

427378



F.C. 23-1-76

CLASE: CO8F

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 29 933

427378

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS DEL ETILENO.

=====

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal -- Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de homopolímeros (HP) del etileno o copolímeros (CP) del etileno, de tamaño pequeño, con un diámetro de partícula de 0,1 a 5 6 mm, que contienen, copolimerizado, hasta un --

427378

20 % en peso de α -monoalquenos $C_3 - C_8$, por polimerización de etileno o mezclas de etileno- α -monoalqueno $C_3 - C_8$, en un lecho (B) seco, movido, por ejemplo agitado, de los homopolímeros (HP) o copolímeros (CP) de partículas pequeñas, a temperaturas de 30 a 120 ° C y presiones de $1 \cdot 10^5$ a $2 \cdot 10^7$ N/m² (Pascal), mediante un sistema catalítico Ziegler-Natta de (1) un componente que contiene titanio y (2) un cloruro de trialquil ($C_1 - C_8$)- o bien dialquil ($C_1 - C_8$)-aluminio, bajo las condiciones de que (I) los componentes (1) y (2) del sistema catalítico se introduzcan por separado en el lecho (B) y (II) que la proporción atómica del titanio del componente (1) y del aluminio del componente (2) ascienda a 1 : 0,1 hasta 1 : 1.000.

Los procedimientos de esta clase, es decir, los procedimientos para la polimerización en fase seca, son de gran interés práctico, ya que se elimina el medio auxiliar líquido, que en los correspondientes procedimientos es imprescindible para la polimerización en solución por suspensión, y con lo cual se facilita un trabajo más racional.

En los procedimientos conocidos para la polimerización en fase seca se opone, sin embargo, a la mencionada ventaja una cierta desventaja: existe la tendencia de que los polímeros de partículas pequeñas se obtienen en una granulometría relativamente amplia y aquí muestran especialmente también una proporción relativamente alta de partículas muy pequeñas.

Esta así llamada "proporción de granulometría fina" (tamaño del grano $\leq 0,5$ mm) conduce, por una parte, a que se reduzca drásticamente la intensidad de la mezcla del lecho seco (B) y con ello la inevitable evacuación del calor de polimerización, así como la distribución del sistema catalítico y que puede conducir a que se suspenda cualquier mezcla dentro del lecho (B) y - en el caso de un lecho agitado (B) - pase a formar una simple rotación de todo el lecho

427378



(B) con la consecuencia de que se derrumbe la polimerización.

Aunque mediante medidas adecuadas, por ejemplo, en el sistema de aparatos, se suprimiesen las dificultades en la mezcla del lecho (B) seguiría siendo desventajoso que los polímeros lleven una elevada proporción de grano fino: esto último perturba por lo general la ulterior elaboración de los polímeros, ya que impide su introducción en las máquinas de tornillo sin fin y fomenta las inclusiones de aire.

El cometido de la presente invención es señalar un procedimiento de la clase definida al principio con el que es posible obtener productos de procedimiento cuya proporción en grano fino es considerablemente más reducida.

Se ha descubierto que este cometido se puede solucionar si en el procedimiento, como componente que contiene titanio (1) del sistema catalítico, se emplea uno que ha sido preparado en forma especial de productos de partida especiales.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto un procedimiento para la obtención de homopolímeros (HP) del etileno o copolímeros (CP) del etileno de tamaño pequeño, mostrando un diámetro de partícula de 0,1 a 6 mm, que contienen, copolimerizado, hasta un 20 % en peso de α -monoalquenos $C_3 - C_8$, por polimerización de etileno o mezclas de etileno- α -monoalqueno $C_3 - C_8$ en un lecho (B) seco, movido, especialmente agitado, de los homopolímeros (HP) o copolímeros (CP) de partícula fina, a temperaturas de 30 a 120, especialmente 70 a 110 ° C y presiones de $1 \cdot 10^5$ a $2 \cdot 10^7$, especialmente $2 \cdot 10^6$ a $6 \cdot 10^6$, N/m² (Pascal) mediante un sistema catalítico de Ziegler-Natta- de (1) un componente conteniendo titanio y (2) un cloruro de aluminio trialquílico $C_1 - C_8$ o bien dialquílico $C_1 - C_8$, bajo las condiciones (I) que los componentes (1) y (2) del sistema catalítico se introduzcan por separado en el lecho (B) y (II) que la proporción --

427378



atómica entre el titanio del componente (1) y el aluminio del componente (2) ascienda a 1 : 0,1 hasta 1 : 1.000, especialmente 1 : 100 a 1 : 300. El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque como componente (1) que contiene titanio del sistema catalítico se emplea un producto de reacción (U) de partícula fina, que muestra un diámetro de partículas de 0,1 a 2.000 μm , de

5 (1.1) una sustancia de fórmula $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{AlCl}_3)_n$, donde n es un número entre 0 y 0,34 y

(1.2) un producto de reacción (R) de fosgeno y una sustancia (S) que ha sido obtenida por calcinación (calentamiento) durante 1 a 100, preferentemente 20 a 30 horas a una temperatura de 100 a 600, preferentemente 250 a 300 $^{\circ}\text{C}$, de una sustancia de fórmula $\text{Mg}_6 \cdot \text{Al}_2 \cdot (\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, bajo las condiciones (III) de que el producto de reacción (R) se haya obtenido por reacción de fosgeno sobre la sustancia (S) a

10 una temperatura de 80 a 350, preferentemente 250 a 300 $^{\circ}\text{C}$ hasta que el producto de reacción (R) tenga un contenido en cloro de 10 a 76, preferentemente de 50 a 65 % en peso y (IV) que el producto de reacción (U) se haya obtenido por una molturación conjunta de sus componentes (1 . 1) y (1 . 2) en proporción en peso de 1 : 200 a 1 : 2, preferentemente 1 : 10 a 1 : 20, durante un periodo de 5 a 100, preferentemente 10 a 20 horas, bajo una aceleración de la molturación de 4 a 6 m/s^2 . Si se desea, se puede realizar el procedimiento en presencia de hasta 50 moles % de hidrógeno (referido al monómero o bien mezcla de monómeros a polimerizar (que entonces sirve para la

15 regulación del peso molecular de los polímeros.

20

25

Como se ha demostrado, con el procedimiento de la presente invención, no solo es posible obtener productos de procedimiento cuya proporción en grano fino sea especialmente reducida, sino que el procedimiento permite al mismo tiempo regular el peso molecular de los polímeros mediante hidrógeno en forma especialmente favo-

30

427378



5

able; además los polímeros se obtienen en rendimientos sorprendentemente altos (por unidad en peso del sistema catalítico y por unidad de tiempo) - también bajo temperaturas relativamente bajas, por lo que, por lo general, no existe ninguna necesidad práctica para eliminar los restos del sistema catalítico de los productos del procedimiento.

Para la realización del procedimiento de la presente invención se ha de indicar en detalle lo siguiente:

10

Siempre que no se hayan tomado medidas características, el procedimiento se puede realizar, dentro del marco de las definiciones arriba indicadas, en forma en sí conocida y usual, razón por la que no se ha de entrar en detalles del mismo. Tan solo sean señaladas, como ejemplos, la patente alemana 1.008.000 y la publicación alemana DOS 1.795.109 donde se describe la polimerización en fase seca; o la publicación alemana DOS 1.805.765, donde se trata de la introducción independiente de los componentes (1) y (2) del sistema catalítico en el lecho (B); o la publicación alemana DOS 1.420.503 que se ocupa de la regulación del peso molecular de los polímeros mediante hidrógeno.

15

20

En relación con lo indicado se ha de observar que el procedimiento de la presente invención se puede realizar en forma especialmente ventajosa si, como componente (2) del sistema catalítico, se emplean trialkilos de aluminio, tales como especialmente trietilaluminio o triisobutilaluminio. Además se ha de observar que como números del etileno especialmente adecuados para el procedimiento son los siguientes α -monoalquenos: propileno, buteno-1, hexeno-1.

25

Finalmente se ha de indicar que el procedimiento si bien se puede realizar en forma discontinua, se desarrollará ventajosamente sin embargo en forma continua.

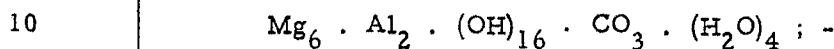
30

En lo que se refiere a la parte caracterizante del procedimiento de la presente invención se ha de decir que los dos com-

427378

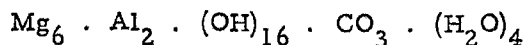


5 puestos de partida primarios, como tales, son conocidos. Una de las -
clases de los productos de partida primarios son sustancias de fórmu-
la $TiCl_3 \cdot (AlCl_3)_n$, donde n es un número en la zona entre 0 y 0,34;
se trata aquí de sustancias usuales en los sistemas catalíticos Ziegler-
Natta y obtenibles en el mercado, tales como tricloruro de titanio, así
como compuestos mixtos de tricloruro de titanio y tricloruro de alumi-
nio, especialmente el mismo tricloruro de titanio y de sustancias $TiCl_3$
 $1/3 AlCl_3$. La otra clase de los productos de partida primarios con-
siste en una sustancia de fórmula



esta sustancia es de fácil obtención, por ejemplo, según las prescrip-
ciones de la publicación alemana DOS 2.024.282.

El producto de partida primario de fórmula



15 se calcina primeramente bajo las condiciones determinadas arriba defi-
nidas, pudiéndose proceder dentro del marco de estas condiciones, por
ejemplo, tal como se indica en la publicación alemana DOS 2.024.282
arriba citada. La sustancia (S) obtenida como resultado de la calcina-
ción se expone entonces, bajo determinadas condiciones, asimismo defi-
nidas más arriba, a los efectos de fosgeno; dentro del marco de estas
20 condiciones se puede proceder en la forma usual para clorar compues-
tos metálicos, oxídicos mediante fosgeno.

25 Para la finalidad de la presente invención se ha de
progresar la cloración de la sustancia calcinada (S) hasta que el pro-
ducto de reacción (R) de fosgeno y de la sustancia calcinada (S) tenga
un contenido en cloro de un 10 a 76 y especialmente de un 50 a 65 % -
en peso. Cuando esto sea el caso, se puede determinar fácilmente me-
diante muestras tomadas de vez en cuando, que se someten al método
usual del análisis de cloruros.

421378

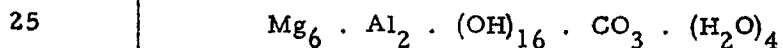


El componente (1) del sistema de catalizador, que contiene titanio, caracterizante del procedimiento de la presente invención, es un producto de reacción (U) de partícula pequeña de los subcomponentes (1 . 1) y (1 . 2), es decir, una sustancia de la fórmula $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{AlCl}_3)_n$ arriba definida con más detalle, obteniéndose este producto de reacción (U) por la molturación conjunta de los subcomponentes (1 . 1) y (1 . 2) bajo las condiciones determinadas arriba indicadas. La molturación no ofrece aquí, por lo general, dificultad alguna y se puede realizar en molinos usuales en el mercado siempre que estos se puedan accionar con una aceleración de moturación de 4 a 6 m/s^2 - lo que es especialmente el caso de los molinos de bola. Naturalmente se tomarán, al trabajar según la presente invención, las medidas de protección o bien precaución usuales en el trabajo con sistemas de catalizador de Ziegler Natta o de sus componentes, tales como trabajar bajo un gas protector, máxima exclusión de humedad y similares.

En los ejemplos a continuación se emplea, en cada caso, como componente (1) del sistema catalizador, que contiene titanio, un producto de reacción (U) de partícula fina, con un diámetro de partículas de 0,1 a 2.000 μm , de

(1 . 1) una sustancia usual en el mercado para los sistemas de catalizador Ziegler-Natta de fórmula $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3(\text{AlCl}_3)$ y

(1 . 2) un producto de reacción (R) de fosgeno y una sustancia (S) que se ha obtenido por calcinación (calentamiento) durante 24 horas a una temperatura de 280 ° C de una sustancia de fórmula



bajo la condición (III) de que el producto de reacción (R) se haya obtenido por actuación de fosgeno (24 horas) sobre la sustancia (S) a una temperatura de 280 ° C, hasta que el producto de reacción (R) tuviese un contenido en cloro de un 65 % y (IV) el producto de reacción (U) se haya obtenido por molturación conjunta de sus componentes (1 . 1) y -

427378



(1 . 2) con una proporción en peso 1 : 10 durante un período de 16 horas bajo aceleración de molturación de 5,2 m/s² (molino de bolas oscilantes, bajo nitrógeno).

5
10
15
Además, en los ejemplos a continuación se trabaja, en cada caso, en forma continua en un reactor de polimerización usual que tiene un volumen de 200 litros, está dotado de un dispositivo agitador y en la tapa del reactor tiene un dispositivo alimentador para el componente (1) del sistema catalizador, así como en la pared lateral un dispositivo de alimentación para el componente (2) del sistema catalizador. Durante el servicio continuo se mantiene en el reactor un lecho seco agitado (B) de polímero de partícula fina que llena el reactor aproximadamente en un 70 % de su volumen.

Ejemplo 1.

15
20
25
En el reactor se mantiene durante el servicio continuo, mediante regulación automática, una presión de 3,4 . 10⁶ N/m² (Pascal); la presión se obtiene por etileno introducido a presión. Además, en el reactor se introducen en forma automática y continua - - 0,075 g/hora del componente (1) del sistema catalizador así como 1,0 g/hora de trietilaluminio como componente (2) del sistema catalizador (lo que corresponde a una proporción atómica entre titanio del componente (1) y aluminio del componente (2) de 1 : 235). La temperatura de trabajo asciende a 85 ° C. De esta manera se obtienen 4,6 kg/hora de polímero con un peso a granel de 388 g/l. La granulometría del polímero obtenido figura en la tabla a continuación.

Granulometria		Proporción	
6	- 4 mm	1,0	% en peso
4	- 3 mm	2,2	% en peso
3	- 2 mm	8,1	% en peso
2	- 1 mm	40,7	% en peso
30	1 - 0,5 mm	31,7	% en peso

07378



5

Granulometria		Proporción	
0,5 -	0,4 mm	5,0	% en peso
0,4 -	0,3 mm	6,1	% en peso
0,3 -	0,2 mm	3,3	% en peso
0,2 -	0,1 mm	1,9	% en peso

Ejemplo 2.

10

En el reactor se mantiene durante el servicio --
 continuo, por regulación automática, una presión de $3,4 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$
 (Pascal); la presión se obtiene mediante una mezcla de etileno (77 %
 el volúmen) de hidrógeno (23 % el volúmen) introducida a presión. - -
 Además, en el reactor se introducen, en forma automática y ccontinua,
 0,2 g/hora del componente (1) del sistema catalizador así como 2,96
 g/hora de trietil-aluminio como componente (2) del sistema cataliza--
 dor (lo que corresponde a una proporción atómica entre el titanio del
 componente (1) y aluminio del componente (2) de 1 : 258).

15

La temperatura del trabajo asciende a 70 ° C. -
 De esta manera se obtienen 4,4 kg/hora de polímero con un peso a gra
 nel de 371 g/l. La granulometría del polímero obtenido figura en la ta
 bla a continuación.

20

Granulometria		Proporción	
6 -	4 mm	0,5	% en peso
4 -	3 mm	2,0	% en peso
3 -	2 mm	7,7	% en peso
2 -	1 mm	41,4	% en peso
1 -	0,5 mm	40,1	% en peso
0,5 -	0,4 mm	4,5	% en peso
0,4 -	0,3 mm	2,3	% en peso
0,3 -	0,2 mm	1,1	% en peso

25

427370



Granulometria	Proporción
0,2 - 0,1 mm	0,4 % en peso

Ejemplo 3. -

5 En el reactor se mantiene durante el servicio con-
tínuo, mediante regulación automática, una presión de $3,4 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$
(Pascal); la presión se obtiene mediante una mezcla de etileno (20,5 %
en volúmen) e hidrógeno (9,5 % en volúmen) introducida a presión. - -
Además, en el reactor se introducen, en forma automática y continua,
0,225 g/hora del componente (1) del sistema catalizador así como --
10 2,56 g/hora de trietilaluminio como componente (2) del sistema cataliza-
dor (lo que corresponde a una proporción atómica entre el titanio del
componente (1) y aluminio del componente (2) de 1 : 203). La tempera-
tura de trabajo asciende a 100 ° C. De esta manera se obtienen 7,4
kg/hora de polímero con un peso a granel de 374 g/l. La granulome-
15 tría del polímero obtenido figura en la tabla a continuación:

Granulometria	Proporción
6 - 4 mm	0,5 % en peso
4 - 3 mm	0,6 % en peso
3 - 2 mm	5,3 % en peso
20 2 - 1 mm	41,2 % en peso
1 - 0,5 mm	39,4 % en peso
0,5 - 0,4 mm	4,3 % en peso
0,4 - 0,3 mm	4,7 % en peso
0,3 - 0,2 mm	3,1 % en peso
25 0,2 - 0,1 mm	0,9 % en peso

Ejemplo 4.

En un reactor se mantiene durante el servicio --



107378

5 continuo, mediante regulación automática, una presión de $3,4 \cdot 10^6$ N/m² (Pascal); la presión se obtiene por una mezcla de etileno (87,7 % en volúmen) buteno-1 (1,4 % en volúmen) e hidrógeno (10,9 % en volúmen) introducida a presión. Además en el reactor se introducen, en forma automática y continua, 0,225 g/hora del componente (1) del sistema catalizador así como 2,28 g/hora de trietil-aluminio como componente (2) del sistema catalizador (lo que corresponde a una proporción atómica entre el titanio del componente (1) y el aluminio del componente (2) de 1 : 180).

10 La temperatura del trabajo asciende a 90 ° C. De esta manera se obtienen 6,7 kg/hora de polímero con un peso a granel de 338 g/l. La granulometría del polímero obtenido figura en la tabla a continuación.

	Granulometria			Proporción	
15	6	-	4 mm	1,6	% en peso
	4	-	3 mm	4,0	% en peso
	3	-	2 mm	13,5	% en peso
	2	-	1 mm	54,4	% en peso
	1	-	0,5 mm	23,5	% en peso
20	0,5	-	0,4 mm	1,5	% en peso
	0,4	-	0,3 mm	0,7	% en peso
	0,3	-	0,2 mm	0,5	% en peso
	0,2	-	0,1 mm	0,3	% en peso

Ejemplo 5.

25 En el reactor se mantiene durante el servicio continuo, mediante regulación automática, una presión de $3,4 \cdot 10^6$ N/m² (Pascal); la presión se logra mediante una mezcla de etileno (87,5 % en volúmen), buteno-1 (6,4 % en volúmen) e hidrógeno (6,1 % en vo-



427378

5 lúmen) introducida a presión. Además, se introducen en el reactor, en forma automática y continua, 0,145 g/hora del componente (1) del sistema catalizador así como 1,56 g/hora de trietil-aluminio como componente (2) del sistema catalizador (correspondiente a una proporción atómica entre el titanio del componente (1) y aluminio del componente (2) de 1 : 194).

10 La temperatura de trabajo asciende a 90 °C. De esta manera se obtienen 5,2 kg/hora de polímero con un peso a granel de 340 g/l. La granulometría del polímero obtenido figura en la tabla a continuación.

Granulometria		Proporción
6	4 mm	6,0 % en peso
4	3 mm	15,4 % en peso
3	2 mm	43,5 % en peso
15	2 - 1 mm	30,7 % en peso
	1 - 0,5 mm	3,5 % en peso
	0,5 - 0,4 mm	0,4 % en peso
	0,4 - 0,3 mm	0,2 % en peso
	0,3 - 0,2 mm	0,2 % en peso
20	0,2 - 0,1 mm	0,1 % en peso

N O T A .

25 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 invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en la República Federal Alemana, con fecha 19 de

427378



junio de 1.973, Nº. P 23 31 103.7; 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 obtención de homopolímeros y copolímeros del etileno; caracterizándose por lo siguiente:

1. - Procedimiento para la obtención de homopolímeros y copolímeros del etileno, de tamaño pequeño, mostrando un diámetro de partícula de 0,1 a 6 mm, que contienen, copolimerizado, hasta de un 20 % en peso de α -monoalquenos $C_3 - C_8$, por polimerización de etileno o mezclas de etileno- α -monoalqueno $C_3 - C_8$, en un lecho (B) seco, movido, de los homopolímeros o copolímeros de partículas finas a temperaturas de 30 a 120 ° C y presiones de $1 \cdot 10^5$ a $2 \cdot 10^7$ N/m² (Pascal) mediante un sistema catalizador de Ziegler-Natta de (1) un componente conteniendo titanio y (2) un cloruro de aluminio trialquílico $C_1 - C_8$ o bien dialquílico $C_1 - C_8$ bajo las condiciones (I) que los componentes (1) y (2) del sistema catalizador se introduzcan por separado en el lecho (B) y (II) que la proporción atómica entre el titanio del componente (1) y el aluminio del componente (2) ascienda a 1 : 0,1 a 1 : 1.000, caracterizado porque como componente (1) que contiene titanio del sistema catalizador se emplea un producto de reacción (U) de partícula fina, que muestra un diámetro de partículas de 0,1 a 2.000 μ m, de

(1 . 1) una sustancia de fórmula $TiCl_3 \cdot (AlCl_3)_n$. donde n es un número entre 0 a 0,34 y

(1 . 2) un producto de reacción (R) de fosgeno y una sustancia (S) que ha sido obtenida por calcinación (calentamiento) durante 1 a 100 horas a una temperatura de 100 a 600 ° C de una sustancia de fórmula $Mg_6 \cdot Al_2 \cdot (OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot (H_2O)_4$, bajo las condiciones (III) de que el producto de reacción (R) se haya obtenido por reacción de fosgeno -



427378

5

sobre la sustancia (S) a una temperatura de 80 a 350 ° C hasta que el producto de reacción (R) tenga un contenido en cloro de 10 a 76 % en peso y (IV) que el producto de reacción (U) se haya obtenido por una molturación conjunta de sus componentes (1 . 1) y (1 . 2) en una proporción en peso de 1 : 200: a 1 : 2 durante un período de 5 a 100 horas bajo una aceleración de la molturación de 4 a 6 m/s².

2.- Procedimiento para la obtención de homopolímeros y copolímeros del etileno, tal y como queda sustancialmente - - descrito en la presente Memoria.

10

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

Madrid, 19 SET. 1974
BASF AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y HUDET
p. p. Firmado: L. Gueta Fernández
[Handwritten Signature]

[Handwritten mark]