

Int. Cl.: C02F
429240

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

DIRECCION: MIDLAND, Michigan 48640 Estados Unidos

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
UN POLVO DE ALTA DENSIDAD APARENTE DE UN
POLIMERO OLEFINICO LINEAL, NORMALMENTE SO
LIDO.

Fecha de la Patente n.º del

BAD ORIGINAL



1 Esta invención proporciona un procedimiento de poli-
merización para producir con uniformidad polvos de gran densi-
dad aparente de polímeros olefínicos de alta densidad, normal-
mente sólidos. El procedimiento comprende las operaciones de
5 preparar un catalizador especial que contiene titanio y poli-
merizar el monómero olefínico en presencia de dicho cataliza-
dor, bajo una presión comprendida aproximadamente entre 5 y
30 atmósferas, a la temperatura de polimerización de suspen-
siones. En la preparación del catalizador especial que contie-
10 ne titanio, se hace reaccionar tetracloruro de titanio disuel-
to en un disolvente hidrocarbonado inerte, utilizando una agi-
tación intensa, con monocloruro de dietilaluminio también di-
suelto en un disolvente hidrocarbonado inerte, de tal maera
que la relación molar de tetracloruro de titanio a monocloruro
15 de dietilaluminio es en cualquier momento anterior a la reac-
ción de todo el tetracloruro de titanio igual a 1 como mínimo;
después el producto de reacción se lava con un disolvente hi-
drocarbonado inerte y se filtra para separar las impurezas so-
lubles en el disolvente hidrocarbonado y el producto de reac-
20 ción lavado se activa por adición de trialquilaluminio en una
cantidad tal que la relación molar de trialquilaluminio a pro-
ducto de reacción que contiene titanio está comprendida en-
tre 0,3:1 y 3:1 en el catalizador resultante.

25 Además de formar polvos de gran densidad aparente que
pueden ser utilizados sin ninguna otra transformación en la
mayoría de las operaciones de fabricación de polímeros, el pro-
cedimiento de esta invención presenta la ventaja adicional de
permitir la polimerización continuada hasta suspensiones altas en
30 sólidos poliméricos que pueden ser agitadas fácilmente pa-
ra efectuar una adecuada transferencia de calor. Asimismo, el



1 nuevo procedimiento de este invento produce mayores rendi-
mientos de polímero por kilogramo de catalizador empleado
que los que utilizan diferentes catalizadores y presiones
más bajas.

5 En la puesta en práctica de las realizaciones pre-
feridas de esta invención, se producen polvos de polímeros
olefínicos lineales, normalmente sólidos, con unas densida-
des aparentes que oscilan entre 25 y 35 libras por pie cúbico
(400 a 560 g/l).

10 El término "polímero olefínico lineal" se refiere a
aquellos donde la cadena del esqueleto de la macromolécula
es esencialmente no reticulada ni ramificada y comprende po-
límeros de etileno, propileno, buteno-1 y 1-alcenos superio-
res conteniendo de 5 a 10 átomos de carbono, en cuyo políme-
15 ro la cadena principal lineal lleva grupos sustituyentes uni-
dos a la misma que proceden del monómero etilénico sustitui-
do. Asimismo, en el sentido utilizado aquí, el término "polí-
meros olefínicos" comprende los homopolímeros, copolímeros e
interpolímeros de los 1-alcenos. Los pesos moleculares de
20 los polímeros olefínicos preparados en la práctica de esta
invención son comparables a los de los polímeros olefínicos
producidos en los procesos de polimerización convencionales
Ziegler-Natta, v.g. desde 100.000 hasta 3.000.000 o más.

25 Como primera etapa en la preparación del catalizador,
el tetracloruro de titanio disuelto en un disolvente hidrocar-
bonado inerte como el hexano se hace reaccionar con monoclo-
ruro de dietilaluminio, también disuelto en un disolvente hi-
drocarbonado inerte. La reacción se lleva a cabo a temperatu-
ras comprendidas entre 10° y 30°C, en ausencia de aire, de hume-
30 dad, de dióxido de carbono y de otros conocidos venenos de



1 los catalizadores. Como disolventes hidrocarbonados inertes,
se emplean adecuadamente los hidrocarburos saturados alifáticos,
acíclicos y cíclicos. Son ejemplos de estos hidrocarburos el butano,
5 hexano, ciclohexano, heptano, pentano, octano y otros hidrocarburos que hierven entre 60 y 250°C.

En la reacción del tetracloruro de titanio con cloruro de dietilaluminio, debe tenerse cuidado de garantizar que en cualquier momento antes de la reacción de la totalidad del tetracloruro de titanio, la relación molar de tetracloruro de titanio a cloruro de dietilaluminio es de 1 como mínimo. Por lo tanto, es conveniente introducir primero el tetracloruro de titanio disuelto en el disolvente hidrocarbonado inerte en una vasija de reacción apropiada y después agregar a la vasija de reacción el monocloruro de dietilaluminio también disuelto en un disolvente hidrocarbonado inerte. Alternativamente, pueden introducirse juntas las soluciones de las sustancias reaccionantes en la vasija de reacción, de tal manera que en cada momento de reacción, la relación molar de compuesto de titanio a compuesto de aluminio sea igual a 1 como mínimo. Se ha encontrado que si el tetracloruro de titanio se pone en contacto con un exceso de cloruro de dietilaluminio en cualquier momento, no se produce un polvo de gran densidad aparente adecuado para ser empleado directamente en las operaciones de fabricación. Sin embargo, después de la reducción de todo el titanio tetravalente a titanio trivalente que generalmente se produce cuando se alcanza una relación molar de compuesto de titanio a compuesto de aluminio de 2:1 aproximadamente, es permisible un exceso de cloruro de dietilaluminio. De hecho, generalmente es conveniente continuar la adición de cloruro de dietilaluminio hasta que se alcanza una re

30



1 lación molar de compuesto de aluminio a compuesto de titanio
comprendida entre 0,7:1 y 4:1 y preferiblemente del orden de
1,2:1.

5 Como otra característica crítica en la preparación
del componente que contiene titanio, la concentración del te-
tracloruro de titanio en el disolvente hidrocarbonado inerte
debe estar comprendida entre 19 y 34 % en peso, preferiblemen-
te alrededor del 24 % en peso y la concentración del cloruro
de dietilaluminio en el disolvente hidrocarbonado inerte debe
10 estar comprendida entre 15 y 40 % en peso y preferiblemente
alrededor de 25 % en peso.

15 Como otra característica, también es importante agitar
la mezcla de reacción durante la preparación del componente
que contiene titanio. Por ejemplo, el uso de una agitación ge-
neralmente a baja velocidad, v.g. 50 rpm de una turbina de
álabes planos, con 8 álabes y un diámetro externo de 3"
(7,6 cm) en una vasija de 10 galones (37,85 litros), con un
diámetro interno de 12" (0,3 m) y 4 bafles (2,54 cm x 0,6 m)
montados en los lados de la misma, da lugar a la formación de
20 un catalizador que forma polvos de densidad aparente relati-
vamente pequeña. Por otra parte, en los casos en que la reac-
ción para formar el componente que contiene titanio se lleva
a cabo a velocidades más altas, v.g. desde 300 a 400 rpm apro-
ximadamente, en un aparato similar (la llamada agitación a
25 fondo), se produce un catalizador que da lugar a la formación
de polvos de gran densidad aparente. Se sobreentiende que las
velocidades de agitación no pueden ser establecidas signifi-
cativamente en forma de revoluciones por minuto que sean apli-
cables a todos los mecanismos agitadores; sin embargo, la des-
30 cripción anterior es suficiente para permitir al experto en



1 la técnica de los sistemas de agitación convertir el grado
de agitación establecido para la vasija de 10 galones (37,85
litros) que contiene cuatro tabiques con un agitador de ála-
5 bes planos tal como se ha especificado en cualquier sistema
de agitación de que se disponga.

Una vez completada la reacción para formar el compo-
nente que contiene titanio y antes de la polimerización, es
conveniente separar la materia soluble en el hidrocarburo,
incluido el dicloruro de monoetilaluminio que se forma duran-
10 te la reacción, del componente que contiene titanio resul-
tante y del cloruro de dietilaluminio que no haya reacciona-
do. La separación se realiza preferiblemente filtrando el com-
ponente que contiene titanio insoluble en el hidrocarburo pa-
ra separarlo del dicloruro de monoetilaluminio soluble en el
15 hidrocarburo y lavando el componente filtrado con un disolven-
te hidrocarbonado inerte adicional. Debe tenerse cuidado de
excluir la humedad, el aire, el dióxido de carbono y otros
venenos catalíticos durante la operación de purificación. Des-
pués de separar la materia soluble en el hidrocarburo, se ha
20 encontrado que la relación molar de compuesto de aluminio a
compuesto de titanio en el componente que contiene titatio
está comprendida entre 0,08:1 y 0,2:1. Se cree que el compo-
nente que contiene titanio comprende fundamentalmente tricloro-
ruro de titanio en la forma cristalina β y probablemente for-
mando un complejo organometálico con un grupo etilo.

25 La polimerización o copolimerización para formar los
polvos de alta densidad aparente de polímeros o copolímeros
 α -olefínicos lineales, normalmente sólidos, se realiza con-
tinua o discontinuamente en un medio dispersante hidrocarbo-
30 nado líquido inerte, a temperaturas que permitan la forma-



1 ción del producto polimérico en forma de partículas sólidas
(las llamadas temperaturas de polimerización en suspensión)
y bajo presiones comprendidas entre 5 y 30 atmósferas, prefe-
riblemente entre 10 y 13 atmósferas. La mezcla de reacción de
5 polimerización es ventajosamente agitada a las velocidades
que se utilizan convencionalmente en la polimerización en
suspensión en presencia de un catalizador Ziegler, habitual-
mente la velocidad que es suficiente para efectuar la trans-
ferencia de calor.

10 En las prácticas preferidas, el componente que contie-
ne titanio preparado de acuerdo con los procedimientos antes
indicados, se dispersa primero en un diluyente hidrocarbonado
inerte, que puede ser igual al disolvente hidrocarbonado iner-
te antes descrito; se activa con trialquilaluminio, preferi-
15 blemente disuelto en un disolvente hidrocarbonado inerte y
se carga en la zona de polimerización que puede contener un
agente dispersante adicional, es decir, un diluyente hidrocar-
bonado inerte. Sin embargo, debe entenderse que la activación
también puede ser efectuada en el reactor de polimerización
20 introduciendo por separado en este último el componente que
contiene titanio dispersado en el diluyente hidrocarbonado y
el trialquilaluminio disuelto en el disolvente hidrocarbonado.

25 Para los fines de esta invención, por trialquilalumi-
nio se entiende al trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-sec-
propilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio,
tri-isobutilaluminio y otros en los que el grupo alquilo contiene
hasta 10 átomos de carbono. Preferiblemente, se emplea tri-
isobutilaluminio como activador.

30 El material monomérico se introduce en el reactor a
una velocidad suficiente para mantener una presión de 5 atmós



1 feras como mínimo durante toda la polimerización, preferible-
mente de 10 a 13 atmósferas. La polimerización puede ser re-
2 gulada en cuanto al peso molecular, como ya es sabido, con
agentes tales como hidrógeno y otros reguladores conocidos.
5 Cuando se emplea hidrógeno como agente de control del peso
molecular, preferiblemente está presente a concentraciones
comprendidas entre 15 y 30 moles por ciento, expresadas como
concentración en la fase gaseosa de la zona de polimeriza-
ción. El material monomérico puede estar constituido por más
10 de una α -monolefina alifática, por ejemplo, por una combina-
ción de etileno y buteno-1 o una combinación de etileno y
propileno.

15 La concentración del componente que contiene titanio
en la receta de polimerización está comprendida entre 0,15 y
10 milimoles por litro de receta, preferiblemente alrededor
de 1 milimol. El activador, triisobutilaluminio, está presen-
te en la receta en una concentración suficiente para propor-
cionar una relación molar de compuesto de aluminio a componen-
te que contiene titanio comprendida entre 0,3:1 y 3:1, prefe-
20 riblemente alrededor de 1:1.

25 La polimerización puede ser ventajosamente proseguida
hasta que la cantidad de sólidos poliméricos alcanza un valor
de 500 a 30.000 g de polímero por gramo de componente que con-
tiene titanio, preferiblemente por lo menos alrededor de
5000 g de polímero por gramo de componente.

30 Durante la preparación del catalizador y durante la
polimerización, es conveniente emplear materiales de partida
prácticamente puros con objeto de aumentar al máximo la efi-
ciencia del catalizador y producir con constancia polvos de
una densidad aparente uniformemente alta.



1
5
10
15
20
25
30

Una vez completada la polimerización, el catalizador es desactivado y el polímero en forma de polvo puede ser recuperado por un método convencional en la recuperación de polímeros olefínicos de alta densidad de las suspensiones del polímero en un diluyente hidrocarbonado inerte. En las realizaciones preferidas, es conveniente retirar intermitente o continuamente la suspensión de polímero del reactor de polimerización a una vasija donde el diluyente hidrocarbonado inerte y otros materiales de bajo punto de ebullición son volatilizados y donde es desactivado el catalizador. Desde esta vasija se recupera el polímero y se seca hasta formar un polvo con una densidad aparente de 25 a 35 libras/pie³ (400 a 560 g/l), generalmente de 27 a 34 libras/pie³ (432 a 544 g/l).

El siguiente ejemplo ilustra mejor la invención. Todas las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

Se realizan varias operaciones, (identificadas como operaciones núm. 1-4 en la Tabla I), de acuerdo con el proceso de esta invención, por el siguiente procedimiento:

Preparación del catalizador

Se añaden 24 libras (10,87 kg) de una solución al 25 % en peso de cloruro de dietilaluminio en n-hexano, a una velocidad de 8 libras/hora (3,6 kg/h), a 36 libras (16,3 kg) de una solución al 23,8 % en peso de tetracloruro de titanio en n-hexano contenida en un reactor de acero inoxidable de doble pared, de 40 galones (37,85 litros), con un diámetro interno de 12" (0,3 m) y una longitud de 2 pies (0,6 m) y provisto de un mecanismo de filtración, 4 tabiques (2,54 cm x 0,6 m) montados sobre su pared interna y una sola turbina de



1 álabes planos con 8 álabes y un diámetro externo de 3" (7,6cm).
La adición de la solución de cloruro de dietilaluminio se rea-
liza en una atmósfera de nitrógeno seco, exento de oxígeno, a
una temperatura de 35°C y a una velocidad de agitación de
5 300 rpm, con lo que se forma una suspensión del componente del
catalizador insoluble en hexano. Se filtra la suspensión en
atmósfera de nitrógeno utilizando el mecanismo de filtración
del reactor y se lava dos veces con n-hexano limpio para se-
parar las sustancias solubles en hexano. El componente del
10 catalizador lavado, que contiene tricloruro de titanio, se
redispersa en n-hexano hasta una concentración 27 milimolar.

Polimerización

En un reactor de acero inoxidable de doble pared,
de 200 galones de capacidad (757 litros), con un diámetro in-
15 terno de 36" (0,9 m) y una longitud de 4 pies (1,2 m) y equi-
pado con dos turbinas de álabes planos con 6 álabes por turbi-
na y teniendo cada turbina un diámetro externo de 17" (43,2
cm), un tabique y una válvula de vaciado accionada por un ni-
vel para la retirada intermitente de suspensión de polímero,
20 se cargan 750 libras (340 kg) de n-hexano bajo una atmósfe-
ra de nitrógeno seco exento de oxígeno. El reactor se calien-
ta a 88°C, se presuriza hasta 100 psig (3 atmósferas) y se
carga hidrógeno en el reactor hasta que se alcanza la pre-
sión establecida para la operación particular en la Tabla I.
25 La dispersión 27 milimolar de componente de catalizador con-
teniendo titanio lavado en n-hexano y una solución 27 milimo-
lar de tri-isobutilaluminio en n-hexano se introducen en el
reactor a una velocidad de 7 libras/hora (3 kg/h) de cada una
de ellas. Se bombea n-hexano en el reactor a una velocidad
30 de 400 libras (181 kg) por hora y la alimentación de etileno



1 en el reactor se inicia después de que se han introducido en
el mismo 15 libras (6,8 kg) de dispersión del componente que
contiene titanio y solución de tri-isobutilaluminio combina-
5 das, a un caudal que se aumenta cuando la presión y la tempe-
ratura lo permiten hasta 134 libras (60,7 kg) por hora. La
mezcla de polimerización se agita a 140 rpm. Durante la poli-
merización el hidrógeno constituye alrededor de 43 moles por
ciento de la fase gaseosa, siendo el resto de la fase gaseosa
esencialmente etileno con cantidades traza de hexano vapori-
10 zado. El producto polimérico en forma de suspensión en la que
las partículas de polímero en forma de polvo tienen la densi-
dad aparente indicada en la Tabla I bajo el encabezamiento
Densidad Aparente Primaria, es intermitentemente sacado por
la parte superior del reactor a través de la válvula de vacia-
15 do accionada por un nivel y trasladado a una vasija para des-
activar el catalizador y recuperar el hexano. El catalizador
es desactivado con n-propanol y las sustancias volátiles son
separadas por destilación en corriente de vapor.

20 El polímero húmedo se seca por evaporación instantá-
nea hasta contener menos del 0,1 % de sustancias volátiles.
Las partículas secas forman un polvo con la Densidad Aparen-
te Final indicada en la Tabla I. La densidad del polietileno
formado en las diversas operaciones es de 0,965 g/cm³ y el ín-
dice de fluidez (190°C, 2,16 kg) del mismo está comprendido
25 entre 0,95 y 1,20 dg/minuto.

30 Con fines comparativos y para poner de manifiesto las
ventajas de esta invención, también se efectúa una operación
de control (identificada en la Tabla I como operación núm.
C₁), prácticamente de la misma forma que las operaciones ante-
riores a excepción de que se emplean unas presiones de 60 psig



1 (aproximadamente 5 atmósferas) y la velocidad de alimentación
del monómero es de 60 libras/hora (27,2 kg/h) durante el pro-
ceso de polimerización. Las Densidades Aparentes Primaria y
Final del polvo resultante también están registradas en la
5 Tabla I. La densidad y el índice de fluidez (190°C, 2,16 kg)
del polietileno son de 0,965 y 0,79 dg/minuto, respectiva-
mente.

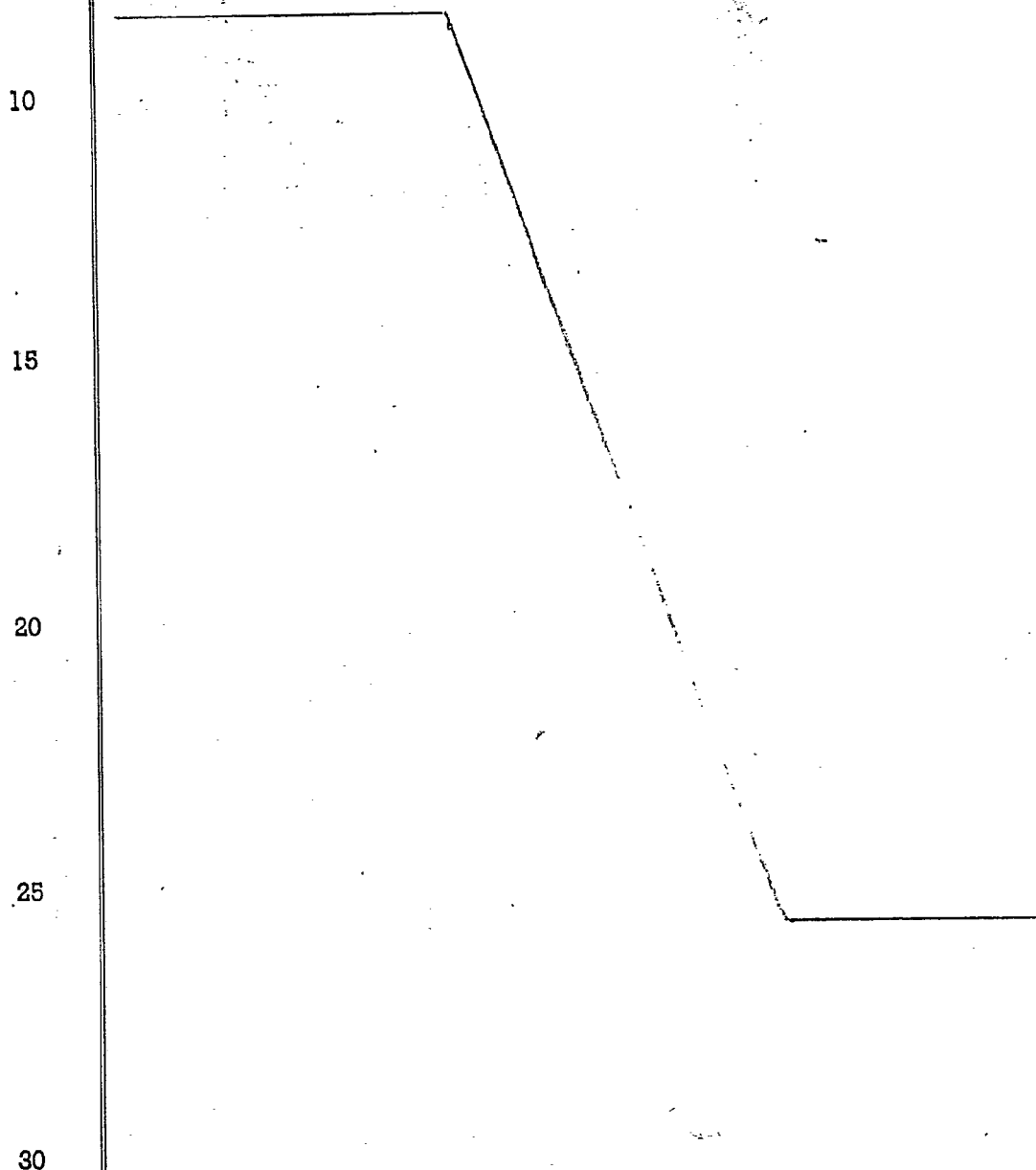




TABLA I

Op. núms.	Presión de polimerización psig atm	Densidad aparente, li- bras/pie ³ (g/l) (1) Primaria Final	Eficiencia del cataliza- dor, g de polímero/g de compuesto de titanio
1	145	30,3(485) 33,4(534)	~ 2400
2	150	30,3(485) 32,9(526)	~ 2400
3	148	30,2(483) 33,0(528)	~ 2400
4	135	28,3(453) 32,3(517)	~ 2400
0 ₁ *	60	21,4(342) 26,2(419)	~ 1350

* No es un ejemplo de esta invención

(1) ASTM D-716-45

1

5

10

15

20

25

30

TABLA I

Op. núms.	<u>Presión de polimerización</u>		<u>Densidad aparente, libras/pie³ (g/l) (1)</u>		<u>Eficiencia, %</u>
	<u>psig</u>	<u>atm</u>	<u>Primaria</u>	<u>Final</u>	
1	145	10,9	30,3(485)	33,4(534)	
2	150	11,2	30,3(485)	32,9(526)	
3	148	11	30,2(483)	33,0(528)	
4	135	10,2	28,3(453)	32,3(517)	
C ₁ [*]	60	5	21,4(342)	26,2(419)	

* No es un ejemplo de esta invención

(1) ASTM D-716-45

1
5
10
15
20
25
30

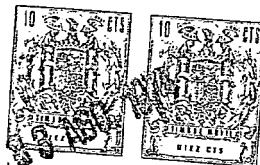


TABLA I

<u>li-</u> <u>1)</u> <u>final</u>	<u>Eficiencia del cataliza-</u> <u>dor, g de polímero/g de</u> <u>compuesto de titanio</u>
1,4(534)	~ 2400
2,9(526)	~ 2400
3,0(528)	~ 2400
2,3(517)	~ 2400
5,2(419)	~ 1350



1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la producción de un polvo
de alta densidad aparente de un polímero olefínico lineal,
normalmente sólido, por polimerización de por lo menos una
 α -monoolefina en una zona de polimerización bajo una presión
comprendida entre 5 y 30 atmósferas, a la temperatura de po-
limerización en suspensión, en un medio dispersante hidrocar-
10 bonado líquido inerte, en presencia de un catalizador prepa-
rado por (1) reacción de tetracloruro de titanio disuelto en
un disolvente hidrocarbonado inerte con cloruro de dietilalu-
minio disuelto en un disolvente orgánico, combinando las sus-
tancias reaccionantes mediante agitación a fondo de tal ma-
15 nera que la relación molar de tetracloruro de titanio a mono-
cloruro de dietilaluminio en cualquier momento antes de la
reacción de la totalidad del tetracloruro de titanio sea por
lo menos igual a 1; (2) separación de las impurezas solubles
en el disolvente hidrocarbonado del producto de reacción re-
20 sultante que contiene titanio, insoluble en el disolvente hi-
drocarbonado; cuyo procedimiento se caracteriza por (3) acti-
var el producto de reacción insoluble en el disolvente hidro-
carbonado combinando dicho producto con trialquilaluminio,
en un medio dispersante líquido hidrocarbonado inerte, de tal
25 manera que la relación molar de trialquilaluminio a producto
de reacción que contiene titanio esté comprendida entre
0,3:1 y 3:1.

30 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-
racterizado porque la polimerización se lleva a cabo bajo
una presión comprendida entre 10 y 13 atmósferas.



1 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracte-
terizado porque la α -monoolefina es etileno.

5 4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque durante la polimeriza-
ción hay presente hidrógeno a una concentración comprendida
entre 15 y 30 moles por ciento de la fase gaseosa de la zona
de polimerización.

10 5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 4, caracterizado porque el medio dispersante
y el disolvente hidrocarbonado es n-hexano.

6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 5, caracterizado porque el trialquilaluminio
es tri-isobutilaluminio.

15 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PRO-
CEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLVO DE ALTA DENSIDAD
APARENTE DE UN POLIMERO OLEFINICO LINEAL, NORMALMENTE SOLIDO.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de quince páginas
mecnografiadas.

Madrid, 13 de Agosto de 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P. *[Firma]*

25

[Firma]

30