

409101

29



409101

PATENTE DE INVENCION

BN 76.

Int. Cl. ² : <i>C08 F</i>

Memoria Descriptiva

sobre:

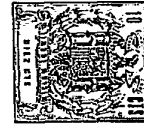
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS SOLIDOS.

Solicitante: NAPHTACHIMIE Société Anonyme, entidad francesa, residente en 203, rue du Faubourg Saint Honoré, 75 Paris 8^e, Francia.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la polimerización de olefinas a partir de un prepolímero, este procedimiento puede aplicarse ventajosamente a la polimerización de olefinas en ausencia de dispersantes líquidos.

5.

409101



Ya se ha descrito, en la solicitud de patente francesa Nº 70.21067 del 9 de Junio de 1970, titulada "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION SIN DISOLVENTE DE OLEFINAS", un procedimiento que consiste en preparar un

5. prepolímero por polimerización de una olefina, tal como el etileno, en un líquido dispersante que contiene al menos un compuesto de un metal de transición como catalizador y al menos un compuesto orgánico de un metal de los grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos como co-catalizador; el prepolímero se separa a

10. continuación del líquido dispersante en el que se ha formado y a continuación se somete a una operación de extracción por medio de un disolvente anhidro. El prepolímero así preparado se utiliza en la polimerización de una olefina tal como el etileno, esta polimerización se efectúa

15. en contacto del prepolímero y en ausencia de dispersante líquido.

Se ha observado que las partículas del prepolímero preparadas según esta técnica anterior poseían una

20. porosidad interna notable que entrañaba efectos muy importantes durante la polimerización, particularmente cuando esta polimerización se efectuaba en fase gaseosa.

Se ha encontrado ahora que es posible preparar de una manera nueva prepolímeros de olefinas que se

25. presentan en forma de partículas de elevada porosidad, pudiendo estos prepolímeros, principalmente, aplicarse a la polimerización de olefinas en fase gaseosa.

La invención tiene por tanto por objeto la fabricación de polímeros sólidos de un peso molecular superior a 50.000 según un procedimiento que consiste en po-

30.



409101

5. limerizar olefinas de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, siendo R el hidrógeno o un radical alquilo de 8 átomos de carbono como máximo, en contacto con un prepolímero que contiene de 500 a 10.000 ppm de metales de transición pertenecientes a los sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, obteniéndose el citado prepolímero por polimerización del propileno eventualmente adicionado de
10. otras olefinas de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, citada anteriormente, bajo una presión inferior a 30 bares y en el seno de un líquido dispersante que contenga un catalizador debilmente estereoespecífico constituido por un compuesto de uno de los metales de transición anteriormente definidos y un co-catalizador constituido por un compuesto orgánico de un metal de los grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos.
15. Los metales de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, citados anteriormente, están constituidos por el titanio, el vanadio, el cromo, el circonio, el niobio, el molibdeno, el hafnio, el tántalo, el tungsteno, el torio y el uranio.
20. Los catalizadores debilmente estereoespecíficos, utilizados en la preparación de los prepolímeros, están constituidos por catalizadores del tipo ZIEGLER-NATTA que conducen, durante la polimerización, en el seno de un líquido dispersante, del propileno o de mezclas de olefinas, en las que el propileno es el constituyente principal, a la formación de polímeros que contienen al menos 10 % en peso y como máximo 40 % en peso de poliolefinas no-cristalinas. Se admite que las poliolefinas no cristalinas es-
- 25.
- 30.



409101

tán constituidas por la fracción extractable por el heptano hirviente durante la medida de la isotacticidad de los polímeros.

5. Estos catalizadores debilmente estereoespecíficos se eligen preferentemente entre compuestos del titanio de fórmula media $Ti(OR)_m X_{p-m}$, en la que R representa un agrupamiento alquilo que posea de 1 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de un halógeno, preferentemente el cloro, p representa un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 3 a 4 y m representa un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a p. Estos catalizadores están constituidos ventajosamente por compuestos del titanio que responden a la fórmula precedente en la que p posee un valor inferior a 4, estos compuestos se preparan por reducción de compuestos de titanio tetravalente por medio de compuestos organoalumínicos, sin que los catalizadores así obtenidos sean sometidos a un tratamiento térmico ulterior que pueda entrañar una transformación estructural importante de los compuestos de titanio reducido. La variedad beta del tricloruro de titanio es un ejemplo de catalizador debilmente estereoespecífico que conviene en el procedimiento de la invención.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Los co-catalizadores asociados a los catalizadores debilmente estereoespecíficos descritos anteriormente están constituidos preferentemente por uno o varios compuestos organoalumínicos de fórmula media $AlR_n X_{3-n}$, en la que R representa el hidrógeno o un agrupamiento alquilo que posea de 1 a 12 átomos de carbono, X representa un átomo de un halógeno, preferentemente de cloro, y n re-
- 30.



409101

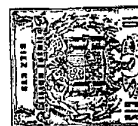
presenta un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 1 a 3.

5. Las olefinas utilizadas en la preparación del prepolímero están constituidas preferentemente por propileno o mezclas de propileno y de etileno que contienen al menos 70 % y, preferentemente al menos 90 % en peso de propileno. Igualmente es posible, hacer variar la composición de estas mezclas en el transcurso de la operación de prepolimerización, esta operación puede incluso terminarse con etileno solamente. También es posible, sin salirse de los límites de la invención, reemplazar en parte el propileno por uno o varios de sus homólogos superiores tal como el buteno-1.

10. El dispersante utilizado en la preparación del prepolímero se elige de entre los utilizados en la fabricación de las poliolefinas de baja presión; diferentes hidrocarburos alifáticos o ciclanicos tales como el n-heptano o el isooctano pueden convenir, así como mezclas de hidrocarburos alifáticos y/o ciclánicos tales como esencias de petróleo destiladas entre 35 y 250° C. La cantidad de dispersante utilizada está ligada, en la práctica, a la del prepolímero fabricado. Por razones de comodidad de agitación del medio de formación del prepolímero, es deseable utilizar una cantidad de dispersante igual al menos al doble en peso de la del prepolímero a formar; prácticamente, cantidades de dispersante del orden de 2,5 veces se han revelado satisfactorias.

15. Es posible realizar la operación de prepolimerización descrita anteriormente en presencia de un limitador de cadenas tal como el hidrógeno.
- 20.
- 25.
- 30.

409101



5. La preparación del prepolímero se detiene cuando 0,1 a 2 g. de prepolímero se han formado por miligramo de metal de transición del catalizador; esta detención puede realizarse simplemente cargando al comienzo en el reactor la cantidad de olefina a prepolimerizar o igualmente deteniendo la admisión de olefinas en el reactor.

10. El reactor se purga a continuación, principalmente por medio de una corriente de gas inerte, y a continuación el prepolímero se separa del dispersante por filtración o por decantación, a una temperatura tal que la fracción no-cristalina del prepolímero formado quede disuelta y sea separada del resto del prepolímero.

15. El prepolímero así preparado desembarazado de la fracción no-cristalina puede utilizarse en polimerización sin otro tratamiento. Igualmente es posible, con el fin de obtener un prepolímero de porosidad todavía mayor, someter a un tratamiento de extracción por medio de un disolvente anhidro tal como un hidrocarburo alifático o ciclánico. Prácticamente, es cómodo utilizar como agente de extracción un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos de igual naturaleza que la del, o la de los, utilizado(s) como dispersante(s) en la preparación del prepolímero. La extracción se efectúa preferentemente a una temperatura comprendida entre 25 y 120° C., por lixiviación o simplemente por suspensión del prepolímero en el disolvente, decantación del prepolímero lavado y extracción del disolvente usado.

20. Es posible realizar varias extracciones sucesivas, dejándose cada vez el prepolímero en contacto con el disolvente durante algunos minutos. La operación se de-

25.

30.

409101



tiene cuando el agente de extracción no da ya depósito por refrigeración. En total, cantidades de disolvente del orden de 5 a 15 ml por gramo de prepolímero bastan generalmente para esta operación.

5.

Es esencial realizar la serie de operaciones que acaban de describirse, que comprende la preparación del sistema catalítico, la del prepolímero así como el lavado y la conservación de este último, al abrigo del aire y de la humedad, con el fin de no perjudicar el sistema catalítico.

10.

El prepolímero se utiliza a continuación en la polimerización de las olefinas, sin que sea necesario introducir en el medio de polimerización nuevas cantidades de compuestos de metales de transición como catalizadores. Por el contrario, es prácticamente necesario introducir de nuevo un co-catalizador en el medio de polimerización, este co-catalizador está preferentemente constituido por un compuesto organoaluminico que responde a la fórmula mencionada más arriba y añadido en cantidades tales que la relación molecular:

15.

20.

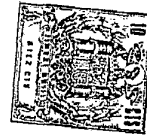
compuesto organoaluminico/metal de transición del prepolímero esté comprendida entre 0,5 y 20 y, preferentemente entre 1 a 5. La adición de co-catalizador puede realizarse ventajosamente, tras separación de la fracción de polímero no-cristalina, por disolución del co-catalizador en una pequeña cantidad de un disolvente anhidro y a continuación por dispersión del prepolímero en la solución así obtenida.

25.

30.

El disolvente se evapora a continuación, bien bajo vacío, bien en una corriente de gas inerte.

409101



5.

Los prepolímeros según la invención pueden utilizarse en las diferentes técnicas conocidas de polimerización de las olefinas en presencia de disolventes o de líquidos dispersantes. Se ha observado, sin embargo que estos prepolímeros eran particularmente aptos para la polimerización de las olefinas en ausencia de dispersante líquido.

10.

Esta polimerización se efectúa preferentemente según la técnica denominada "en lecho fluido", en la que la olefina a polimerizar circula en estado gaseoso de abajo hacia arriba en una columna que contiene una capa de prepolímero que está expandida y fluidificada por la corriente gaseosa. La olefina a polimerizar se introduce en la columna a una temperatura tal que el medio reaccional esté al menos a 30° C. y ventajosamente entre 80° C. y 110° C., y bajo una presión de alimentación ligeramente superior a la del gas situado por encima del lecho fluido. En el transcurso de su paso por este lecho, una parte de la olefina se polimeriza en contacto con el prepolímero, cuyas partículas engordan progresivamente.

15.

20.

La fracción de olefina, no polimerizada, sale del lecho fluido y pasa por un sistema de refrigeración destinado a eliminar las calorías producidas en el transcurso de la polimerización, antes de ser reciclada, preferentemente, al aparato de lecho fluido.

25.

30.

En el conjunto del circuito que comprende el aparato de lecho fluido, el sistema de refrigeración del gas y los dispositivos para hacer circular el gas en el circuito, la olefina a polimerizar puede estar a una presión media próxima a la presión atmosférica o, preferen-

409101



temente, a una presión netamente mas elevada, que puede alcanzar por ejemplo 30 bares, con el fin de aumentar la velocidad de polimerización.

5. La polimerización se detiene cuando el peso de polímero formado es preferentemente al menos 10 veces superior al del prepolímero utilizado. El peso molecular medio deseado que está generalmente comprendido entre 50.000 y 1.000.000 se obtiene introduciendo en el reactor de polimerización, un limitador de cadenas tal como el hidrógeno mezclado con la olefina a polimerizar en proporciones moleculares comprendidas entre 10 y 80 %.

10. En algunos casos, principalmente cuando la cantidad del prepolímero utilizada en polimerización es pequeña, puede ser cómodo mezclar este prepolímero con polímero ya formado y procedente de una operación anterior, con el fin de poder iniciar la polimerización en lecho fluido sobre una cantidad suficiente de materias sólidas, que corresponden a una capa de al menos 10 cm de altura.

15. El polímero obtenido puede tratarse, si es necesario, con vistas a la eliminación de los restos catalíticos que contiene, según los métodos usuales de tratamiento de las poliolefinas. Es fácil, sin embargo, obtener polímeros que contengan menos de 100 ppm de titanio, pudiendo ser utilizados entonces sin tratamiento de purificación.

20. La polimerización se efectua frecuentemente con una sola olefina, preferentemente el etileno. También puede realizarse con varias olefinas utilizadas en mezcla o en secuencias; de este modo por ejemplo es posible polimerizar en primer lugar etileno y a continuación una
- 25.
- 30.

409101



mezcla de etileno y de propileno.

5. Los polímeros obtenidos se presentan en forma de granos sensiblemente esféricos, de algunas centenas de micras de diámetro, según el grado de polimerización. Su granulometría es estrecha y su morfología es excelente, lo que confiere a los polímeros masas volúmicas aparentes elevadas.

EJEMPLO 1

a/ Prepolimerización.

10. En un reactor de acero inoxidable de 5 litros, provisto de una agitación mecánica y de un dispositivo de calentamiento, se introducen sucesivamente dos litros de n-heptano, 14 milimoles de cloruro de dietilaluminio y 14 milimoles de tricloruro de titanio de variedad beta, obtenido por reducción de tetracloruro de titanio con cloruro de dietilaluminio, este tricloruro de titanio no ha sufrido tratamiento térmico ulterior que pueda modificar su estructura de forma importante.
- 15.

20. El medio reaccional se calienta a 60° C. y se introducen en el propileno bajo una presión constante de 5 bares, durante 3 horas 30. Durante la prepolimerización, se introducen igualmente en el reactor, con tres recogidas, 100 Ncm³ de hidrógeno.

25. La prepolimerización se detiene por desgasificación y paso de una corriente de nitrógeno, y a continuación el caldo de prepolímero se escurre y se lava con tres recogidas por decantación por medio de 2 litros de n-heptano a 70° C. El disolvente de prepolimerización y el disolvente de lavado contienen en total 200 g. de polímero no-cristalino disuelto.
- 30.

409 101



Tras el último lavado, se vuelve a suspender el prepolímero en 500 ml de disolvente que contienen 35 milimoles de tri-n-octilaluminio. El disolvente se evapora a continuación.

5. Se obtienen 420 g. de un prepolímero que se presenta en forma de granos esféricos.

b/ Polimerización.

10. 35 g. del prepolímero preparado en a/ se introducen en un reactor de lecho fluido constituido por un tubo de acero inoxidable de 10 cm de diámetro provisto en su extremidad inferior de una placa porosa cuyos poros tienen un diámetro medio de 40 micras. El reactor se calienta a 90° C., se fluidiza el prepolímero por medio de una corriente ascendente de etileno de 10 cm/s., bajo una presión de 6 bares. El etileno no transformado se refrigera en un refrigerante exterior, a continuación se recicla al reactor de lecho fluido por medio de un compresor. Tras 2 horas de polimerización, se recogen 1.400 g. de un polietileno de una granulometría media de 500 micras, de masa volúmica aparente de 0,45 g/cm³ y que contiene 40 partes en peso por millón (ppm) de titanio.

15. c/ A título comparativo, se prepara un prepolímero como en el ejemplo la/, con la diferencia de que se utiliza un tricloruro de titanio, obtenido por un tratamiento térmico que conduce a una transformación total en variedad cristalográfica violeta denominada "estereoespecífica". El disolvente de polimerización y el disolvente de lavado contienen entonces en total 50 g. de polímero no-cristalino. Tras eliminación total del disolvente,
20. se obtienen 575 g. de prepolímero seco.
- 25.
- 30.

409101

La polimerización se realiza como en el ejemplo 1b/. Tras 2 horas de polimerización se obtienen solamente 300 g. de un polietileno que contiene 135 ppm de titanio.

5.

EJEMPLO 2

a/ Prepolimerización:

Se opera en las mismas condiciones que en el ejemplo 1a/, la duración de la prepolimerización es de 4 horas 15. Tras lavado se recoge una fracción no-cristalizada de 220 g. y 550 g. de prepolímero seco.

10.

b/ Polimerización:

30 g. del prepolímero preparado en 2a/ se utilizan en las mismas condiciones que en el ejemplo 1b/, con la diferencia de que se polimeriza, bajo una presión de 12 bares, una mezcla equimolecular de etileno y de hidrógeno.

15.

Tras 2 horas de polimerización, se recogen 700 g. de un polietileno que contiene 52 ppm de titanio.

EJEMPLO 3

Se opera como en el ejemplo 1a/ para la preparación del prepolímero, con la diferencia de que se introducen 35 milimoles de trisisobutilaluminio en lugar de tri-n-octilaluminio. Se obtienen 460 g. de prepolímero seco y 180 g. de fracción no-cristalina. El prepolímero se somete al mismo ensayo de polimerización del etileno que en el ejemplo 1b/; se obtienen 600 g. de un polietileno que contiene 85 ppm de titanio.

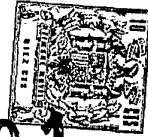
20.

25.

EJEMPLO 4

Se prepara un prepolímero como en el ejemplo 1a/ con la diferencia de que se reemplaza el tricloruro

30.



409101

5. de titanio por un compuesto de titanio de fórmula media $Ti(O-C_3H_7)_{0,25}Cl_{2,75}$ obtenido por reducción del producto de una reacción de intercambio funcional entre el tetracloruro de titanio y el titanato de n-propilo. Se obtienen entonces 180 g. de polímero no-cristalino y 430 g. de prepolímero seco. A partir del prepolímero así preparado, se efectua la polimerización del etileno en las mismas condiciones que en el ejemplo lb/ y se obtienen 960 g. de un polietileno que contiene 55 ppm de titanio.

10. EJEMPLO 5

Se prepara un prepolímero como en el ejemplo la/ con la diferencia de que se reemplaza el propileno por una mezcla de 95 % en peso de propileno y 5 % en peso de etileno. Se obtienen entonces 120 g. de polímero no-cristalino y 300 g. de prepolímero seco.

15. Se polimeriza en las mismas condiciones que en el ejemplo lb/ y se obtienen 480 g. de polietileno.

EJEMPLO 6

20. Se prepara un prepolímero como en el ejemplo la/ con la diferencia de que se reemplaza el prepolímero por una mezcla de 90 % en peso de propileno y 10 % en peso de buteno-1. Se obtienen entonces 130 g. de polímero no-cristalino y 200 g. de prepolímero seco.

25. A partir del prepolímero así preparado, se polimeriza etileno, en las mismas condiciones que en el ejemplo lb/, y se obtienen 360 g. de polietileno.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

409101



- indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 2 de diciembre de 1971, bajo el número PV.71 43188; 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 solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS SOLIDOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento para la obtención de polímeros sólidos, de un peso molecular superior a 50.000, caracterizado porque comprende polimerizar olefinas de fórmula $CH_2 = CHR$, siendo R el hidrógeno o un radical alquilo de 8 átomos de carbono como máximo, en contacto con un prepolímero que contiene de 500 a 10.000 ppm de metales de transición pertenecientes a los sub-grupos IVA, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, siendo obtenido el citado prepolímero previamente por polimerización de propileno eventualmente adicionado de otras olefinas de fórmula $CH_2 = CHR$ citada anteriormente, bajo una presión inferior a 30 bares, en el seno de un líquido dispersante que contiene un catalizador debilmente estereoespecífico constituido por un compuesto de uno de los metales de transición anteriormente definidos y un cocatalizador constituido por un compuesto orgánico de un metal de los grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos.
 - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

Rg

409101



caracterizado porque el prepolímero se prepara en presencia de un sistema catalítico que conduce a la formación de polímeros que contienen al menos 10 % en peso y como máximo 40 % en peso de poliolefinas no-cristalinas.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el prepolímero se prepara en presencia de un sistema catalítico constituido por: - un catalizador elegido de entre los compuestos del titanio de fórmula media $Ti(OR)_m X_{p-m}$, en la que R representa un agrupamiento alquilo que posea de 1 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, preferentemente el cloro, p representa un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 3 a 4 y m representa un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a p;
10. - y de un co-catalizador constituido por uno o varios compuestos organoalumínicos de fórmula media $AlR_n X_{3-n}$, en la que R representa el hidrógeno o un agrupamiento alquilo que posea de 1 a 12 átomos de carbono, X representa un átomo de un halógeno, preferentemente el cloro, y n representa un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 1 a 3.
- 15.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador está constituido por uno o varios compuestos del titanio de fórmula media $Ti(OR)_m X_{p-m}$ en la que p posee un valor inferior a 4, obteniéndose estos compuestos por reducción de compuestos del titanio tetravalente por medio de compuestos organoalumínicos, sin ser sometidos a un tratamiento térmico ulterior que pueda entrañar una transformación estructural
- 25.
- 30.

pey

409101



importante del catalizador.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el prepolímero se prepara a partir de propileno, de mezclas de propileno y de etileno o de mezclas de propileno y de buteno-1, conteniendo estas mezclas al menos 70 % y preferentemente al menos 90 % en peso de propileno.

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el prepolímero se somete a un tratamiento de extracción por medio de un disolvente anhidro.

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se realiza por un paso ascendente de las olefinas a polimerizar en estado gaseoso a través de un lecho del prepolímero en estado fluido, a una temperatura de al menos 30° C., pudiendo refrigerarse las olefinas que no hayan reaccionado y a continuación reciclarse al lecho fluido.

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa por puesta en contacto de etileno con el prepolímero.

9.- Procedimiento para la obtención de polímeros sólidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 NOV. 1972

NAPHTACHIMIE Sociéte Anonyme.

Rg

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
 p. p. Firmados L. Gárate Fernández
[Signature]