

374025

P.- 43.418
44142
K-25(MIP)MS



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	_____
CLASIFICACION P. C.	_____
CLASE <u>C 08</u>	_____
SUBCLASE <u>F</u>	_____

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

entidad / de nacionalidad japonesa

con domicilio en 2-5, 3-chome, Kasumigasaki, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japón.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIETILENO"

(Clase Internacional C08f)



Esta invención se refiere a un procedimiento -
para la preparación de un polímero o copolímero de etileno que comprende polimerizar o copolimerizar etileno -
en fase de solución para formar una fase líquida que con-
tiene polímero (la fase de solución excluye la existen-
cia de un polímero o copolímero en fase sólida, pero in-
cluye tal polímero en estado fundido) en presencia de -
una cantidad reducida de catalizador al tiempo que se -
evita la reducción de la actividad catalítica a las al-
tas temperaturas que pueden emplearse para la polimeri-
zación del etileno, evaporar y separar el disolvente --
con una eficiencia de separación del disolvente mejorada
utilizando para ello diestramente el calor del producto
de polimerización líquida, y recuperar el polímero o co-
polímero de etileno reblandecido resultante como tal, o
bien transformarlo ulteriormente, por ejemplo, granulán-
dolo hasta reducirlo a tamaños de grano uniformes, ta--
les como bolitas, por cualquier medio de moldeo conven-
cional, tal como la conversión en gránulos con un granu-
lador.

Más particularmente, el procedimiento de la in-
vención comprende polimerizar etileno en fase de solu-
ción que contiene opcionalmente una pequeña cantidad de
al menos otro comonomero a temperaturas que van de 160º
a 300ºC, y a presiones que van de 30 a 200 kg/cm² (pre-
sión manométrica), en un disolvente de polimerización --
seleccionado del grupo constituido por pentanos, hexa-
nos y heptanos de cadena abierta y cíclicos, en presencia
de un catalizador de Ziegler sostenido por un soporte --
formado mezclando.

374025



(a) un componente de catalizador de un metal -
de transición seleccionado del grupo constituido por ha-
luros de titanio y vanadio que está fijado sobre un so-
porte seleccionado de entre, por ejemplo, óxidos, óxidos
5 hidratados, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, fosfatos,
y haluros de magnesio y manganeso (II), y

(b) un componente de catalizador organometáli-
co seleccionado del grupo constituido por compuestos de
organoaluminio y dialquil-zinc, mientras que se mantie-
10 ne la concentración de polímero en el sistema de polime-
rización en un valor no superior a 20% en peso, y contro-
lando la temperatura de polimerización haciendo circular
para ello un gas inerte forzosamente a través de la zona
de polimerización, (c) someter el producto de reacción -
15 de la fase líquida que contiene el polímero o copolímero
de etileno resultante en estado fundido a una presión -
más baja, no mayor que la presión de polimerización, que
permite la vaporización del disolvente, para evaporar y
separar el disolvente de la fase líquida, reciclar los -
20 vapores del disolvente al sistema de polimerización para
controlar la temperatura de polimerización, y al mismo
tiempo recuperar el polímero o copolímero de etileno re-
blandecido o en estado fundido del que se ha eliminado -
el disolvente, siendo la técnica particularmente ventajo-
25 sa tal que el flujo del producto de reacción de la fase
líquida precedente se lleva a una zona de división del -
polímero que se mantiene a dicha presión más baja no ma-
yor que la presión de polimerización para permitir la va-
porización del disolvente de polimerización en la fase --
30 líquida, y está construída de tal manera que impedirá el



escape de los vapores de disolvente de dicho flujo, sir-
viendo dicha zona de división del polímero para transfe-
rir el producto de reacción así como para dividir fina-
mente el polímero en estado fundido contenido en dicha -
5 fase líquida por la acción de un flujo turbulento produ-
cido por los vapores de disolvente; luego se conduce --
continuamente el flujo que contiene las partículas de -
polímero en estado fundido finamente divididas a una zo-
na de recuperación de polímero en la que los vapores del
10 disolvente se evaporan, separan y dejan escapar de dicho
flujo, y el polímero o copolímero de etileno remanente, -
finamente dividido, reblandecido o en estado fundido se
recupera como tal, o bien se somete posteriormente a --
otros medios de moldeo tales como granulación, para ser
15 recuperado como un producto moldeado tal como en bolitas.

Se conocen algunas propuestas concernientes a
intentos de separar poliolefinas sólidas de soluciones -
de poliolefinas en un disolvente volátil, o de las obte-
nidas en la polimerización en solución de olefinas por -
20 utilización de técnicas de evaporación instantánea (p. -
ej., Patente Británica Núm. 971.420).

Un aspecto común de las propuestas es que la -
temperatura de la solución del polímero caliente en el -
disolvente se rebaja hasta el punto de solidificación -
25 del polímero en la solución o hasta el punto en el que -
el polímero no se solidifica pero deja de fluir, vapori-
zando el disolvente previa una reducción brusca en la --
presión. Es decir, que se hace fluir la solución del po-
límero en el disolvente en un espacio suficientemente --
30 grande que permita la vaporización súbita del disolvente



contenido en la solución y el escape de los vapores, tal como una cámara de evaporación instantánea, para ocasionar la vaporización instantánea de una porción importante del disolvente, y sustraer simultáneamente de la solución el calor latente de vaporización a fin de que --
5 pueda solidificarse el polímero contenido en la misma.

Sin embargo, de acuerdo con tales técnicas conocidas, las partículas polímeras sólidas resultantes, -- por ejemplo, partículas fibrosas, contienen todavía en
10 su masa una cantidad apreciable de disolvente residual, -- y deben separarse ulteriormente del mismo, por ejemplo, por compresión.

Como una mejora de los anteriores métodos que utilizan la evaporación instantánea, se ha propuesto calentar una solución de polímero en un disolvente obtenida por polimerización a temperatura y presión más bajas
15 tales como 50°C y 6 atmósferas, a una temperatura (200-260°C) tal que el polímero adquiera el estado capaz de fluir fácilmente extruible a temperatura superior a su -- punto de fusión a presión elevada, y llegar después de
20 ello la solución calentada a una cámara de evaporación -- instantánea como se ha descrito arriba para producir la evaporación instantánea del disolvente, calentándose dicha cámara para hacer que el polímero se recupere en la
25 zona de evaporación instantánea en estado líquido, y -- enviar el disolvente que sale de la cámara en estado sobrecalentado al sistema de recuperación (Patente Francesa Núm. 1.515.825). La última patente citada indica también que en dicha zona de evaporación instantánea puede
30 practicarse al mismo tiempo un arrastre con vapor de agua



sobrecalentado, con objeto de impedir que el disolvente permanezca en el polímero.

5 En la proporción anterior, el polímero capaz -
de fluir del que se ha eliminado el disolvente puede en-
viarse directamente a una máquina de moldeo tal como un
nodulizador por medio de una bomba de extrusión y mol-
dearse en la forma deseada.

10 No obstante, la proposición arriba citada va -
acompañada de defectos tales como que, debido a que la
polimerización se lleva a cabo a temperaturas relativa-
mente bajas, una parte importante del calor de polimeri-
zación generado se elimina por enfriamiento con el fin -
de controlar la temperatura de polimerización, y por tan-
to no puede utilizarse como energía para contribuir a la
15 evaporación instantánea; en consecuencia, que la mezcla
de polímero y disolvente tal como se recupera del reac-
tor de polimerización tiene que ser calentada posterior-
mente a 200-260°C como se ha mencionado arriba para su-
ministrarle energía térmica antes de someterla a la eva-
poración instantánea; que el polímero se deteriora térmi-
camente en el calentador; y que, debido a que el políme-
ro formado en el sistema de polimerización está presente
en estado sólido, es decir, que el producto de reacción
se encuentra en forma de papilla de polímero, es difícil
25 agitar suficientemente el sistema o conseguir la difusión
del monómero (si se halla en estado gaseoso), requirién-
dose una cantidad de energía muy grande para la agita-
ción.

30 Si se intenta realizar la polimerización a la
temperatura y presión mínimas posibles como se ha indica-



do arriba para obtener el polímero en un estado próximo al de solución (homogéneo), con objeto de evitar los defectos que anteceden, es preciso utilizar una cantidad mucho mayor de disolvente, y es inevitable la consiguiente disminución de productividad. Por lo demás, la presencia de una gran cantidad de disolvente ocasiona una reducción mayor en la temperatura de la solución de polímero en el momento de la evaporación instantánea. En consecuencia, en lugar del polímero capaz de fluir deseado, lo más probable es que se obtenga un polímero solidificado. Así, pues, será necesario calentar la zona de evaporación instantánea permitiendo la separación y el escape de los vapores a temperaturas todavía más altas, con mayores desventajas en cuanto a operación y aparatos.

Por otra parte, dado que el polímero que queda después de la vaporización y escape de una parte sustancial del disolvente se obtiene como una masa de polímero en bloque capaz de fluir, está en contacto con el espacio de evaporación instantánea sólo en la superficie líquida del mismo, pudiendo esperarse difícilmente que tenga lugar un ulterior escape suficiente del disolvente que quede posiblemente en la masa de polímero sencilla en estado fundido, si bien el polímero líquido puede enviarse conveniente de manera directa a un extrusor.

Asimismo, se conocen también procedimientos de polimerización en los que los productos de reacción no se encuentran en estado de papilla (que contiene polímero sólido), como en el presente procedimiento. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Núms. 2.862.917 --



describe un procedimiento para polimerizar etileno a --
150°-300°C, y 40-200 atmósferas, según el cual se obtie-
ne polietileno de tenacidad mejorada, pero la cantidad -
de catalizador requerida no se reduce, debido probable--
5 mente a que el catalizador de Ziegler ordinario, no so--
portado, exhibe sólo una actividad baja a temperaturas -
tan altas.

Se conoce también un intento de reducir la --
cantidad de catalizador requerida para la polimerización
10 del etileno empleando altas presiones tales como al me-
nos 500 atmósferas y temperaturas de 175-300°C para la -
reacción, según la Patente de EE.UU. Núm. 2.882.264. La
esencia del procedimiento reside en la adopción de pre--
siones de reacción extremadamente altas tales como al -
15 menos 500 atmósferas, preferiblemente 1000-2000 atmósfe-
ras, con objeto de reforzar la reducida actividad del -
catalizador a temperaturas altas, y para reducir al pro-
pio tiempo la cantidad de catalizador. La conveniencia -
comercial de este procedimiento no es en conjunto alta,
20 debido a que la ventaja del menor gasto de catalizador
se ve más que neutralizada por las desventajas proceden-
tes del empleo de presiones tan altas, por ejemplo, el
enorme coste del equipo.

Los autores de la presente invención han lle-
25 vado a cabo estudios laboriosos con el propósito de eli-
minar los defectos precedentes en las reacciones a tem-
peratura y presión elevadas propuestas hasta ahora, así
como los defectos en la separación por evaporación ins--
tantánea del disolvente de polimerización, y han descu--
30 bierto que puede conseguirse dicho propósito mediante la



polimerización en las condiciones especificadas de utilización del catalizador de Ziegler fijado sobre un soporte y eliminación del disolvente que se han descrito al comienzo de esta Memoria descriptiva. En particular, --

5 cuando el producto de la polimerización en fase líquida que contiene polímero o copolímero de etileno en estado fundido se somete a una presión que es menor que la presión de polimerización para permitir la vaporización --

10 del disolvente en el líquido de reacción, y el vapor de disolvente separado de este modo se recicla al sistema de polimerización para controlar la temperatura de polimerización, se pueden resolver al mismo tiempo la totalidad de los defectos precedentes. Por lo demás, de acuerdo con la técnica más preferida, se da un procedimiento --

15 original para dividir finamente el polímero en estado fundido que resulta como producto de reacción en fase líquida, al mismo tiempo que se impide el escape de los vapores de disolvente del flujo de producto de la reacción, siendo el procedimiento totalmente diferente de la separación instantánea convencional en su concepción técnica,

20 y después de ello el flujo o corriente que contiene partículas de polímero finamente divididas se somete a la presión más baja antes citada para producir la separación del disolvente y el polímero, que se asemeja más --

25 bien a una simple separación natural gas-líquido que a una separación por "evaporación instantánea" en el sentido convencional, reciclándose análogamente los vapores de disolvente así separados al sistema de polimerización. De este modo puede evitarse la reducción de la actividad catalítica en la polimerización a temperatura alta, y pue

30



de llevarse a cabo satisfactoriamente la polimerización
con una cantidad reducida de catalizador. Además, puede -
eliminarse el desventajoso consumo de energía térmica --
inevitable en la técnica anterior, y puede separarse el
5 disolvente con una eficiencia mejorada.

La causa de esta eficiencia mejorada en la se-
paración del disolvente no está del todo clara, pero pro-
bablemente una de las causas sea que la mezcla de reac--
ción que contiene polímero de acuerdo con esta invención
10 se pone en contacto con el flujo de vapores de disolven-
te a alta velocidad que contribuye a la evaporación y -
separación del disolvente contenido en el polímero en la
zona de división del polímero en la etapa original (c),
y se obtiene como un aglomerado de partículas de políme-
15 ro o copolímero de etileno reblandecido finamente dividi-
das no desprovistas totalmente de capacidad de fluir, o
como una fase continua de fundido, en la zona de recupe-
ración de polímero, manteniendo así el contacto con el --
espacio de la zona de recuperación de polímero y permi--
20 tiendo ulterior separación y escape de del disolvente en
la superficie de cada partícula, conservando al mismo --
tiempo un estado tal que pueda suministrarse fácilmente
a medios de transformación tales como un extrusor.

De acuerdo con esto, el objeto de la presente -
25 invención es proporcionar un procedimiento para obtener -
polímero o copolímero de etileno en forma de partículas -
reblandecidas, o de fundido continuo, o bien como produc-
tos moldeados tales como bolitas, película, lámina, tubo,
etc., con ayuda de medios de moldeo adicionales y opcio-
30 nales, por una serie integrada de operaciones, a partir -



de un sistema de reacción de polimerización de etileno, con una eficiencia mejorada de separación de disolvente y con notables ventajas operativas y de equipo, procedimiento del que se han eliminado diestramente los inconvenientes de las técnicas anteriores arriba descritos.

Muchos otros objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de las descripciones que siguen.

De acuerdo con el presente procedimiento, el componente del catalizador constituido por un compuesto de halógeno y un metal de transición fijado sobre un soporte como se especifica en (a), se mezcla con un componente de catalizador formado por un compuesto organometálico especificado en (b), y el catalizador de Ziegler fijado sobre un soporte resultante se emplea en la polimerización o copolimerización en solución del etileno -- (polimerización en fase de solución definida anteriormente en esta Memoria) a temperaturas comprendidas entre -- 160° y 300°C, preferiblemente entre 200 y 250°C, en un disolvente de polimerización, bajo una presión de polimerización comprendida en el intervalo de 30 a 200 kg/cm² -- (presión manométrica), preferiblemente de 40 a 100 kg/cm² (manom.) que es lo suficientemente alta para mantener el disolvente en estado líquido. La polimerización se lleva a cabo mientras que se mantiene la concentración del polímero presente en el sistema en estado disuelto en el disolvente o fundido como tal, en un valor mayor del 20% en peso.

Así, se obtiene un producto de polimerización en fase líquida (no en forma de papilla) que contiene po-



límero o copolímero de etileno en estado fundido, el cual
 es un líquido de viscosidad considerablemente alta que -
 contiene una parte del polímero formado en estado fundi-
 do y la parte restante del polímero disuelta en el disol-
 5 viente. En la presente memoria descriptiva, por tanto, el
 producto en forma de papilla queda excluido del alcance
 del término "producto de polimerización que contiene po-
 límero o copolímero de etileno en estado fundido".

Con el empleo del catalizador de Ziegler fija-
 10 do sobre un soporte arriba mencionado, pueden evitarse -
 la reducción de la actividad catalítica en la polimeriza-
 ción a alta temperatura y el aumento consiguiente de la
 cantidad de catalizador sin emplear una presión extrema-
 damente alta, sino que la polimerización a alta temperatu-
 15 ra puede llevarse a cabo en presencia de una cantidad re-
 ducida de catalizador, lo cual elimina la necesidad de -
 separar el catalizador después de la polimerización, el
 propio tiempo que se mantiene un nivel suficientemente -
 alto de actividad catalítica. Así, debido a que la polime-
 20 rización se lleva a cabo a temperaturas mucho mayores que
 las empleadas en la proposición antes mencionada respec-
 to a la mejora del sistema de evaporación instantánea, -
 el calor generado durante la reacción de polimerización -
 puede utilizarse ventajosamente para mantener el producto
 25 de reacción que contiene polímero o copolímero de etile-
 no en estado fundido en fase líquida. En contraste con di-
 cho sistema de evaporación instantánea conocido, por con-
 siguiente, es innecesario en el presente procedimiento --
 calentar adicionalmente el producto de reacción retirado
 30 del sistema de polimerización antes de proceder a la eva-

10-1-70

374025



poración instantánea, a fin de mantener el producto en estado fundido también después de dicha evaporación instantánea. Esto hace que el presente procedimiento sea -
 claramente superior al procedimiento conocido en lo que
 5 se refiere a sencillez operativa y a balance térmico.

Normalmente, se genera una gran cantidad de calor durante la polimerización de olefinas; por ejemplo, en el caso de la homopolimerización del etileno se generan aproximadamente 800 kcal/kg (de polímero). Conven--
 10 cionalmente, el calor de polimerización se ha eliminado en el mayor grado posible por enfriamiento, debido a que en la mayoría de los casos las temperaturas de polimeri--
 zación se mantienen a un nivel tan bajo que no es supe--
 rior a 100°C. Asimismo, los autores de la presente inven--
 15 ción han resuelto los diversos problemas inherentes a la polimerización a temperatura elevada y han hecho total--
 mente factible dicha técnica, aprovechando la mayor parte del calor de polimerización para mantener la tempera--
 tura controlada del sistema de polimerización. Por con--
 20 siguiente, la solución que contiene el producto polímero en estado fundido tal como sale del sistema de polimeri--
 zación puede utilizarse en la etapa subsiguiente sin calentamiento alguno.

De acuerdo con la presente invención, el con--
 25 trol de la temperatura de polimerización se efectúa normalmente por circulación forzada de un gas inerte a través de la zona de polimerización, y el calor de polimeri--
 zación del etileno puede eliminarse enfriando el disolven--
 te vaporizado forzosamente por el gas inerte y reciclan--
 30 do el disolvente licuado al reactor de polimerización. -



Es decir, que la temperatura en el reactor de polimerización se controla utilizando el calor de evaporación - del disolvente. Variando la cantidad de gas inerte que se hace circular forzosamente a través del sistema, la cantidad vaporizada de disolvente puede controlarse op-

5 cionalmente para regular la temperatura de polimerización.

Como gas inerte, normalmente se utilizan aquellos gases que no inactivan el catalizador, tales como - nitrógeno, hidrógeno, etc., si bien el etileno gaseoso - que no haya reaccionado, y ocasionalmente otros gases - olefínicos copolimerizables, son aptos para incorporarse mezclados en el gas de circulación. Se prefiere particularmente el uso de hidrógeno porque de este modo se puede esperar simultáneamente el efecto controlador del peso

10 molecular.

15

Como resultado de adoptar el sistema de circulación de gas como medio de control de la temperatura - de polimerización, el gas inyectado en la solución de - polímero (fase líquida que contiene polímero) desde el - fondo del reactor de polimerización, se dispersa y se -- eleva a través de la solución al propio tiempo que agita esta última. No obstante, a fin de que el gas se disperse en forma de burbujas finas y uniformes, la solución de - polímero debe tener una viscosidad no mayor de 1000-2000

20 cp, es decir, que la concentración de polímero en la solución no deberá ser normalmente mayor del 20% en peso. -- A las viscosidades mayores que el límite superior arriba indicado, no sólo comienza a observarse un efecto de agitación insuficiente, sino que además el gas tiende a canalizarse a través de la solución de polímero. Teniendo -

25

30



en cuenta también este aspecto, la concentración de polímero presente en el sistema de polimerización tiene - que someterse a una cierta limitación.

5 De acuerdo con ello, se controla la cantidad de aporte de etileno, teniendo en consideración convenientemente la cantidad de catalizador utilizada, el -- tiempo de residencia, la temperatura y presión de polimerización, etc., para mantener la concentración de polietileno en el reactor de polimerización en un valor -
10 no mayor del 20% en peso.

El control de la temperatura por circulación forzada de gas inerte facilita también la eliminación - del calor de polimerización. Por consiguiente, hace posible la polimerización a alta temperatura con un régimen de polimerización acelerado, con lo cual el aporte -
15 del producto etileno puede aumentarse notablemente en -- comparación con la técnica convencional.

Como soporte para la fijación del componente - de catalizador constituido por un metal de transición - especificado en (a), puede utilizarse cualquier miembro del grupo, por ejemplo, de óxidos, óxidos hidratados, -- hidróxidos, carbonatos, fosfatos y haluros de magnesio - o manganeso (II). Como ejemplos específicos de tal soporte, por ejemplo, pueden citarse óxido, hidróxido, y carbonato básico de magnesio, hidróxidos de manganeso(II),
25 fosfato, cloruro, bromuro, yoduro y oxiclорuro de magnesio, y cloruro de manganeso (II).

30 Soportes preferidos incluyen óxidos, compuestos de halógenos, hidróxidos, carbonatos, carbonatos básicos y fosfatos de dichos metales, entre otros, óxido,

15 E

hidróxido, cloruro, oxiclорuro, carbonato, carbonato básico, y fosfato de magnesio, y dicloruro y dihidróxido de manganeso.

5 Como compuestos halogenados de titanio y vanadio que se fijarán sobre dichos soportes, se emplean -- aquéllos que se encuentran en fase líquida o de vapor -- en las condiciones del tratamiento de fijación. Más específicamente, pueden emplearse compuestos halogenados de titanio tetravalente tales como tetracloruro, tetra--
10 bromuro, etoxitricloruro, dietoxidicloruro, y dibutoxicloruro de titanio; compuestos halogenados de vanadio tetravalente tales como tetracloruro de vanadio; y compuestos halogenados de vanadio pentavalente tales como --
15 oxitricloruro de vanadio; siendo particularmente preferidos los compuestos halogenados de titanio tetravalente, entre otros, el tetracloruro de titanio.

Con objeto de fijar uno de estos haluros de titanio o de vanadio sobre un soporte, puede emplearse cualquiera de los tratamientos efectivos para poner íntimamente en contacto el compuesto soporte sólido con el compuesto halogenado que se encuentra en estado líquido o gaseoso en las condiciones de tratamiento, tales como inmersión del soporte en el halogenuro líquido, inmersión del soporte en una solución del compuesto halogenado de titanio, paso de los vapores del compuesto halogenado de titanio a través de capas del soporte, etc. En una técnica preferida, se calientan las partículas del soporte sólido junto con el compuesto halogenado del metal de transición que se encuentra líquido en las condiciones de tratamiento, normalmente comprendidas entre la temperatura --
20
25
30



ambiente y 300°C, preferiblemente de 30 a 200°C, y más preferiblemente de 40 a 150°C, durante un período de tiempo que va de 10 minutos a 5 horas. Por razones obvias, el tratamiento se lleva a cabo en ausencia de oxígeno y de agua, preferiblemente en una atmósfera de gas inerte. Después de ponerse en contacto con el compuesto halogenado del metal de transición durante el tiempo deseado y a la temperatura deseada, el soporte se separa del compuesto halogenado del metal de transición que no ha reaccionado por filtración o decantación, se lava preferiblemente con compuesto halogenado del metal de transición fresco (esto es, que no se haya utilizado), y normalmente se lava con un disolvente inerte adecuado tal como hexano, heptano, keroseno, etc., a fin de separarlo del compuesto halogenado del metal de transición libre, no soportado, lo más completamente posible.

El compuesto halogenado del metal de transición así fijado sobre un soporte se convierte en una suspensión en un disolvente inerte, o en un polvo sólido del que se ha separado el líquido de lavado por volatilización en una corriente de gas inerte seco o en condiciones de presión reducida, y se utiliza como uno de los componentes del catalizador de polimerización.

Es permisible precalentar el soporte con anterioridad al tratamiento de fijación arriba indicado, por ejemplo, a 100-350°C, o someter el soporte a un pretratamiento térmico a presión reducida.

Como componente organometálico del catalizador, puede utilizarse cualquiera de los compuestos de organoaluminio normalmente usados como componentes de cataliza-

15 EN 1970

5 dores Ziegler, pero es preferiblemente no emplear aquéllos que se descomponen a temperaturas de polimerización tan altas como las empleadas en el presente procedimiento. Como otros componentes organometálicos del catalizador, pueden emplearse compuestos de dialcohol-zinc, -tales como dimetil-zinc, dietil-zinc, etc.

10 Ejemplos de compuestos de organoaluminio preferidos incluyen trietilaluminio, tributilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilamino, -sesquicloruro de etilaluminio, etc.

15 En la presente invención, el polímero de etileno en el producto de reacción líquido se halla en estado fundido en el sistema de polimerización, y una porción del mismo está probablemente disuelta en el disolvente de polimerización.

20 El presente procedimiento puede aplicarse también ventajosamente a un producto de reacción que contenga homopolímero de etileno, o copolímero de etileno con una pequeña cantidad de al menos otro comonomero copolimerizable seleccionado del grupo, por ejemplo, de --propileno, buteno, estireno, y butadieno. La cantidad -"pequeña" significa preferiblemente un contenido de comonomero no mayor que un 20% en peso en el copolímero.

25 Evidentemente, el disolvente de polimerización debe ser inerte frente al catalizador Ziegler fijado sobre un soporte que se emplee. Como tal disolvente, pueden utilizarse hidrocarburos saturados de cadena abierta o cíclicos de 5 a 7 carbonos, siendo particularmente --preferidos el uso de tales hidrocarburos de 6 y/ó 7 átomos de carbono, esto es, hexano, ciclohexano y/o fracción

10-1-70

374025



de heptanos, desde el punto de vista de la facilidad de recuperación del disolvente de polimerización y de la -- economía térmica. Los hidrocarburos saturados que contienen un número excesivamente grande de átomos de carbono requieren una gran cantidad de calor para su volatilización después de su empleo como disolvente de polimerización. Por consiguiente su empleo es desventajoso, aunque no imposible. Y por otra parte, los hidrocarburos saturados de un número demasiado bajo de átomos de carbono, no sólo son difíciles de recuperar, sino que además la temperatura de polimerización puede ser superior al punto crítico del disolvente, y por consiguiente son inadecuados.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, la operación de la etapa (c) se lleva a cabo preferiblemente por procedimientos de combinación originales de un concepto técnico notablemente diferente al de los medios de evaporación instantánea puestos en práctica convencionalmente para la eliminación de disolventes.

Es decir, que el producto líquido de reacción -- que contiene polímero o copolímero de etileno a temperaturas tan altas como al menos 160°C en estado fundido en el disolvente de polimerización (como se dijo anteriormente, una porción del producto polímero está probablemente disuelta en el disolvente), se conduce a una zona de división del polímero que satisface las condiciones (i) e (ii) indicadas a continuación, y cuya misión es transferir el flujo de dicho producto líquido de reacción, así como dividir finamente el polímero fundido contenido en dicho flujo:



(i) que la presión de la zona está controlada en un nivel inferior no más alto que la presión de polimerización, para permitir la vaporización del disolvente de polimerización en el producto de reacción líquido que contiene el homopolímero o copolímero de etileno en estado fundido, y

(ii) que la zona está construída de tal manera que impide que los vapores de disolvente formados a partir del flujo de producto de polimerización líquido escapen de dicho flujo.

Una tal zona puede formarse fácilmente instalando una válvula reductora en un punto adecuado del camino de transferencia, por ejemplo, en un tubo, y dejando una distancia suficientemente larga desde el punto de instalación de la válvula reductora hasta la zona de recuperación del polímero en la que el disolvente de polimerización se separa en forma de vapor del flujo de producto de reacción y se deja escapar del flujo ácido.

El flujo de producto de reacción que contiene polímero o copolímero de etileno en estado fundido se ajusta a tal nivel de presión más baja para permitir la vaporización del disolvente en esta zona, y el vapor de disolvente así formado o en formación avanza junto con el flujo de producto de polimerización que se desplaza a una velocidad considerablemente alta, formando un flujo turbulento como el que se ve en un tubo de salida de una pistola de pintado por pulverización. El polímero o copolímero de etileno en el flujo de producto de reacción, que permanece todavía fundamentalmente en el estado fundido, es finamente dividido por la acción violenta



de dicho flujo turbulento, de tal manera que se promueve la evaporación del disolvente contenido en el polímero o copolímero.

5 La etapa anterior es completamente diferente -
de la operación convencional de evaporación instantánea
que se lleva a cabo en una cámara de evaporación instan-
tánea que permite que los vapores de disolvente se es-
capen libremente del flujo de la solución calentada de
polímero. Es decir, que el fenómeno prácticamente tran-
10 sitorio que tiene lugar en las proximidades de la entra-
da a la cámara de evaporación instantánea en la evapora-
ción instantánea convencional se realiza como una sola -
etapa fundamental con clara ventaja.

15 Así pues, en la realización preferida del pre-
sente procedimiento, se forma un flujo de producto de -
polimerización que contiene partículas de polímero fun-
dido finamente divididas y vapores sobrecalentados de -
disolvente antes que el flujo de producto de polimeriza-
ción alcance la zona de recuperación del polímero en la
20 que el vapor de disolvente puede escapar libremente de -
manera continua a medida que se separa de dicho flujo. -
El flujo de producto de polimerización se conduce luego
a la zona de recuperación del polímero.

25 Esta zona de recuperación posee el espacio -
que permite un fácil escape de los vapores de disolvente
del producto de polimerización similarmente a la cámara
de evaporación instantánea de la técnica convencional. -
Asimismo, dado que una cantidad considerable de disolven-
te en estado de vapor se ha separado ya del polímero y -
30 éste se encuentra finamente dividido si bien retiene fun



damentalmente su estado fundido de acuerdo con la invención, el flujo del producto de reacción se conduce como un todo a la zona de recuperación del polímero en forma - fundamentalmente gaseosa, no teniendo lugar en la proximidad de la entrada a dicha zona un tal fenómeno de evaporación instantánea y violento como el que se ve en el procedimiento convencional. Por consiguiente, el polímero no toma la forma de partículas polímeras de textura fibrosa, y por lo mismo no es preciso separarlo del disolvente residual por compresión mecánica después de la recuperación. Por lo demás, el flujo de producto de polimerización retiene su alta temperatura a lo largo de toda la operación, y la violenta caída de temperatura -- que acompaña a la súbita evaporación y escape del disolvente de cada gota de líquido que se evapora instantáneamente, que tiene lugar en la cámara de evaporación instantánea del método convencional se ve claramente moderada, si bien es cierto que se observa una ligera disminución de la temperatura durante la etapa de división del polímero. Por todo ello, en la zona de recuperación del polímero de la invención tiene lugar un fenómeno que se asemeja más bien a la separación natural de la fase vapor contenida inicialmente en estado líquido a partir de la fase líquida continua, que al fenómeno de evaporación instantánea en sentido normal, aunque incidentalmente puede producirse un grado considerablemente pequeño de dicho "fenómeno de evaporación instantánea". Así, pues, es innecesario incorporar un tal procedimiento de calentamiento de baja eficiencia térmica consistente en calentar apreciablemente la zona de evaporación instantánea,

10-1-70

374025



15 E

dotada de una baja conductividad térmica, para mantener el polímero recuperado en forma de una masa continua que puede fluir como un solo bloque, procedimiento éste que se requiere en la previa patente francesa ya mencionada.

5

Así pues, el polímero o copolímero de etileno puede recuperarse fácilmente como un aglomerado de partículas de polímero reblandecidas y finamente divididas, - que conservan todavía cierta capacidad de fluir o fase - continua fundida, el cual puede recuperarse directamente, o someterse ulteriormente a medios de transformación tales como de extrusión.

10

No está claro por qué el polímero de acuerdo con esta invención se encuentra en gran proporción exento de disolvente. Debido probablemente a que el producto pasa por el estado de división en pequeñas partículas, - esto es, un estado que tiene una superficie enormemente extensa al mismo tiempo que mantiene, como mínimo, un estado reblandecido, se promueve el escape ulterior de disolvente en el espacio de la zona de recuperación del polímero, lo cual permite el escape de vapores de disolvente.

15

20

De acuerdo con ello, la combinación de las dos etapas anteriores en la realización preferida del presente procedimiento es diferente también de la evaporación instantánea en etapa múltiple. La originalidad del procedimiento reside en que se fija como una etapa diseñada -- claramente un fenómeno instantáneo que tiene lugar en la operación de evaporación instantánea convencional sin exhibir prácticamente su efecto potencial.

25

30

De acuerdo con el presente procedimiento se

374025



polímero o copolímero de etileno de al menos un estado -
reblandecido en la zona de recuperación del polímero pue-
de someterse directamente a medios de transformación ta-
les como un moldeador de pastillas, y convertirse en --
5 productos moldeados a través de una serie de procedimien-
tos, tales como pastillas, película, recipientes moldea-
dos por soplado, envases para transporte de mercancías, --
láminas, tubos, etc.

10 A continuación se explicará una realización -
preferida del aparato adecuado para llevar a la práctica
el presente procedimiento, con referencia al dibujo que
se adjunta, y en relación con el caso del polietileno.

El dibujo muestra el diagrama de flujo que com-
prende un aparato adecuado para la práctica de la presen-
15 te invención. Haciendo referencia al dibujo, el etileno,
el catalizador de polimerización, disolvente de polimeri-
zación, y si es necesario, el comonomero o comonomeros -
tales como propileno, buteno, etc., y el agente controla-
dor del peso molecular tal como hidrógeno, se introducen
20 en el reactor de polimerización 2 por la tubería de en-
trada 1.

El interior del reactor de polimerización 2 -
se controla una temperatura no menor de 160°C y a una --
presión no mayor de 200 kg/cm² (manométricos) a la cual
25 el disolvente empleado puede mantenerse en estado líqui-
do. Cuando se selecciona heptano como disolvente, la po-
limerización se lleva a cabo, por ejemplo, a 240°C y a -
80 kg/cm² (manom.). El tiempo de residencia se seleccio-
na preferiblemente dentro del campo de 30 minutos a 3 -
30 horas. El flujo de mezcla de producto de polimerización



que contiene polietileno retirado por la tubería 3 del reactor 2 se somete a una presión reducida controlada a 2 kg/cm^2 (manom). al pasar a través de la válvula reductora de presión 4, sin que tenga lugar calentamiento alguno.

El flujo de mezcla de producto de polimerización pasa a través de la tubería 5 a presión reducida, en la cual, formando un flujo turbulento que acompaña a los vapores de disolvente formados o en formación, y por la acción de dicho flujo turbulento, el polietileno en estado fundido existente en dicho flujo se divide finamente. Con la reducción de presión en dicha zona, tiene lugar también una disminución de la temperatura, pero no tan bruscamente como la que se observa normalmente en la evaporación instantánea convencional en espacio libre. Para evitar una excesiva inhibición de la formación de vapores de disolvente, que pueda interferir con la producción del flujo turbulento en dicha zona, pueden disponerse uno o varios medios de calentamiento en el punto ó puntos adecuados de la tubería 5 (no representados en el dibujo) para contribuir al efecto de división fina del polímero en estado fundido en el flujo de producto de reacción, así como para impedir la solidificación del polímero, aunque ello es innecesario si el flujo saliente del reactor de polimerización 2 tiene una temperatura lo bastante alta. La temperatura del flujo de producto de reacción formado en la zona de división del polímero en el tubo 5 se mantiene adecuadamente a $140-220^\circ\text{C}$ aproximadamente, utilizando para ello opcionalmente los dispositivos de calentamiento arriba indicados, y controlan-

374025



do la presión por medio de la válvula reductora 4.

Es una técnica preferida fabricar la parte adecuada constituida por zonas curvas y rectas (la denominada parte sinuosa) de la tubería 5 representada en el dibujo provista de camisa, para efectuar el calentamiento externo o calentar dicha parte con otros dispositivos de calentamiento, por ejemplo, calentador eléctrico o radiador de rayos infrarrojos. Si se desea, pueden disponerse en las partes adecuadas de la tubería 5 una o varias mirillas, a fin de que el control de la presión pueda llevarse a cabo mientras que se observa el estado de flujo turbulento producido por los vapores del disolvente a medida que se impide su escape del flujo de producto de reacción.

La velocidad de avance del producto de reacción de polimerización del etileno en el camino tubular proporcionado por la tubería 5 es variable, dependiendo del diámetro, longitud, etc., de la tubería, si bien normalmente se prefiere una velocidad de avance no menor de 30 m/seg. Por ejemplo, se emplea favorablemente el campo de 40-80 m/seg. En el dibujo, la zona de división del polímero se representa como constituida fundamentalmente por la tubería de tramos curvos y rectos 5 (denominada tubería sinuosa), pero se entenderá fácilmente que son perfectamente permisibles cambios de diseño tales como la configuración en forma de serpentín, etc.

El flujo de producto de reacción pasado a través de la zona de división del polímero (zona de minimización del polímero y de transferencia del mismo) se envía luego a la zona de recuperación del polímero 6, en la



cual pueden escapar libremente los vapores del disolvente de polimerización que no se han dejado escapar de dicho flujo hasta este momento.

5 Dicha zona 6 constituye preferiblemente la tolva de un extrusor 7, de tal manera que puede conectarse a dicho extrusor 7, por ejemplo, un granulador.

10 Si es necesario, puede emplearse un extrusor de tipo de ventilación, para efectuar la separación del disolvente de polimerización y del etileno sin reaccionar residuales del polietileno en estado reblandecido. Es posible también llevar a cabo la incorporación y mezcla de un estabilizador u otros aditivos en esta zona. Los vapores del disolvente de polimerización, el monómero sin reaccionar y el gas inerte si se ha empleado, se
15 llevan al condensador 9 a través de la tubería 8, para ser enfriados y condensados, llevándose ulteriormente al separador gas(líquido 10. Así, por la tubería 11 se recuperan en forma gaseosa el etileno sin reaccionar, en ciertos casos el componente de copolimerización, el agente
20 controlador molecular, etc., y por la tubería 12 se recupera en forma líquida el disolvente de polimerización. Dado que el disolvente de polimerización y el etileno que no ha reaccionado recuperados de la tolva 6 no contienen nunca un componente tal que pueda inactivar
25 el catalizador, pueden recircularse directamente al reactor de polimerización sin purificación alguna.

30 La mayor parte del calor de polimerización se consume para elevar la temperatura del disolvente que se recupera después de la evaporación (por ejemplo, n-heptano) hasta la temperatura de polimerización, pero en -

15 EN



la mayoría de los casos una parte del calor de polimerización debe disiparse por otros medios de enfriamiento. Para este fin, los autores de la invención han adoptado el sistema de enfriamiento por circulación forzada de una mezcla gaseosa que comprende gas inerte, monómero, vapores de disolvente, etc., a través del reactor de polimerización 2.

Es decir, que la mezcla gaseosa mencionada - arriba en la parte superior del reactor de polimerización 2 se conduce al condensador 14 por la tubería 13, y se enfría aproximadamente hasta 80°C, condensándose así el vapor de disolvente (n-heptano). El disolvente se separa del gas no condensado en el separador 15, y se recicla al reactor de polimerización 2. El gas no condensado se somete a una presión elevada en el compresor 18, - al que llega por la tubería 17, y se inyecta en el reactor 2 por un punto próximo al fondo del mismo, a la presión elevada.

Dicho gas promueve la evaporación del disolvente en el reactor 2, para enfriar así el sistema de polimerización al convertir el calor de polimerización - en el de evaporación.

La característica más notable de tal sistema de enfriamiento reside en que la cantidad de calor disipada del sistema de polimerización puede controlarse arbitrariamente regulando el caudal del gas inyectado en el sistema.

Así pues, como un conjunto de dispositivos que constituyen un aparato adecuado para la práctica del presente procedimiento, se proporciona el que comprende un



reactor de polimerización en el que se forma un producto de reacción líquido que contiene polímero o copolímero - de etileno; medios de conducción del producto de reacción líquido que pasa primeramente por una tubería no calentada que conduce, a través de una válvula reductora de la presión, a una zona de división del polímero que sirve - para transferir el flujo del producto de reacción así como para dividir finamente el polímero en dicho flujo, tal como, por ejemplo, una tubería sinuosa o en forma de ser-
5 pentín; un sistema de circulación de gas inerte que parte del espacio superior del reactor de polimerización y que incluye un condensador, un separador de disolvente, - y un compresor, mediante el cual se inyecta el gas inerte separado de los vapores que contienen disolvente en el -
10 reactor de polimerización cerca del fondo del mismo; sistema de circulación de disolvente, para reciclar el disolvente recuperado del separador de disolvente al reactor de polimerización; recipiente de recuperación del polímero que forma opcionalmente una tolva de un extrusor,
15 en el que se abre el extremo de los medios de conducción antes citados; otros medios de conducción para llevar - la fase evaporada y gaseosa a un separador gas/líquido - para recuperar el disolvente de polimerización vaporizado procedente del recipiente de recuperación de polímero, --
20 pasando por un condensador; y un extrusor conectado a la tolva antes citada.
25

De acuerdo con el presente procedimiento, el - etileno puede polimerizarse a mayores temperatura y presión en presencia del catalizador antes especificado, hasta cubrir un campo muy extenso de pesos moleculares medios,
30



que van desde valores tan bajos como varios millares -
hasta valores tan altos como un centenar y decenas de -
millares. En la técnica convencional, es necesario au-
mentar extremadamente las cantidades de hidrógeno y ca-
5 catalizador a fin de obtener un polietileno de peso mole-
cular bajo. Totalmente en contraste, debido a que la -
polimerización de acuerdo con el presente procedimiento
se efectúa a mayores temperatura y presión, dichos adi-
tivos trabajan con alta eficiencia, y sus cantidades --
10 pueden reducirse sin ningún efecto desventajoso. Debido
también a que la densidad del polietileno puede variar-
se ampliamente dependiendo de las condiciones de utili-
zación del catalizador cuando éste está constituido por
un compuesto de un metal de transición y un compuesto -
15 organometálico, por el presente procedimiento se pueden
obtener productos que se asemejan al denominado polietileno
del procedimiento de alta presión, con densidades
comprendidas entre 0,92 y 0,97. El polietileno de baja
densidad preparado convencionalmente en la polimeriza--
20 ción a baja presión (presión normal) es difícil de separar
del disolvente de polimerización por medio de una má-
quina de filtración tal como se práctica normalmente, de-
bido a que el polietileno parcialmente aceitoso y gra-
siento obstruye las mallas de los filtros. Mientras que,
25 de acuerdo con la presente invención, también este polie-
tileno aceitoso y grasiento se separa eficazmente del -
disolvente de polimerización, sin necesidad de la etapa
de filtración.

30 Se prefiere suministrar propileno junto con -
etileno al sistema de polimerización, a fin de preparar

15 E


polietileno de baja densidad de acuerdo con el presente procedimiento. En la técnica convencional, es difícil de tratar el producto de polimerización que contiene más - de 3% de propileno copolimerizado en las etapas tales - como la de separación del disolvente. En cambio, debido a que la dificultad en la separación del disolvente está resuelta de acuerdo con el presente procedimiento, - se hace posible copolimerizar tanto como 10 ó 15% de -- propileno con el etileno, para producir en tal copolíme- ro de etileno de baja densidad, p.ej., de aproximadamen- te 0,92.

El polietileno de baja densidad así obtenido no sólo tiene la densidad de un nivel aproximadamente - igual a la del polietileno ordinario de baja densidad - o polietileno del procedimiento de alta presión, sino -- que posee además una gran flexibilidad, exhibiendo toda- vía, no obstante, la semitransparencia de película ca-- racterística del polietileno de alta densidad. Es muy - útil como película deslustrada.

Es fácil también producir un polietileno de - bajo peso molecular, por ejemplo, de un peso molecular - comprendido entre 1000 y 2000, por el presente procedi- miento. Ello se logra empleando una mayor presión par-- cial de hidrógeno y mayor concentración de catalizador - en el sistema de polimerización. Dado que el polietileno convencional de bajo peso molecular es difícil de sepa- rar del disolvente de polimerización, hasta ahora no se conoce producto alguno preparado con el uso de un cata- lizador de polimerización de tipo Ziegler. Este incon- veniente queda totalmente eliminado por el presente pro-



cadimiento, en el que el disolvente se separa del polí-
mero a medida que se vaporiza.

5 En el procedimiento de polimerización conven-
cional ha sido necesario aumentar extremadamente las -
cantidades de hidrógeno y catalizador utilizadas, a fin
de reducir el peso molecular del polietileno. En cambio,
10 las cantidades de hidrógeno y catalizador requeridas -
para el mismo fin son mucho menores en el presente pro-
cedimiento, debido a que la polimerización del etileno
de acuerdo con la invención se lleva a cabo a mayores -
temperatura y presión, y por consiguiente el hidrógeno
y el catalizador actúan con gran efectividad.

15 Como se ha descrito hasta ahora, la concentra-
ción de catalizador puede ajustarse a un menor nivel en
la práctica del presente procedimiento, y por consiguien-
te es innecesaria la etapa de separación del catalizador
que se requiere normalmente en la preparación convencio-
nal del polietileno. No obstante, si se precisa una se-
paración total del catalizador para el polietileno des-
20 tinado a usos especiales, etc., es permisible someter el
producto a la etapa conocida de separación del cataliza-
dor, o tratar el mismo con un agente inactivador del ca-
talizador, por ejemplo, en la tolva o en el extrusor.

25 En lo que sigue se explicarán mediante Ejem-
plos varias realizaciones para la práctica de la presen-
te invención.

Ejemplo 1

30 A 20 g de hidróxido magnésico comercialmente -
asequible, secados a 80°C durante 12 horas en un secador
de vacío, se añadió tetracloruro de titanio en una canti-



dad (80 cc) suficiente para cubrir el hidróxido magnésico, y seguidamente se calentó la mezcla a 140°C, con -
agitación. Una vez que se hubo mantenido este estado du-
rante 90 minutos, se enfrió el sistema y se separó la
5 parte sólida. El sólido se lavó suficientemente con he-
xano purificado hasta que no se detectó nada de cloro
en el líquido de lavado, efectuándose a continuación un
secado en corriente de nitrógeno seco. Como resultado
del análisis cuantitativo del sólido se encontró que -
10 se había fijado al mismo una cantidad de cloruro de ti-
tanio equivalente a 15 mg de titanio y 80 mg de cloro
por gramo del soporte.

El componente de catalizador fijado sobre un
soporte así formado y trietil-aluminio se cargaron con-
15 tinuamente a velocidades de 5 g/hr y 20 milimoles/hr. -
respectivamente, en un reactor de polimerización de ace-
ro inoxidable, de 200 litros de capacidad y provisto de
agitador. A dicho reactor de polimerización se añadió
también continuamente hexano a una velocidad de 70 li-
20 tros/hr. introduciéndose en el mismo etileno en una can-
tidad suficiente para mantener la presión interna del -
reactor de polimerización en 80 kg/cm² manométricos(a
una velocidad de aproximadamente 18 kg/hr). En estas --
condiciones, se llevó a cabo la polimerización a 220°C.
25 Se introdujo continuamente en el reactor de polimeriza-
ción hidrógeno como agente de ajuste del peso molecular,
de tal manera que la proporción molar de hidrógeno a --
etileno, basada en las presiones parciales en la fase -
gaseosa se mantuviese en un 2%. Con objeto de mantener -
30 la temperatura interna del reactor de polimerización en

15 EN



220°C, el gas de la fase gaseosa se descargó a un caudal de 300 litros/hr. y se enfrió a 60°C, y el líquido condensado resultante y el gas no condensado se introdujeron por el fondo del reactor de polimerización y se recircularon. La solución de polietileno se sacó del reactor de polimerización de tal manera que el tiempo de -- permanencia en el reactor se ajustase a 1 hora, y se -- separó del disolvente a la presión atmosférica a fin de separar el hexano de la misma, secándose luego el polietileno remanente. Como resultado, se obtuvo un polietileno que tenía un peso molecular medio de 39000, un índice de fusión de 5,4 y una densidad de 0,968, y que -- contenía menos de 1 grupo metilo por cada 1000 átomos -- de carbono, determinado por análisis en infrarrojo; el rendimiento fué de 10 kg/hr.

Ejemplo 2

En el reactor de polimerización descrito en -- el Ejemplo 1, se cargaron continuamente hexano en cantidad de 70 litros/hr, el haluro de titanio fijado sobre -- un soporte descrito en el Ejemplo 1, en cantidad de 3 -- g/hr, trietil-aluminio en cantidad de 20 milimoles/hr, etileno en cantidad de 11,3 kg/hr y propileno en cantidad de 7,3 kg/hr. Además, se introdujo hidrógeno de tal manera que la proporción molar de hidrógeno a etileno y propileno basada en las presiones parciales en la fase -- gaseosa se ajustase a 1%, La polimerización se llevó a cabo a 200°C y a una presión de 80 kg/cm². La solución -- en hexano se retiró de tal manera que el tiempo medio -- de residencia fuese de 1 hora, y el polímero se separó con un rendimiento de 5,8 kg/hr, caracterizándose por --

374025



un peso molecular medio de 55000, un índice de fusión de 0,69 y una densidad de 0,926, y conteniendo 29 grupos metilo por cada 1000 átomos de carbono determinados por el análisis de infrarrojo.

5

Ejemplo 3

En el reactor de polimerización descrito en el Ejemplo 1 se cargaron continuamente hexano en cantidad de 70 litros/hr, el haluro de titanio fijado sobre un soporte descrito en el Ejemplo 1, en cantidad de 10 g/hr, y trietil-aluminio en cantidad de 20 milimoles/hr. Al mismo tiempo que se cargaba continuamente etileno en cantidad de 15 kg/hr al reactor de polimerización, se introdujo también en el mismo hidrógeno a presión de tal modo que la presión interna del reactor de polimerización se mantuviese en 50 kg/cm^2 , con lo que la proporción molar de hidrógeno a etileno en la fase gaseosa fué del 70%. Con objeto de mantener la temperatura interna del reactor de polimerización en 200°C , se descargó el gas a una velocidad de 600 litros/hr y se enfrió a 60°C . El gas y el líquido condensado resultantes se recircularon por el fondo del reactor de polimerización.

Se obtuvo un polietileno de peso molecular bajo con un rendimiento de 11 kg/hr a partir de la solución hexánica de polietileno saliente del reactor de polimerización, después de separar el hexano de la misma por evaporación. El polietileno resultante se caracterizaba por un peso molecular medio de 2500 y una densidad de 0,977, y contenía 8 grupos metilo por cada 1000 átomos de carbono medidos por análisis en infrarrojo.

30

Ejemplo 4

374025



Un soporte de óxido de magnesio comercialmente asequible se suspendió en tetracloruro de titanio, y la suspensión se agitó a 125°C durante 1,5 horas. Una vez - terminada la reacción se llevó a cabo la filtración mien-
5 tras la suspensión estaba todavía caliente, y el sólido resultante se lavó con hexano purificado hasta que no - se detectó nada de cloro en el líquido de lavado, secándo- se a continuación. (La totalidad de los procedimientos anteriores se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno
10 seco). El componente de catalizador fijado sobre un soporte así preparado contenía el cloruro de titanio en una cantidad correspondiente a 12 mg. de titanio por gramo - del soporte.

Se cargaron continuamente en un autoclave el
15 componente de catalizador fijado sobre un soporte arriba indicado a una velocidad de 3,3 milimoles/hr calculada - con referencia al titanio como base, trietil-aluminio a una velocidad de 20 milimoles/hr y hexano como disolvente de polimerización a una velocidad de 100 litros/hr. Se -
20 introdujeron en el reactor de polimerización etileno e hidrógeno a velocidades de 22 kg/hr y 0,04 kg/hr, respectivamente, y se llevó a cabo la polimerización en condiciones de una temperatura de polimerización de 210°C, una presión de 80 kg/cm² (manom.) y un tiempo de permanencia
25 de 1 hora. La fase líquida que contenía polietileno retirada del reactor de polimerización se hizo pasar a través de una válvula de expansión reductora de la presión y se introdujo en una zona tubular para la minimización del - polímero, de 10 mm de diámetro, equipada con tres calentadores de tipo de camisa. Al mismo tiempo se redujo la -
30

374025

15 EN 

presión a 5 kg/cm² (manom.). El flujo de polímero que -
había pasado a través de la zona de minimización del po-
límero se descargó luego a una tolva que constituía una
zona de recuperación de polímero. El polietileno se de-
positó en estado fundido en la parte inferior de la tol-
va. La temperatura del polietileno fué de 210°C. El po-
límero se moldeó en bolitas por medio de un extrusor co-
nectado con la parte inferior de la tolva. La temperatu-
ra en el extrusor era de 210°C en una entrada de polie-
tileno, 220°C en una parte central, y 230°C en una sali-
da (parte de la matriz). El polietileno granulado se ob-
tuvo con un rendimiento de 16 kg/hr, y se caracterizaba
por un peso molecular de 39000, un índice de fusión de -
5,4, y una densidad relativa de 0,968, conteniendo menos
de un grupo metilo ramificado por cada 1000 átomos de -
carbono.

Se calculó que el calor total de polimerización
generado durante la polimerización anterior era de -
12.800 kcal/hr, calculándose que el calor disipado del
sistema por recirculación de los vapores de disolvente -
y/o el gas inerte para ajustar la temperatura de polime-
rización en 210°C, a partir de la cantidad recirculada -
de los vapores de disolvente y/o el gas inerte, corres-
pondía solamente al 16% del calor que se tenía que elimi-
nar del sistema cuando la polimerización se llevaba a -
cabo de la misma manera que arriba pero cambiando la tem-
peratura de polimerización a 80°C, temperatura ésta que
es la adoptada generalmente en el procedimiento conven-
cional de polimerización en fase de papilla.

30 Ejemplo Comparativo 1

374025



Se recibió el Ejemplo 4 empleado como catalizador 40 milimoles/hora de trietil-aluminio y 10 milimoles/hora, calculados como titanio, de un haluro de titanio de valencia baja, insoluble en hidrocarburos, obtenido por reducción de tetracloruro de titanio con sesquicloruro de etil-aluminio en keroseno, en lugar del componente de catalizador fijado sobre un soporte. Como resultado, se obtuvo un polietileno con un rendimiento de 14 kg/hr, que después del moldeo en bolitas tenía un peso molecular de 480.000, un índice de fusión de 3 y una densidad relativa de 0,968, y que contenía menos de un grupo metilo ramificado por cada 1000 átomos de carbono. Como el polímero se obtuvo por la polimerización dando un bajo rendimiento por unidad de peso de titanio, el tono de color del polímero era extremadamente deficiente y apenas tenía alguna utilidad comercial como tal.

Ejemplo Comparativo 2

Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que la temperatura de polimerización se cambió a 150°C, y que la fase líquida que contenía el polímero retirada del reactor se introdujo directamente en la zona de minimización del polímero sin ser pre-calentada (al contrario que en el presente procedimiento). Como resultado, la temperatura se redujo debido a la evaporación del disolvente, y el polímero obtenido resultó viscoso y obstruyó la zona de minimización del polímero, a consecuencia de lo cual se hizo imposible la operación continua.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón con fecha 3 de Diciembre de 1.968, bajo



el número 8808¹/68 se acoge a los beneficios del Artículo 5¹ del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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:

15

1.- Un procedimiento para la preparación de polietileno, que comprende polimerizar etileno en fase de solución que contiene opcionalmente pequeñas cantidades de al menos un comonomero, a temperaturas que oscilan entre 160 y 300°C, y a una presión que oscila entre 30 y 200 kg/cm² (manométrica), en un disolvente de polimerización seleccionado del grupo que consiste en pentanos, hexanos y heptanos de cadena y cíclicos, en presencia de un catalizador Ziegler soportado, formado mezclando: a) un componente catalítico de metal de transición, seleccionado del grupo que consiste en compuestos halogenados de titanio y vanadio, que es unido sobre un soporte; y b) un componente catalítico organometálico, seleccionado del grupo que consiste en compuestos de organoaluminio y dialcoholzinc, mientras se mantiene la concentra-

25

30



ción de polímero en el sistema de polimerización a no
más del 20% en peso y se controla la temperatura de po-
limerización circulando a presión un gas inerte a tra-
vés de la zona de polimerización; someter el producto -
de reacción de fase líquida, que contiene el polímero o
5 copolímero de etileno formado en estado fundido, a una
presión inferior, no mayor que la presión de polimeriza-
ción, la cual permite la vaporización del disolvente en
la fase líquida, para evaporar y separar el disolvente;
10 y recuperar el polímero o copolímero de etileno, en es-
tado reblandecido o fundido, del cual ha sido separado
el disolvente.

2.- El procedimiento según la reivindicación
1, en el cual el producto de la reacción en la fase lí-
15 quida es conducido a una zona de división de polímero -
que es mantenida a dicha presión inferior, no superior
a la presión de polimerización, para permitir la vapo-
rización del disolvente de polimerización en la fase lí-
quida, y está construida de manera que impedirá el esca-
20 pe del vapor de disolvente del flujo de la mezcla de --
productos de polimerización, sirviendo dicha zona para
transferir el flujo de la mezcla de productos de polime-
rización, así como para dividir finamente el polímero -
en estado fundido en el flujo, y siendo finamente divi-
25 dido el polímero en estado fundido, en dicha zona, por
la acción del flujo turbulento originado por el vapor
de disolvente formado en dicha zona; y siendo conducido
entonces el flujo que contiene las partículas de políme-
ro finamente dividido, a una zona de recuperación de po-
30 límero, en la cual le es permitido escapar al vapor de



disolvente de dicho flujo; con lo cual es obtenido polí-
mero o copolímero de etileno, en estado reblandecido o
fundido, que es directamente sometido a unos medios de -
conformación y recuperado como producto conformado.

5 3.- El procedimiento según las reivindicaciones
1 y 2, en el cual el componente catalítico seleccionado
del grupo que consiste en compuestos halogenados de tita-
nio y vanadio, es un miembro del grupo que consiste en
tetracloruro, tetrabromuro, etoxitricloruro, dietoxidi-
10 cloruro, y dibutoxidicloruro de titanio, y tetracloruro
y oxitricloruro de vanadio.

 4.- El procedimiento según las reivindicacio-
nes 1 a 3, en el cual el componente catalítico organome-
tálico es un miembro del grupo que consiste en trietila-
15 luminio, tributilaluminio, cloruro de dietilaluminio, -
cloruro de di-isobutilaluminio, sesquicloruro de etilalu-
minio, dimetilzinc y dietilzinc.

 5.- El procedimiento según las reivindicaciones
1 a 4, en el cual el comonomero es un miembro del grupo
20 que consiste en propileno, buteno, estireno y butadie--
no.

 6.- Un procedimiento para la preparación de -
polietileno.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que -
25 antecede, representado en el dibujo que se acompaña y -
para los fines que se han especificado.

15 ENE 1970

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas -
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 15 ENE. 1970

P.A.

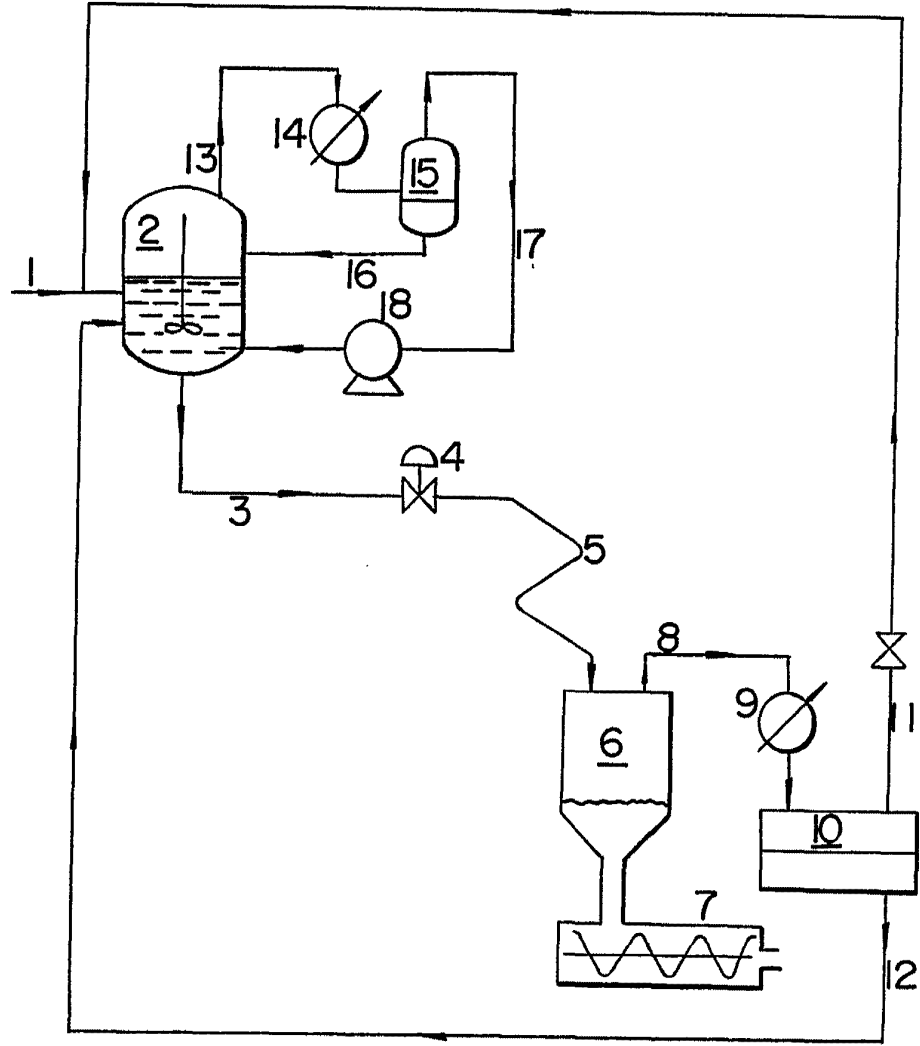
Alberio Diezguerra
Por Poder
Alberio Diezguerra

10-1-70/ATA.-

374025

15 EN
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
MAY 1952

374025



Alberto de *[Signature]*
For Poder