

CONCEDIDA

19 JUN. 1976

Int. Cl. COXF

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España, se solicita a favor de la Firma - RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIETILENOS CON PESO MOLECULAR DE MAS DE 500.000."

MEMORIA DESCRIPTIVA

Ya se tiene conocimiento de como es realizada la polimerización de los etilenos a presiones por debajo de aproximadamente 100 atmósferas así como a temperaturas de hasta 100°C, con empleo de los catalizadores, que se componen de unas mezclas constituidas a base de unas combinaciones orgánicas de metales, ante todo de las combinaciones de aluminio alquilico y/o de combinaciones de aluminio alquilico halogenados, con combinaciones de los metales comprendidos en el cuarto hasta el sexto grupo secundario del sistema periódico, pero en especial con las combinaciones de titanio, (véanse para ello la Revista "angewandte Chemie" (Química aplicada) nº. 67, de 1.955, páginas 541 hasta 547, así como las Patentes Belgas nºs. 533.362 y 534.792). Por lo general, se realiza la polimerización en presencia en un líquido auxiliar, en el cual se precipita el polietileno que queda constituido, empleándose como este líquido auxiliar con frecuencia las fracciones de los hidrocarburos que se encuentran dentro de la zona de ebullición de la gasolina -

o bien del gas-oil.-

20 De acuerdo con este procedimiento, la determinación del peso molecular de los respectivos polietilenos puede ser variada por ejemplo, a través de la modificación de las relaciones molares para las combinaciones de aluminio alquilico y para las combina-  
25 ciones de titanio, en cuyo caso se consigue un aumento de este peso molecular por el hecho de efectuar una modificación en lo que se refiere a la combinación de aluminio alquilico.—

El gas con un contenido de etileno, que es empleado para llevar a cabo esta polimerización, debe ser desprovisto cuidadosamente, de toda una serie de impurezas, tales como son, por ejemplo, la humedad, el acetileno, el óxido de carbono o bien las combinaciones de azufre. Se ha podido comprobar sin embargo, que no  
30 es conveniente realizar una casi completa eliminación del oxígeno. Las adiciones de pequeñas cantidades de oxígeno, tal como, por ejemplo, en cantidades de 0,005 hasta el 0,05% volumétrico en relación con el volumen del etileno, hace más fácil la transformación del etileno, mientras que una completa eliminación del oxígeno no tiene como consecuencia unos rendimientos bajos (Véase la Pa-  
35 tente Alemana nº. DT-AS 1.268.847).—

A través de la memoria de la patente Alemana nº. 1.195.496, ya es conocido que en una polimerización del etileno puede ser añadido, aparte del referido oxígeno, también el alcohol. En  
40 este caso se efectúa entre la adición del oxígeno y la adición del respectivo alcohol un tal ajuste en cuanto a sus cantidades, que la adición del oxígeno habrá de ser aumentada en la medida en que la cantidad del alcohol está siendo reducida. Gracias a la adición del alcohol se obtiene en este caso también la posibilidad  
45 de regular el peso molecular del polietileno en el punto requerido; de una forma concreta tenemos que el peso molecular del polietileno constituido es tanto más reducido cuanto mayor sea la cantidad del alcohol que se ha añadido.—

La presencia del alcohol en la polimerización es, bajo  
50 el punto de vista técnico ante todo en el caso de trabajar en forma continua de gran importancia, dado que la misma evita la forma

ción de las películas y los nudos dentro del reactor, de modo que, quedan impedidos los atascamientos dentro de las tuberías de salida; atascos éstos que en los procedimientos conocidos hasta la fecha hacen imposible que una misma polimerización pueda continuar -  
55 por un espacio de tiempo que sea superior a unos pocos días. Muy al contrario, la adición del alcohol facilita una polimerización de tipo continuo durante muchas semanas y hasta meses, sin que se puedan presentar las interrupciones antes citadas, siendo facilitado -  
60 al mismo tiempo un ajuste del peso molecular de una manera tal, que el mismo peso pueda ser mantenido de una forma constante dentro de unos límites bastante estrechos.-

En conformidad con la patente Alemana nº. 1.195.496, se -  
65 prefiere efectuar la formación de unos polímeros que tengan unos pesos moleculares que hayan sido determinados de una manera viscosimétrica por debajo de aproximadamente 500.000 hasta 50.000; en tal caso había falta tener en cuenta que la formación de las referidas películas es cuanto más acusada cuanto más reducida sea el peso molecular del respectivo polietileno. Por lo tanto, se había,  
70 supuesto que los polietilenos con unos pesos moleculares de más de aproximadamente 500.000, pudiesen ser fabricados sin dificultad alguna por la formación de las correspondientes películas. En la fabricación de polietilenos con muy elevados pesos moleculares y con el empleo de los llamados catalizadores de tipo Ziegler los cuales  
75 están compuestos de unas combinaciones orgánicas de aluminio así como de unos haluros de titanio III ahora se ha podido observar de una manera completamente sorprendente que por la adición, tanto de alcohol como asimismo de oxígeno a la respectiva polimerización, -  
la presencia de las más pequeñas cantidades de oxígeno ya puede -  
80 conducir a unas dificultades en la polimerización, dificultades éstas que son causadas por una formación bastante acusada de las películas y de los respectivos nudos. Si el etileno contiene más de 5 ppm. de oxígeno, tanto en la forma continua como asimismo en la forma discontinua de la polimerización, se presentan unas dificultades que son motivadas por la formación de las películas, de las  
85 sinterizaciones así como por las aglutinaciones; de este modo, en -

la mayor parte de los casos, no es posible mantener en el proceso de trabajo de tipo continuo la polimerización durante más de unos pocos días sin que se produzca una interrupción. De ello resultaba la tarea técnica en que se basa la solicitud de la presente in  
90 vención, es decir, en desarrollar un procedimiento que facilita la fabricación de los polietilenos con un alto peso molecular por la adición de alcohol, sin que por ello se produzcan los fenóme--  
nos acompañantes que antes han sido indicados. Esto puede ser real  
95 lizado, de un-a manera sorprendente, gracias al procedimiento objeto de la presente solicitud.-

La presente solicitud consiste, por lo tanto, en un pro  
cedimiento previsto para la fabricación de los polietilenos con -  
un peso molecular de más de 500.000 y a unas temperaturas que os-  
100 cilan entre los 30 y los 130°C, así como a unas presiones de 1 --  
hasta 100 atmosferas, con el empleo de los catalizadores de tipo Ziegler, los cuales comprenden los haluros de titanio III como --  
asimismo unas combinaciones orgánicas de aluminio.-

Esta invención está caracterizada por el hecho de que,-  
105 en primer lugar, se emplean unos catalizadores que se componen, -  
tanto de los haluros del titanio III, como asimismo de las combi-  
naciones orgánicas de aluminio de una proporción molar desde 1 a  
0,2 hasta 1 a 5, habiendo sido elaborado, en este caso, el referido  
haluro de titanio III de una forma separada que, en segundo lu-  
110 gar, se emplea un etileno cuyo contenido en oxígeno es más reduci-  
do que de 5 ppm; así como de que, en tercer lugar, durante la poli-  
merización, se le añade a la mezcla de la reacción un alcohol en  
cantidades de 2 hasta 10 mol, en relación con un kilo del referi-  
do catalizador.-

De una forma sumamente ventajosa se mueve la proporción  
115 molar de los haluros del titanio III con respecto a las referidas  
combinaciones orgánicas de aluminio, de 1 a 0,5 hasta 1 a 1.5.-

La polimerización puede ser efectuada durante más tiempo  
cuanto menos oxígeno contenga el respectivo etileno. Al ser emplea-  
do un etileno cuyo contenido en oxígeno es menor de 1 ppm, existe  
120 la posibilidad de que la polimerización pueda ser llevada a efec-

to durante varios meses sin que se produzca dificultad de ninguna -  
clase. A la mezcla de la reacción se le añaden unos alcoholes alifá-  
ticos monovalentes o bien polivalentes, entre los mismos se prefie-  
125 ren aquellos alcoholes que tengan de 2 hasta 5 átomos de carbono. -  
Para ello se ha acreditado de una manera especial la adición de buta-  
nel.

El procedimiento objeto de la presente invención se lleva  
a cabo, de una forma muy conveniente, en la presencia de unos ni-  
130 drocarburos con un punto de ebullición que oscila entre los 80 y los  
200°C, hidrocarburos éstos que con preferencia han sido purificados  
antes de proceder al empleo de los mismos mediante hidrogenación.--

Los ejemplos relacionados a continuación dan más detalles  
sobre el objeto de la presente invención.--

135 Ejemplo nº. 1

Al objeto de efectuar la polimerización de tipo discontinuo del  
etileno, se había empleado un recipiente reactor con una capacidad,  
de cinco litros, el cual iba equipado con un mecanismo de agitador,  
con una tubería de entrada y de salida para el gas, con un tubo de  
140 calentamiento, un tubo para la introducción de contactos así como -  
con un dispositivo de enfriamiento. Este recipiente reactor había -  
sido llenado con dos litros de una fracción de hidrocarburos con un  
punto de ebullición entre los 130 y los 180°C, la cual había sido -  
extraída de petróleo y que con anterioridad había sido purificada -  
145 mediante hidrogenación a través de un contacto de níquel.--

El gas, que se ha empleado en esta polimerización, tenía -  
un contenido en etileno del 99,95%, mientras que las impurezas del,  
mismo, tales como son el acetileno, el óxido de carbono, el dióxido  
de carbono, las combinaciones de azufre así como el agua, sumaban -  
150 en total 8 ppm. El contenido de oxígeno era de aproximadamente <1  
ppm.--

El tricloruro de titanio, que era empleado como un compo-  
nente para el catalizador, había sido elaborado de la siguiente ma-  
nera:

155 En un recipiente de agitación, con una capacidad de apro-  
ximadamente un litro, se introdujeron bajo una protección de nitro-  
geno, en 0,5 litro de la misma fracción de gasolina, tal como ésta --  
también es utilizada luego para efectuar la polimerización en si --

31,6 gramos de monocloruro de dietilaluminio con 25,0 gramos de tetracloruro. La proporción molar del tetracloruro de titanio con respecto al monocloruro del dietilaluminio, era de 1 a 2. A continuación se había efectuado la agitación de esta mezcla durante una hora a la temperatura ambiente. El tricloruro de titanio, que en el hidrocarburo es insoluble, había sido separado por filtración, siendo seguidamente lavado varias veces con la fracción de la gasolina que era altamente pura. A continuación se echaba toda la cantidad de gasolina que era necesaria para llegar otra vez al mismo nivel de antes.-

Con el fin de elaborar ahora el catalizador, que tenía que ser empleado para efectuar la polimerización, el tricloruro de titanio que en la gasolina es insoluble, había sido puesto en una suspensión por medio de la agitación, con el objeto de ser añadidos seguidamente 9,5 gramos del monocloruro del dietilaluminio. La proporción molar entre el tricloruro del titanio y el monocloruro del dietilaluminio era de 1 a 0,6:-

Esta polimerización de tipo intermitente se llevó a efecto a una temperatura de 80°C. De catalizador, que más arriba ha sido descrito, se han introducido 2,0 gramos, a continuación de ello se ha añadido 0,8 cm<sup>3</sup> de butanol. La transformación del etileno, después de transcurrir un tiempo de reacción de cinco horas, ya había prácticamente terminado. Se habían producido 685 gramos de polietileno que tenía un peso molecular que había sido determinado de una forma viscosimétrica de aproximadamente 1.300.000. Tanto el mecanismo de agitación como asimismo las paredes del recipiente de la polimerización estaban completamente exentos de cualquier vestigio de formación de películas o bien de aglutinaciones del material.

#### Ejemplo nº. 2

En la polimerización de tipo intermitente o discontinuo del etileno se había procedido de la misma forma como en el ejemplo nº. 1. De una manera un tanto diferente a aquél ejemplo, sin embargo, se había empleado ahora un gas de etileno, que contenía 10 ppm. de oxígeno. Después de un tiempo de reacción de cinco horas, se habían

195 formado 569 gr. de polietileno, que tenia un peso molecular de aproximadamente 1.100.000, el cual habia sido determinado mediante el viscosímetro. El recipiente empleado para la polimerización acusaba después de la terminación de este ensayo, tanto películas como asimismo unas aglutinaciones de material en todos los tubos así como en el mecanismo de agitación, formaciones éstas que conducirían en el caso de que se continuara con el proceso a un considerable entorpecimiento o hasta a la total paralización de la misma polimerización.

200 Ejemplo nº. 3

Para llevar a efecto una polimerización de forma continua del etileno se ha empleado un recipiente de reacción de tipo enmaltado, que habia sido llevado a una determinada temperatura por medio de una canisa de agua, recipiente éste que era de una capacidad de aproximadamente 14 metros cúbicos y que iba provisto de un mecanismo para la agitación, de una tubería de entrada y de salida para el respectivo gas; de un tubo de calentamiento, de un tubo para la introducción de contactos así como de otro tubo para la salida, por el cual se efectuaba, de una manera continua, la evacuación de una parte de la correspondiente mezcla de reacción. Este recipiente fué —  
210 llenado con 14 metros cúbicos de una fracción de hidrocarburos, que tenia un punto de ebullición que oscilaba entre los 130 y los 180°C. Fracción ésta que habia sido extraída del petróleo y que con anterioridad a su empleo habia sido purificada mediante nódrogenación a través de un contacto de níquel.—

220 El gas que para esta polimerización habia sido empleado, — acasaba un contenido de etileno del 99,95%. Las impurezas, tales como el acetileno, el óxido de carbono, el dióxido de carbono, las combinaciones de azufre así como el agua, importaban un total de 8 ppm. mientras que el contenido en oxígeno era de <1 ppm.—

El catalizador, que para esta polimerización era empleado habia sido elaborado de la siguiente manera:

225 En un recipiente de agitación con una capacidad de aproximadamente 800 litros se han introducido, bajo una protección de nitrógeno, 31,6 kg. del monocloruro de dietilaluminio, que habian sido disueltos previamente en 500 litros de la misma fracción de gaso

lina, que también es empleada luego para la polimerización propiamente dicha. A continuación se han añadido bajo agitación constante dentro de cuatro horas así como a una temperatura de 20 hasta 22°C, 25 kg. de tetracloruro de titanio, que antes habían sido disueltos en 100 litros de gasolina. La proporción molar del tetracloruro de titanio con respecto al monocloruro del dietilaluminio era de 1 a 2.

Bajo agitación se ha efectuado seguidamente la formación de la mezcla durante ocho horas a una temperatura de 20 hasta 22°C, después de que el mecanismo de agitación era desconectado, la disolución del catalizador se había dejado en reposo todavía durante doce horas. La legia madre, que se había depositado por encima del tricloruro de titanio que, a su vez, se había sedimentado, fué a continuación sifonada con cuidado, efectuándose seguidamente todavía dos veces el lavado posterior del tricloruro de titanio con la gasolina. Después el lavado posterior del tricloruro de titanio con la gasolina. Después de ello, el tricloruro de titanio había sido diluido con 500 litros de gasolina, con la finalidad de ser forzado seguidamente por medio de nitrógeno, hacia el interior de un recipiente de reserva de contacto, que era de una capacidad de aproximadamente 3.000 litros. A continuación de ello se han añadido 9,5 kilogramos, de monocloruro de dietilaluminio, siendo este recipiente de reserva o acumulación llenado con gasolina hasta llegar a los 3.000 litros, de su capacidad. La mezcla del referido catalizador contenía 10 grr. del catalizador por cada litro de disolución, mientras que la proporción molar del tricloruro de titanio con respecto al monocloruro del dietilaluminio era de 1 a 6.-

Esta polimerización se ha llevado a efecto a una temperatura de 80°C. Del catalizador que había sido elaborado en la forma, arriba indicada se habían introducido en el referido recipiente reactor, de una manera continua, 300 gr. por hora. Como añadidura, se habían introducido en este recipiente de reacción también 100 cm<sup>2</sup>. de butanol por hora. El promedio de la cantidad de etileno absorbida era de aproximadamente 250 m<sup>2</sup> por hora. De una forma continua se había efectuado desde este recipiente de reacción la evacuación del respectivo producto de reacción, con el objeto de ser descompuesto,

265 el mismo en un dispositivo de filtración que se había previsto a -  
continuación en el polietileno como tal y el correspondiente líqui-  
do auxiliar. Este líquido auxiliar ha sido devuelto al referido re-  
cipiente de reacción de esta polimerización. A través de un proce-  
so para la extracción de cenizas, que había sido previstos a conti-  
nuación de este proceso, el polietileno de este modo obtenido ha -  
270 sido desprovisto tanto de la gasolina que aún estaba adherida, como  
asimismo de los posibles residuos del catalizador empleado. Después  
de haber sido realizado el secado del material, se ha obtenido un,  
polvo blanco, cuyo peso molecular que había sido determinado por -  
medio de un viscosímetro se mantenía durante meses entre 1.000.000  
275 y 1.200.000. Tampoco después de muchos meses de servicio no se ha-  
bía producido dificultad alguna que hubiese sido causada ante todo  
por la formación de las mencionadas películas y los nudos en el ma-  
terial.-

#### REIVINDICACIONES

280 1ª.- Procedimiento para la fabricación de polietilenos con peso mo-  
lecular de más de 500.000; y a unas temperaturas que oscilan entre  
los 30 y los 130°C, así como a presiones de una hasta 100 atmósfe-  
ras, con el empleo de los llamados catalizadores de tipo Ziegler, -  
los cuales comprenden los naturales de titanio III como asimismo unas  
285 combinaciones orgánicas de aluminio, procedimiento éste que está -  
caracterizado por el hecho de que, en primer lugar, se emplean unos  
catalizadores que se componen tanto de los naturales del titanio III  
como asimismo de las referidas combinaciones orgánicas de aluminio  
en una proporción molar desde 1 a 0,2 hasta 1 a 5 habiendo sido --  
290 elaborado, en este caso, el referido natural del titanio III de una  
forma separada, de que, en segundo lugar, se emplea un etileno cu-  
yo contenido en oxígeno es más reducido que de 5 ppm. así como de  
que, en tercer lugar, durante la polimerización se le añade a la -  
mezcla de la reacción un alcohol en unas cantidades de dos hasta -  
295 diez mol, por kilo del referido catalizador.-

2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª., caracterizado por el,  
hecho de que la relación o proporción molar de los referidos natu-  
ros del titanio III con respecto a las combinaciones orgánicas de,

aluminio, es de 1 a 0,5 hasta 1 a 1,5.-

300 3<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicaciones 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizado -  
por el hecho de que el contenido de oxígeno del etileno es más redu-  
cido que un ppm.-

4<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicaciones 1<sup>a</sup> hasta 3<sup>a</sup>, caracteriza-  
do por el hecho de que se le añaden a la mezcla de la reacción unos  
305 alcoholes alifáticos monovalentes o bien polivalentes.-

5<sup>a</sup>.- Procedimiento; según reivindicación 4<sup>a</sup>, caracterizado por el -  
hecho de que son añadidos a la mezcla de reacción unos alcoholes --  
que tienen dos hasta cinco átomos de carbono.-

6<sup>a</sup>.- " PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIETILENOS CON PESO -  
MOLECULAR DE MAS DE 500.000."

Consta la presente memoria descriptiva  
de diez nojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

6 DIC. 1974

M. V. DE LA TORRE  
P. P.

  
José Pérez Collado