y por consiguiente en un proceso de zonas múltiples será normalmente necesario introducir el catalizador en más de una zona.

20. El polímero formado en el reactor o reactores puede separarse del etileno sin reaccionar y tratarse de la manera normal a presión elevada, sin retirada de los residuos de catalizador, lo que constituye un proceso costoso y largo en los procedimientos convencionales que usan catalizadores Ziegler a baja presión. El etileno sin reaccionar se mezcla con una cantidad de

25.

30.

20 NOV 1969
NOV 1969

373017

etileno fresco, se vuelve a someter a presión y se recicla al reactor.

5. El catalizador se introduce inyectándolo como fina dispersión en un adecuado líquido inerte, directamente en el reactor. Adecuados líquidos incluyen, por ejemplo, al espíritu blanco, aceites hidrocarburos, pentano, hexano, heptano, iso-octano, tolueno, hidrocarburos alifáticos saturados ramificados superiores y mezclas de tales líquidos, por ejemplo una mezcla de hidrocarburos alifáticos saturados ramificados que tengan un punto de ebullición del orden de 168 a 187°C. La dispersión se mantiene fuera de contacto con el agua y el aire, preferiblemente bajo un manto de nitrógeno, antes de su introducción en el reactor, y el etileno también deberá estar esencialmente libre de agua y oxígeno.

10. La producción del componente de titanio trivalente como fina dispersión mediante uso del citado componente, solo o junto con el compuesto órgano-alumínico, como catalizador para la producción de una proporción menor de un polímero amorfo, será aludida en adelante, por conveniencia, como el "pretratamiento de catalizador" o simplemente "pretratamiento" y, tal como se expone con mayor detalle más adelante, puede usarse un gran número de diferentes pretratamientos de catalizador. El componente de titanio trivalente es preferiblemente tricloruro de titanio (tal como más adelante se define) y las operaciones de pretratamiento enumeradas a continuación se describen con relación al uso de tricloruro de titanio.

15. (1) A tricloruro de titanio se añade un activador órgano-alumínico, tal como un alquilo alumínico o preferiblemente un halogenalquilo alumínico. El catalizador de polimerización así producido se usa luego para polimerizar una
- 20.
- 25.
- 30.

373017



- alfa-olefina sin ramificar que contiene por lo menos 5 átomos de carbono, ventajosamente penteno-(1), hexeno-(1), hepteno-(1), octeno-(1) u otra olefina de este tipo, comprendida en la gama que va del hexeno-(1) al hexadeceno-(1), efectuándose la polimerización en las propias alfa-olefinas sin diluir o en sus soluciones en un medio orgánico libre de oxígeno, azufre y olefina, por ejemplo un hidrocarburo aromático, alifático o cicloalifático. Es ventajoso seleccionar la proporción entre titanio trivalente y alfa-olefina contenidos en el catalizador de polimerización de tal manera que por cada átomo de titanio trivalente, se encuentren presentes de 3 a 20 moléculas de alfa-olefina. Preferiblemente, la polimerización de las alfa-olefinas sin ramificar especificadas se efectúa a temperaturas de 60°C e inferiores, por ejemplo de 50°C e incluso a temperatura ambiente.
5. El catalizador así obtenido se dispersa en forma finamente dividida, virtualmente coloidal, y sustancialmente todas las partículas tienen un diámetro no superior a 5 micras y en muchos casos inferior a 1 micra.
10. (2) Como en el procedimiento de pretratamiento (1), se añade un activador órgano-alumínico al tricloruro de titanio. Este sistema catalizador se usa luego para polimerizar una alfa-olefina seleccionada entre etileno, propileno y buteno-1, a una temperatura de 60°C por lo menos. Para el etileno y el propileno, deberá usarse una temperatura de 100°C por lo menos, mientras que para el buteno-1 puede obtenerse una dispersión a una temperatura de unos 60°C, pero para obtener el grado deseado de dispersión, deberá usarse una temperatura de 80°C o superior, dependiendo la temperatura usada para el pretratamiento principalmente de la alfa-olefina que se polimerice. La cantidad de alfa-olefina usada deberá ser suficien-
15. 20. 25. 30.

373017



te para fracturar el catalizador, siendo una cantidad conveniente la de 6 a 10 moles de alfa-olefina por mol de titanio trivalente. Preferiblemente, este pretratamiento se efectúa en un diluyente inerte.

5. (3) Este es similar al pretratamiento (2), en el sentido de que implica el pretratamiento del tricloruro de titanio y activador órgano-alumínico con una alfa-olefina a elevada temperatura. En este caso, las alfa-olefinas son las de cadena ramificada, tales como por ejemplo 3-metil-buteno-1; 10. 3-metil-penteno-1; 4-metil-penteno-1, etc. Las condiciones de polimerización usadas son tales que estas alfa-olefinas son polimerizadas para dar un polímero amorfo. La temperatura de polimerización usada deberá ser de 100°C por lo menos.

15. (4) Este es similar al pretratamiento (1), en el sentido de que el pretratamiento implica el uso de tricloruro de titanio y del activador órgano-alumínico. En este pretratamiento, se copolimeriza una mezcla de alfa-olefinas para dar un copolímero amorfo en el que los constituyentes monómeros están irregularmente distribuidos dentro de la cadena polímera. 20. La temperatura del pretratamiento puede ser convenientemente del orden de 20 a 100°C y en general será satisfactoria una temperatura de unos 60°C. Mezclas monómeras adecuadas para el pretratamiento incluyen, por ejemplo, etileno/propileno, etileno/buteno-1 y propileno/buteno-1. También pueden usarse mezclas de las 25. alfa-olefinas lineales del pretratamiento (1). Según sea la mezcla de monómeros usada, podrán polimerizarse hasta 100 moles o más de la mezcla de monómeros, por mol de tricloruro de titanio.

30. (5) En este pretratamiento, el tricloruro de titanio se usa como catalizador de polimerización en ausencia



- sustancial de activador órgano-alumínico añadido. La ausencia de activador órgano-alumínico añadido no impide la presencia de pequeñas cantidades de activador, que pueden encontrarse presentes en el componente de titanio, como resultado de su método de preparación. La alfa-olefina usada en el pretratamiento es por lo menos una alfa-olefina de 2 a 16 átomos de carbono y preferiblemente una alfa-olefina sin ramificar, de 5 átomos de carbono por lo menos, tal como hexeno-1.
- 5.
- En los diversos pretratamientos, la cantidad de monómero usada variará según sea éste, el catalizador, la temperatura y la técnica de pretratamiento que se utilicen, pero en general serán suficientes hasta 20 moles de monómero (o mezcla de monómeros) para proporcionar un catalizador finamente dispersado.
- 10.
- La formación del catalizador como fina dispersión hace particularmente deseable una operación continua y una inyección continua en el reactor, puesto que las finas partículas pueden ser bombeadas usando una bomba de alta presión, que resultará dañada por el uso de partículas bastas.
- 15.
- El término "polímero amorfo" se emplea aquí para incluir polímeros que, bajo las condiciones de polimerización usadas, son dilatados por el diluyente y causan la fractura de las partículas de catalizador. Bajo las condiciones de los pretratamientos 2 y 3, los polímeros formados son dilatados por el diluyente de polimerización y causan fractura de las partículas de catalizador, en tanto que, bajo condiciones de polimerización convencionales, monómeros tales como etileno, propileno, etc., forman polímeros cristalinos y no causan rotura de las partículas de catalizador.
- 20.
- 25.
- 30.
- El término "tricloruro de titanio" se emplea



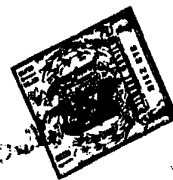
de -100 a +100°C y ventajosamente de -20 a +40°C, siendo la relación entre aluminio y titanio de 0,1 a 4,0 y preferiblemente de 0,3 a 2,0. El precipitado de titanio trivalente rojo pardusco así obtenido puede calentarse de una vez durante 1 a 5 horas a 60-120°C o bien el precipitado puede lavarse con un medio orgánico inerte, tal como aquél en el que ha tenido lugar la reducción del titanio tetravalente al titanio trivalente, calentándose luego. El componente de tricloruro de titanio precipitado puede calentarse más de una vez, si se desea. Ha de cuidarse de que todas las operaciones se efectúen con exclusión de oxígeno y humedad. El componente de tricloruro de titanio así obtenido contiene cloruro de aluminio y normalmente incluirá también un haluro órgano-alumínico, pudiendo presentar la forma de $\text{R-Cl}_3\text{Ti}$ o la forma cristalina púrpura-roja de Cl_3Ti .

15. Hemos descubierto que las diversas técnicas de pretratamiento descritas no son igualmente eficaces y que no todos los catalizadores son tan fácilmente dispersados.

El catalizador preferido (catalizador tipo C), es generalmente dispersado con más facilidad que los otros dos catalizadores (catalizadores A y B) y, de éstos, los catalizadores de tipo B pueden dispersarse con cierta mayor facilidad. De las diversas técnicas de dispersión, hemos observado que la técnica (1) es particularmente eficaz. La técnica (5) es útil, puesto que proporciona un catalizador dispersado sin el uso de activadores añadidos y tales catalizadores dispersados pueden usarse como soluciones de stock que pueden diluirse para su uso con una variedad de diferentes activadores órgano-alumínicos.

Aunque lo que antecede se ha expuesto con relación al tricloruro de titanio y a su preparación, se comprenderá que pueden usarse otros compuestos titánicos trivalentes.

- 13 373017



tes, particularmente los haluros, y en algunos casos prepararse también, de manera análoga.

5. El catalizador Ziegler es muy activo y con tal catalizador es posible obtener una conversión en condiciones de equilibrio de 40.000 o más moles de etileno por mol de tricloruro de titanio. Además, el uso de este catalizador permite alcanzar rápidamente unas condiciones de equilibrio, aproximadamente al 10% de conversión de monómero de etileno en polímero, por ejemplo en unos 2 minutos. A estos niveles de conversión, el polímero final contiene menos de 500 partes por millón en peso de residuos de catalizador totales (equivalentes a unas 50 ppm de titanio), siendo innecesario tratar el polímero para separar estos residuos.

10. Si se desea, pueden usarse en la reacción agentes de transferencia de cadenas y ordinariamente se requerirán para disminuir el peso molecular y por consiguiente elevar el índice de flujo de masa fundida del producto. En ausencia de agentes de transferencia de cadenas, el catalizador da un polímero de elevado peso molecular y bajo índice de flujo de masa fundida, que es difícil de manejar. Agentes de transferencia de cadenas adecuados para su uso junto con el catalizador, incluyen, por ejemplo, al hidrógeno. Se comprenderá que el sistema catalizador pueda dar lugar a productos de peso molecular superiores o inferiores, dependiendo de las condiciones de reacción.
15. Con el catalizador usado, las altas temperaturas y altas presiones afectan al peso molecular del polímero. El efecto preciso de las condiciones particulares puede determinarse sólo mediante experimentación. El procedimiento de la invención puede aplicarse a la producción de copolímeros de etileno con proporciones menores de otros monómeros, por ejemplo 10% de propile-
- 20.
- 25.
- 30.



373017

no, buteno-1, etc.

5. Con los polímeros y copolímeros etilénicos producidos de acuerdo con esta invención pueden mezclarse, según se desee, varios aditivos, tales como antioxidantes, estabilizadores ultravioletas, compuestos de azufre, compuestos de fósforo, tintes, pigmentos, rellenos agentes antiestáticos, retardadores de la llama y antácidos.

10. Se comprenderá que el procedimiento de esta invención debe realizarse en ausencia total o sustancial de cualquier compuesto que sea capaz de producir radicales libres.

Son posibles muchas variaciones de preparación y proporciones de catalizador y condiciones de polimerización dentro del ámbito de esta invención y los siguientes ejemplos son ilustrativos, pero no limitativos, de la misma.

15. Ejemplos 1-5

20. Se preparó el componente catalizador tricloruro de titanio mediante reacción de Cl_4Ti y sesquicloruro de etil-aluminio en una fracción de hidrocarburo purificada, que comprendía una mezcla de hidrocarburos alifáticos saturados y ramificados, de un punto de ebullición del orden de 170 a 190°C. Se añadió gradualmente, gota a gota y con agitación, una solución del sesquicloruro en este diluyente a una solución de Cl_4Ti en el mismo diluyente, durante un período de varias horas, manteniéndose la temperatura a 0°C. La relación molar entre aluminio total y titanio era aproximadamente de 1,6. La resultante suspensión, que contenía Cl_3Ti , fué subsiguientemente calentada durante un período a 95°C. Luego se lavó varias veces el Cl_3Ti con cantidades frescas del diluyente. A una suspensión del precipitado de tricloruro de titanio se añadió cloruro dietil-alumínico en una proporción molar entre aluminio
- 25.
- 30.

373017



y titanio de 2:1. Este sistema se usó luego para polimerizar 16 moles de hexeno-1 por mol de titanio a 50°C, para dar un catalizador finamente dispersado que se usó para la polimerización de etileno.

5. Se polimerizó etileno en un reactor de autoclave agitado y continuo, usando las condiciones de reacción indicadas en la tabla 1. El etileno contenía hidrógeno en una proporción del 2% molar aproximadamente, basado en el etileno, para controlar el peso molecular del polímero. La concentración de la suspensión de catalizador y el ritmo de introducción de éste en el reactor se indican también. La suspensión de catalizador tratado con hexeno-1 fué diluída antes de su introducción en el reactor, efectuándose la dilución en los ejemplos 1-4 con adicionales cantidades de la fracción de hidrocarburo usada en la preparación del catalizador, mientras que la dilución del ejemplo 5 se efectuó con iso-octano.
- 10.
- 15.

- El índice de flujo de masa fundida (I.F.M.) del polímero se midió usando el método ASTM 1238-62T, usando un peso de 2,16 Kg a 190°C. Las mediciones sobre densidad y propiedades tensiles se efectuaron sobre piezas de moldeo por compresión que habían sido recocidas durante una hora a 100°C. La densidad se midió usando una columna de gradiente de densidades. Las propiedades tensiles se determinaron empleando muestras formadas con el uso de un cortador del tipo especificado en D.S.903, Parte A2, utilizando una efectiva longitud de calibrador de 19,05 milímetros (en lugar de 25,4 milímetros). Los ensayos se efectuaron usando un ritmo de estirado del 400% por minuto.
- 20.
- 25.

El exponente de tensión se define por la siguiente relación:

30.
$$\text{Exponente de tensión} = \frac{\text{Log I.F.M.}_5 - \text{Log I.F.M.}_{2,16}}{\text{Log } 5 - \text{Log } 2,16}$$

373017



IFM_5 y $IFM_{2,16}$ son los índices de flujo de masa fundida medidos con el uso de pesos de 5 Kg y 2,16 Kg, respectivamente, a una temperatura de 190°C.

El peso molecular en promedio numérico (M_n) se determina por osmometría.

El peso en promedio en peso (M_{90}) se mide mediante técnicas de diseminación luminosa (corrección disimétrica de diseminación de 90°).

373047

373047

Ejemplo	Presión	Temperatura °C	Tiempo medio de residencia (segundos)	Concentración de catalizador (moles/l)	Catalizador en el gas (moles ppm)	Conversión de etileno a polímero %	I.F. m.	Tensión elástica Kg./cm ²	Tensión de rotura Kg/cm ²	Alargamiento hasta la rotura (%)	Densidad (g/cm ³)	Conversión (moles de polímero por mol de C ₃ H ₆)	Exposición de tensión	Mod (X10 ⁻⁴)	Elongación (%)
1	1950	180	118	0.005	1.9	9.0	1.7	310,9	220,8	990	0.964	47,580	1.47	-	-
2	2000	180	77	0.005	1.8	7.7	6.6	340,5	244,0	150	0.958	42,500	1.29	10.6	4.0
3	2000	200	74	0.008	3.1	13.9	5.5	312,9	180,7	180	0.956	45,000	1.34	8.19	4.25
4	2000	220	82	0.002	4.0	12.4	6.1	-	-	-	0.968	31,100	1.49	5.07	2.11
5	2000	180	92	0.005	3.2	7.9	0.35	293,2	392,3	1220	0.956	24,400	1.67	13.5	3.08

Madrid 20 NOV 1969

A. GOMEZ A. BARRAL M. ODELL
 por el Excmo. Sr. Director General



373017

T A B L A

Ejemplo	Presión	Temperatura °C	Tiempo medio de residencia (segundos)	Concentración de catalizador (moles/l)	Catalizador en el gas (moles ppm)	Conversión de etileno a polímero %	I.F.M.	Temperatura de descomposición /cm ²	Temperatura
1	1950	180	118	0.005	1.9	9.0	1.7	310,8	
2	2000	180	77	0.005	1.8	7.7	6.6	340,3	
3	2000	200	74	0.008	3.1	13.9	5.5	312,9	
4	2000	220	82	0.002	4.0	12.4	6.1	-	
5	2000	180	92	0.005	3.2	7.9	0.35	293,2	

20 NOV 1969

373017

Tensión elástica /cm ²	Tensión de rotura Kg/cm ²	Alargamiento has ta la rotura (%)	Densidad (g/cm ³)	Conversión (moles de polímero por mol de Cl ₃ Ti)	Exponen te de tensión	M _N (X10 ⁻⁴)	M ₉₀ (X10 ⁻⁴)	g/cm ³
310,8	220,8	990	0.964	47,500	1.47	-	-	-
340,3	244,0	150	0.958	42,500	1.29	2.65	10.6	4.0
312,9	180,7	180	0.956	45,000	1.34	1.92	8.19	4.25
-	-	-	0.968	31,100	1.49	2.41	5.07	2.11
293,2	392,3	1220	0.956	24,400	1.67	4.38	13.5	3.08

Madrid 20 NOV. 1969

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI
 P. M. Firmador F. Hernández Ruiz

373017

20/20



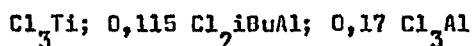
Ejemplo 6

Preparación y dispersión de β -Cl₃Ti

El catalizador usado en los ejemplos 1 a 5 era una forma cristalina púrpura de titanio.

5. Se introdujeron en un recipiente de reacción purgado al vacío, 55 ml (500 milimoles) de tetracloruro de titanio y 100 ml del mismo diluyente usado en la preparación de catalizador de los ejemplos 1 a 5. Se enfrió la solución a 0°C y se añadieron lentamente 600 ml de una solución 0,75 molar de cloruro di-isobutil-alumínico en el mismo diluyente, durante un
10. periodo de 6 horas. La mezcla se agitó durante toda la noche y se dejó calentar a temperatura ambiente (15 a 20°C). Luego se elevó la temperatura a 100°C y se mantuvo a este nivel durante 4 horas. Seguidamente se lavó el catalizador repetidas veces con diluyente frío, hasta que los lavados quedaron sustancialmente libres de cloruro, detectado por nitrato de plata acuoso.
- 15.

El catalizador tenía la siguiente fórmula aproximada:



20. El examen por rayos X mostró sólo la presencia de la forma beta de Cl₃Ti.

25. Este material de tricloruro de titanio se dispersó luego añadiendo lentamente 19 ml (unos 100 milimoles) de deceno-1 a una suspensión agitada de 25 milimoles del β -Cl₃Ti en 225 ml del diluyente hidrocarburo, a temperatura ambiente. Después de agitar durante 18 horas, se añadieron 23 ml de una solución al 25% en peso de cloruro dietil-alumínico y se agitó el matraz durante otras 6 horas. No se aplicó ningún enfriamiento a la mezcla durante este tratamiento. El catalizador se obtuvo en forma
30. de fina dispersión.

373017.40



Ejemplo 7

Dispersión usando un copolímero de etileno/propileno.

5. En un autoclave de 5 litros, mantenido bajo nitrógeno a 60°C, se añadieron 3 litros del mismo diluyente hidrocarburo usado en los anteriores ejemplos. Luego se purgó al vacío el autoclave para desgasificar el diluyente y se restableció una atmósfera de nitrógeno en aquél. Al diluyente se añadieron 60 milimoles de cloruro dietil-alumínico como solución al 25% en peso en el diluyente hidrocarburo. Seguidamente se introdujo propileno líquido en el autoclave, hasta que la presión fué de 2,15 Kg/cm² (Kilos por centímetro cuadrado manométricos). Se interrumpió la alimentación de propileno y entonces se introdujo etileno en el autoclave, hasta que la presión total en éste hubo subido a 4,2 Kg/cm².
- 10.
15. Se cargaron en el autoclave bajo presión 30 milimoles de tricloruro de titanio (como se describe en los ejemplos 1 a 5) y se interrumpió la alimentación de etileno. Después de 2 minutos, se restableció la alimentación de etileno a razón de 258 g/hora, que se continuó durante 7 minutos antes de interrumpirse la alimentación citada. Se cargaron 110 ml de propileno líquido en el autoclave, seguido de 1 litro del diluyente hidrocarburo. Dos minutos después se reinició la alimentación de etileno a razón de 258 g/horas y al cabo de 5 minutos se redujo el ritmo de flujo a 201 g/hora durante otros 5 minutos.
- 20.
25. Luego se interrumpió la alimentación y se ventiló lentamente el autoclave, purgándose luego con nitrógeno.
30. Como resultado de este tratamiento, el catalizador se disoció para dar una fina dispersión. La dispersión de catalizador se colocó en un matraz para su almacenamiento, se enfrió y trató con otros 60 milimoles de cloruro dietil-

373017



-alumínico, antes de usarse para la polimerización.

Ejemplo 8

Dispersión de un componente Cl₄Ti reducido con aluminio.

5. Se obtuvo un catalizador dispersado usando como componente tricloruro de titanio un material obtenido mediante la reducción de tetracloruro de titanio con aluminio y tricloruro de titanio comercialmente obtenible como Stauffer AA y Toho TAC 131.

10. El tricloruro de titanio se usó como suspensión 0,1 molar en diluyente hidrocarburo, en presencia de cloruro dietil-alumínico en una relación molar entre tricloruro de titanio y compuesto alumínico de 1:2. La mezcla se mantuvo a 60°C y se añadió hexeno-1 en la proporción de 6 moles de éste por mol de tricloruro de titanio.

15. Después de 1,5 horas, la dispersión se había completado esencialmente, teniendo la mayoría de las partículas un tamaño de unas 2 micras. Se dejó la mezcla durante toda la noche a temperatura ambiente y no se produjo ningún cambio ni sedimentación.

20. Ejemplo 9

Dispersión de un componente Cl₄Ti reducido con hidrógeno.

25. Se obtuvo un catalizador dispersado usando como componente tricloruro de titanio un material obtenido por la reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno, comercialmente obtenible como tricloruro de titanio Stauffer HA.

30. El procedimiento usado fué esencialmente como el descrito en el ejemplo 8, con la excepción de que se usó trietil-aluminio en lugar de cloruro de dietil-aluminio, siendo la relación molar entre trietil-aluminio y tricloruro de titanio de 0,25:1.

- 21 - 373017



Al cabo de una hora, la dispersión se había completado esencialmente, teniendo la mayoría de las partículas un tamaño de unas 2 micras. No hubo ningún cambio al dejarse reposar durante toda la noche el catalizador dispersado.

5.

Ejemplo 10

Dispersión con deceno-1.

El tricloruro de titanio usado era del tipo descrito en los ejemplos 1 a 5.

10. A una suspensión que era 0,1 molar con relación al tricloruro de titanio y 0,4 molar con relación al cloruro dietil-alumínico, se añadió deceno-1 en una proporción equivalente a 4 moles de deceno-1 por cada mol de Cl_3Ti . No se aplicó ningún calentamiento ni enfriamiento a la suspensión durante el tratamiento con deceno-1. Se obtuvo una fina dispersión

15. que no se sedimentó durante toda la noche.

Ejemplos 11-15

Polimerización de etileno.

Los catalizadores dispersados de los ejemplos 6 a 10 se diluyeron y usaron para la polimerización de etileno, tal y como se expone en los ejemplos 1 a 5. Los detalles de la polimerización y algunas propiedades del producto polímero se exponen en la tabla 2. En los ejemplos 11 y 12, las dispersiones de catalizador se diluyeron con iso-octano, en tanto que en los ejemplos 13 a 15 el diluyente usado fué el mismo líquido hidrocarburo usado para el proceso de dispersión de catalizador.

20.

25.

30.

En los ejemplos 11,12,13 y 15, la relación molar entre tricloruro de titanio y cloruro dietil-alumínico era de 1:4, que se consiguió añadiendo otra cantidad de activador al catalizador dispersado durante la operación de dilu-

373017



ción, en caso necesario. En el ejemplo 14. el catalizador dispersado contenía 0,25 mol de trietil-aluminio por mol de tricloruro de titanio, y a esto se añadió suficiente cloruro dietil-alumínico para dar una relación molar entre cloruro dietil-alumínico y tricloruro de titanio de 3:1. El catalizador del ejemplo 14 tenía por consiguiente un sistema activador mezclado

373017

373017

Ejemplo	Catalizador usado	Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (segundos)	Concentración de catalizador (moles/l)	Catalizador en el gas (ppm)	Conversión a poliuretano (%)	I.F.M.	Exponente de tensión	Tensión elástica Kg/cm ²	Tensión de rotura Kg/cm ²	Densidad (g/cm ³)	Alargamiento hasta la rotura (%)	Conversión (moles de poliuretano/mol de Cl ₂)
11	6	1600	200	95	0.0025	0.95	9.5	3.3	1.26	322,0	230,6	0.964	680	100,000
12	7	1600	200	100	0.0025	1.9	10.5	3.9	1.29	296,7	240,5	0.960	960	54,000
13	8	2000	200	70	0.005	2.1	8.5	1.5	1.25	293,2	349,3	0.957	1280	40,000
14	9	2000	200	100	0.01	3.3	10.0	0.6	1.48	286,1	330,4	0.956	1130	30,000
15	10	2000	200	70	0.0025	1.7	9.0	1.8	1.31	289,7	319,9	0.956	1210	53,000

20 NOV. 1969

Madrid

373017

T A B L A 2
=====

Ejemplo	Catalizador usado	Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo medio de residencia. (segundos)	Concentración de catalizador (moles/l)	Catalizador en el gas (moles ppm).	Conversión de el a poli-mero (%).
11	6	1600	200	95	0.0025	0.95	9.5
12	7	1600	200	100	0.0025	1.9	10.5
13	8	2000	200	70	0.005	2.1	8.5
14	9	2000	200	100	0.01	3.3	10.0
15	10	2000	200	70	0.0025	1.7	9.0

20 NOV 1969

373017

sión de etileno mero (%).	I.F.M.	Exponente de tensión	Tensión elásti- ca Kg/cm ²	Tensión de rotu- ra. Kg/cm ²	Densidad (g/cm ³)	Alargamiento has- ta la rotura (%)	Conversión (mg les de políme- ro/mol de Cl ₂ Fi
9.5	3.3	1.26	322,0	230,6	0.964	680	100,000
10.5	3.9	1.29	296,7	240,5	0.960	960	54,000
8.5	1.5	1.25	293,2	349,3	0.957	1260	40,000
10.0	0.6	1.48	286,1	330,4	0.956	1130	30,000
9.0	1.8	1.31	289,7	319,9	0.956	1210	53,000

20 NOV. 1969

Madrid

MORO Y MODEY
London Poly



A efectos comparativos, se exponen en la tabla 3 las propiedades de algunos polietilenos comercialmente obtenibles.

5.

T A B L A 3
=====

Polímero	I.F.M.	Exponente de tensión	Densidad (g/cm ³)	Tensión elástica Kg/cm ²	Tensión de rotura. Kg/cm ²	Alargamiento hasta la rotura (%)	$\frac{m}{l_0}$
A	4.1	1.43	0.963	918,5	194,8	120	7.95
B	0.3	1.84	0.954	305,8	267,2	690	5.92
C	0.8	1.65	0.960	303,7	316,4	930	7.16

Se preparó el polímero A usando un proceso Ziegler convencional a baja presión, mientras que los polímeros B y C se prepararon usando un catalizador de óxido de cromo.

25.

Se observará que las tensiones elásticas y las tensiones de rotura son generalmente similares en las tres tablas, pero que para polímeros de un determinado I.F.M. Los alargamientos con polímeros según la presente invención son mucho mayores.

30.

Se efectuó otra serie de experimentos para



dispersar catalizadores usando diferentes técnicas.

Ejemplo 16

5. Se trató una suspensión 0,1 molar del componente Cl_3Ti descrito en los ejemplos 1 a 5 con hexeno-1 en la proporción de 6 moles de éste por mol de Cl_3Ti y en ausencia de activador añadido, a 60°C.

10. Al cabo de una hora, se había producido la dispersión del catalizador, dando una mayoría de partículas de un tamaño de 2 micras aproximadamente. Esto indica que la dispersión puede efectuarse en ausencia de activador añadido.

Ejemplo 17

15. A una suspensión 0,1 molar del componente Cl_3Ti descrito en los ejemplos 1 a 5, se añadió trimetil-aluminio en una proporción suficiente para dar una relación entre tricloruro de titanio y trimetil-aluminio de 1:2.

20. Esto se trató luego a 60°C con 6 moles de hexeno-1 por cada mol de tricloruro de titanio. La dispersión del catalizador a un tamaño de partícula de 1 micra aproximadamente, se completó al cabo de 6 minutos.

Ejemplo 18

25. Se usó el tricloruro de titanio empleado en el ejemplo 8, en un procedimiento como el descrito en el ejemplo 16. Al cabo de 3,5 horas, se había producido la dispersión, dando una mayoría de partículas de 1 a 2 micras de tamaño y algunas partículas mayores de 5 a 6 micras aproximadamente. Sin embargo, algunas de las partículas de catalizador originales no se habían dispersado.

Ejemplo 19

30. En un recipiente de 300 ml, provisto de



agitador, se colocaron 5 milimoles del tricloruro de titanio de los ejemplos 1 a 5 y 10 milimoles de cloruro dietil-alumínico, en un volumen total de 57,4 ml de diluyente hidrocarburo. La mezcla se mantuvo a 80°C y se añadieron 30 milimoles de buteno-1.

5. Se produjo la dispersión, dando partículas de tamaño aproximado de 1 micra, con algunas partículas mayores, de unas 5 micras. No se produjo ninguna separación de la suspensión durante toda la noche.

NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza 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
15. invento corresponde a dos solicitudes de Patente presentadas en Inglaterra Nos. 51417/68 de 30 de octubre de 1968 y 53064/68 de 8 de noviembre, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se
20. solicita un ler. Certificado de Adición en España por: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 353.811, concedida el 18 de diciembre de 1968, por: PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO, caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 353.811, concedida el 18 de diciembre de 1968, por: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO", en el que éste es polimerizado a una temperatura no inferior a 125°C y a una presión no inferior a 500 atmósferas,
30. usando un catalizador de tipo Ziegler, caracterizadas porque



dicho catalizador comprende una combinación de un activador órgano-alumínico y un componente de titanio trivalente, en el que dicho componente de titanio trivalente ha sido finamente dispersado usándolo, solo o junto con activadores órgano-alumínico, añadido, como catalizador para la preparación de una proporción menor de un polímero amorfo.

5.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la polimerización del etileno se efectúa a 140-300°C y a una presión de 1000 a 3000 atmósferas.

10.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque la polimerización del etileno se efectúa bajo condiciones de temperatura y presión tales que den una sola fase fluída.

15.

4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque la polimerización del etileno se efectúa a 160-260°C y a una presión de 1400 atmósferas por lo menos.

20.

5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque la polimerización del etileno se efectúa en presencia de un agente de transferencia de cadenas, particularmente hidrógeno.

25.

6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el compuesto de titanio trivalente es un trihaluro de titanio preparado mediante la reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno, aluminio o, preferiblemente, un compuesto órgano-alumínico.

30.

7.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque el componente de titanio trivalente ha sido dispersado usándolo, junto con un activador órgano-alumínico, como catalizador para la polimerización de

373017



una alfa-olefina sin ramificar que contiene por lo menos 5 átomos de carbono.

5. 8.- Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas porque se encuentran presentes de 3 a 20 moléculas de la alfa-olefina por cada átomo de titanio trivalente.
10. 9.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque el componente de titanio trivalente ha sido dispersado usándolo, junto con un activador órgano-alumínico, como catalizador para la polimerización de etileno, propileno o buteno-1, a una temperatura de 60°C por lo menos.
15. 10.- Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas porque se polimerizan buteno-1 a una temperatura de 80°C por lo menos.
20. 11.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque el componente de titanio trivalente ha sido dispersado usándolo, junto con un activador órgano-alumínico, como catalizador para copolimerización de una mezcla de alfa-olefina, particularmente una mezcla de etileno y propileno, para dar un copolímero amorfo en el que los constitutivos monómeros están irregularmente distribuidos dentro de la cadena monómera.
25. 12.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque el componente de titanio trivalente ha sido dispersado usándolo, en sustancial ausencia de activador órgano-alumínico añadido, como catalizador para la polimerización de una alfa-olefina de 2 a 16 átomos de carbono.
30. 13.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque el componente de titanio

373012



trivalente es tricloruro de titanio preparado mediante la reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto órgano-alumínico, cuyo tricloruro de titanio ha sido dispersado usándolo, junto con un activador órgano-alumínico, como catalizador para la preparación de una alfa-olefina sin ramificar que contiene por lo menos 5 átomos de carbono.

14.- Mejoras según la reivindicación 13, caracterizadas porque el tricloruro de titanio es la forma beta del mismo.

15.- Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque se polimeriza etileno en una proporción de 40.000 moles por lo menos de etileno por mol de compuesto titánico trivalente.

16.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 353.811, concedida el 18 de diciembre de 1968, por: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 20 NOV. 1969

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
F. Hernández Ruiz

