

MINISTERIO DE
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

448202 AI

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| 10 | ES | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 |
| FECHA DE PRESENTACION | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

PATENTE DE INVENCIÓN

| | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--------------------------------------|--|--|
| 60 PRIORIDADES: 61 NUMERO PV. 75 16514 | | | 62 FECHA 27 de mayo de 1.975 | | | 63 PAIS Francia. | | |
| 67 FECHA DE PUBLICIDAD | | | 68 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO8F | | | 69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA | | |
| 64 TITULO DE LA INVENCIÓN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE POLIMEROS DE UN PESO MO- LECULAR GENERALMENTE SUPERIOR A 50.000. | | | | | | | | |
| 71 SOLICITANTE (S) NAPHTACHIMIE, Société Anonyme. | | | | | | | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE 203, rue du Faubourg Saint Honoré, 75008 PARIS, Francia. | | | | | | | | |
| 72 INVENTOR (ES) François CAUMARTIN, Charles RAUFAST, Laszlo HAVAS. | | | | | | | | |
| 73 TITULAR (ES) | | | | | | | | |
| 74 REPRESENTANTE GOMEZ ACERO. | | | | | | | | |

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización en seco de olefinas según el cual las olefinas en estado gaseoso son directamente transformadas en polímeros o en copolímeros sólidos de un peso molecular generalmente superior a 50.000. El procedimiento de la invención se aplica en particular a la polimerización del etileno solo o en mezcla con otras olefinas.

5.

Ya ha sido propuesto polimerizar en seco el etileno en un aparato que comprende varios reactores elementales de polimerización contenidos en un recinto común y recorridos sucesivamente por el polietileno sólido durante la formación. La polimerización es efectuada en contacto con un catalizador, tal como cloruro de dietilaluminio mezclado a tetracloruro de titanio, introducido en el primer reactor de polimerización.

10.

15.

La puesta en práctica industrial de la técnica anteriormente mencionada, por medio de reactores de lecho fluidizado, tropieza sin embargo con dificultades de funcionamiento, en razón, principalmente, con la aparición frecuente de gruesos aglomerados de polietileno susceptibles de ocasionar el compactado en masa de este último. En efecto, se sabe que, en la polimerización en seco de las olefinas, la aparición de aglomerados impide que el calor de polimerización se disipe suficientemente deprisa para evitar un embalamiento localizado de la reacción. Este sobrecalentamiento se propaga rápidamente y provoca un compactado en masa del polímero presente en el reactor. En la práctica, ha sido propuesto, para evitar este inconveniente, polimerizar en seco el etileno en un reactor provisto de medios mecánicos de agitación del polímero, de modo a prevenir la formación de

20.

25.

30.

aglomerados.

5. Ya ha sido propuesto, como consecuencia, catalizadores a base de magnesio y de metales de transición muy activos en la polimerización de las olefinas; la puesta en práctica de tales catalizadores en la polimerización en seco de las olefinas ha aumentado todavía las dificultades de puesta en práctica, ya que su utilización exige, a fin de evitar la formación de aglomerados, una eliminación todavía más rápida del calor de reacción.

10. Ahora se ha encontrado que es posible, merced a las mejoras de la invención, efectuar la polimerización en seco de las olefinas en condiciones industriales satisfactorias; estos perfeccionamientos presentan además la ventaja de permitir obtener fácilmente polímeros de calidades diversas.

15. La invención tiene por tanto como finalidad la fabricación de polímeros de un peso molecular generalmente superior a 50.000 por polimerización en seco de olefinas de fórmula $CH_2 = CHR$ en la que R es un átomo de hidrogeno o un radical alquilo de 8 átomos de carbono como máximo, en reactores en los que el polímero sólido durante la formación es mantenido en estado fluidizado por una corriente ascendente de una mezcla gaseosa que contiene la olefina o las olefinas a polimerizar, disponiendose los reactores en una serie en la que el polímero sólido durante la formación circula sucesivamente desde el reactor de cabeza hasta el reactor de cola del cual es evacuado el polímero hacia el exterior, siendo iniciada la polimerización por introducción, en el reactor de cabeza, de un catalizador constituido por un compuesto sólido

20.

25.

30. de un metal de transición de los subgrupos IVA, Va y VIA de

la clasificación periódica de los elementos y de al menos un catalizador constituido por un compuesto organometálico de un metal de los grupos II o III de la clasificación periódica de los elementos, caracterizándose el procedimiento por los siguientes puntos:

5.

- la corriente gaseosa que sale de cada reactor es reciclada en el reactor;

- la cantidad de co-catalizador introducida en el reactor de cabeza es tal que la reacción atómica del metal del o de los co-catalizadores al metal de transición del catalizador está comprendida entre 0,1 y 10 y, preferentemente, entre 0,1 y 1;

10.

- una cantidad suplementaria de al menos un co-catalizador, idéntico o diferente del anterior y constituido por un compuesto organometálico de un metal de los grupos II y III de la

15.

clasificación periódica es introducido en al menos un reactor diferente del reactor de cabeza, siendo esta cantidad tal que la relación atómica del metal del o de los co-catalizadores presentes en este reactor al metal de transición del catalizador igualmente presente este comprendido entre 0,1 y 20.

20.

El procedimiento de la invención es preferentemente aplicado a la fabricación del polietileno o a la fabricación de copolímeros del etileno y de otras olefinas que poseen la fórmula $CH_2 = CHR$ mencionada más arriba.

25.

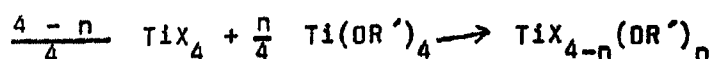
Los metales de transición de los sub-grupos IVA, Va o VIa de la clasificación periódica de los elementos tratados más arriba, comprenden en el titanio, vanadio, cromo, circonio, niobio, molibdeno, hafnio, tantalio, tungsteno y, por extensión, el torio y el uranio.

30.

El catalizador es elegido ventajosamente entre compuestos sólidos del titanio trivalente, de fórmula general

- $TiX_{3-m}(OR')_m$ en la que X representa un átomo de un halogeno, generalmente cloro, R' un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono y m un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 3. Estos compuestos del titanio trivalente son corrientemente obtenidos por reducción, por medio por ejemplo de compuestos organoaluminicos, de compuestos de titanio tetravalente de fórmula $TiX_{4-n}(OR')_n$, respondiendo X y R' a las mismas definiciones que anteriormente, y siendo n un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor entre 0 y 4. Los compuestos de fórmula $TiX_{4-n}(OR')_n$, en la que n es diferentes de 0 y de 4, pueden obtenerse a partir de cantidades calculadas de un tetrahalogenuro de titanio, de fórmula TiX_4 y de un titanato de alquilo, de fórmula $Ti(OR')_4$, según una reacción de intercambio funcional que puede escribirse:

15.



- El catalizador sólido puede igualmente estar constituido por un compuesto sólido de metal de transición y de magnesio, pudiendo ser por ejemplo este compuesto obtenido por una reacción entre un compuesto del titanio tetravalente y un compuesto organomagnesiano.

- El catalizador puede también ser asociado a un soporte sólido constituido por ejemplo de granulados de sílice, de alumina o de magnesia en los que el compuesto del metal de transición es depositado o fijado.

- Los co-catalizadores puestos en práctica en el procedimiento de la invención son preferentemente constituidos por compuestos organoaluminicos de fórmula media $AlR''_x Y_{3-x}$, en la que R'' representa un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, Y un átomo de hidrogeno o de un halogeno, preferen-

30.

- temente cloro, y x un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 1 a 3. Como ello ha sido mencionado más arriba, el procedimiento de la invención comprende la introducción de al menos dos cantidades de co-catalizador, por una parte, en el reactor de cabeza y, por otra, en al menos uno de los demás reactores. En la práctica, es sin embargo preferible introducir co-catalizador en todos los reactores de polimerización puestos en práctica en el procedimiento. Las diferentes cantidades de co-catalizador introducidas en los diversos reactores pueden estar constituidas del mismo compuesto organometálico. Puede ser ventajoso sin embargo poner en práctica, al menos en el reactor de cabeza, un co-catalizador de una naturaleza diferente de la de los otros co-catalizadores utilizados; tan es así que la utilización, en el reactor de cabeza, de un compuesto organoaluminico de peso molecular relativamente bajo, tal como trietilaluminio, y, en el otro o los otros reactores, de un compuesto organoaluminico de peso molecular más elevado, tal como tri *n*-octilaluminio, puede permitir obtener un polimero que posee una repartición molecular diferente de la obtenida por la utilización del único compuesto organoaluminico de peso molecular relativamente elevado. La amplitud de la repartición molecular mencionada anteriormente es expresada por la relación M_w/M_n , en la que M_w designa la masa molecular media en peso del polimero y M_n su masa molecular media en número. Esta característica condiciona en particular las posibilidades de aplicación de las poliolefinas; así pues, los polietilenos transformados por extrusión en productos acabados poseen en general una relación M_w/M_n superior a 6, mientras que los polietilenos transformables por inyección son la mayoría de las veces ca-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

racterizados por una relación Mw/Mn inferior a 5.

5. Según una forma preferida de puesta en práctica del procedimiento, la mezcla gaseosa introducida en cada reactor está constituida, para una parte, por la mezcla gaseosa que sale del o de los reactores que es reciclada, y para otra parte, por una cantidad de la olefina o de las olefinas a polimerizar introducida en el circuito reaccional. Eventualmente, un ajuste de hidrogeno puede ser efectuado, a fin de sustituir el hidrogeno consumido durante la polimerización o evacuado con el polimero, así como el perdido como consecuencia de purgas susceptibles de ser efectuadas en el circuito. La composición de la mezcla gaseosa puede diferir según los reactores; por ejemplo, es posible introducir en el reactor de cabeza una mezcla gaseosa que contenga una proporción de hidrogeno relativamente elevada, del orden del 80%, y alimentar los reactores siguientes con mezclas gaseosas más diluidas en hidrogeno. Igualmente es posible poner en práctica, en los diversos reactores, olefinas o mezclas de olefinas diferentes; tan es así que la polimerización puede ser efectuada con etileno en el primer reactor y con una mezcla de etileno y de propileno en los reactores siguientes. queda bien entendido que los reactores pueden disponerse en un recinto común si estos reactores son alimentados con una mezcla gaseosa idéntica.

10. 15. 20. 25. 30. La velocidad ascensional a conferir a la mezcla gaseosa para mantener en estado fluidizado el polimero presente en cada reactor, está en relación con los parámetros físicos del polimero y de la mezcla gaseosa, de los cuales los principales son la dimensión de las partículas del polimero, la masa específica de éste, así como la viscosidad y la

masa específica de la mezcla gaseosa; velocidades ascensionales del orden de algunos decímetros por segundo son las más usuales.

5. La temperatura es mantenida en cada reactor a un valor apropiado a la velocidad de polimerización deseada, sin embargo estar demasiado próxima de la temperatura de reblandecimiento del polímero. En la fabricación del polietileno, la temperatura está generalmente comprendida entre 30 y 115°C. Es posible, bien entendido, mantener los reactores a temperaturas diferentes, en particular cuando los polímeros presentes en estos reactores difieren en composición. Como el b ha sido mencionado más arriba, la temperatura en los reactores es preferentemente mantenida al valor deseado, principalmente por un enfriamiento de la masa gaseosa que sale de los reactores, lo que permite eliminar las calorías producidas durante la polimerización.

10. La presión parcial a la que se somete la olefina o la mezcla de olefinas a polimerizar en los reactores está en relación con la naturaleza de estas olefinas así como con la temperatura que reina en la instalación, a fin de evitar que las olefinas se licuen en la parte más fría del circuito. En la práctica, este riesgo no puede presentarse más que con los homólogos superiores del etileno; cuando la polimerización es efectuada a partir de etileno, las temperaturas son mantenidas a valores superiores a la temperatura crítica del etileno, próxima de 10°C, siendo entonces comprendida la presión total, la mayoría de las veces entre 1 y 40 bares. Es posible alimentar los diversos reactores con mezclas gaseosas que contengan las olefinas a polimerizar bajo presiones parciales diferentes. Esto puede

15.

20.

25.

30.

obtenerse utilizando proporciones más o menos importantes de un gas diluyente tal como hidrogeno o por puesta en práctica de mezclas gaseosas bajo presiones totales diferentes.

5.

La cantidad de catalizador introducida en el reactor de cabeza está ligada a la naturaleza de este catalizador, a los co-catalizadores puestos en práctica así como a las olefinas a polimerizar y a las condiciones operatorias tales como la temperatura y la presión. En la práctica, la cantidad de catalizador introducida es ajustada durante el arranque de la instalación, a fin de obtener una producción máxima de un polimero que posea las características deseadas y que contenga el mínimo de residuos catalíticos.

10.

La duración media de estancia del polimero en formación en cada reactor puede variar entre límites bastante amplios, comprendidos en la práctica entre 5 minutos y 10 horas. Esta duración media de estancia depende, en una gran medida, de la temperatura que reina en el reactor considerado así como del caudal ponderal de las olefinas a polimerizar que allí son introducidas.

15.

20.

El polimero durante la formación presente en un reactor puede ser transferido de diversas maneras en el reactor siguiente. En la práctica, esta transferencia es efectuada al amparo del aire, dada la sensibilidad que manifiestan generalmente los sistemas catalíticos a la acción del oxígeno y de la humedad. Es ventajoso realizar directamente esta transferencia de un reactor al siguiente por transporte neumático del polimero durante la formación, por medio de una corriente de gas creada por una diferencia de presión entre los dos reactores.

25.

30.

El polimero puede ser evacuado del reactor de

5. cola por medio de diferentes dispositivos mecánicos. Un dispositivo de evacuación consiste en proporcionar la parte inferior de este reactor de un orificio susceptible de ser obtenido y que comunica con un recinto en el que reina una presión inferior a la del reactor. La apertura del orificio durante una duración determinada permite introducir en este recinto la cantidad deseada de polímero.

10. Una vez cerrada la abertura, hasta a continuación poner en comunicación el recinto con el exterior para recoger el polímero.

15. Diversas variantes de instalación pueden ser puestas en práctica. El número de reactores dispuestos en serie está frecuentemente limitado a dos o tres, ya que se ha comprobado que generalmente es posible obtener un funcionamiento satisfactorio de la instalación con este número de reactores. Es posible igualmente colocar varios reactores en paralelo, alimentados por un solo reactor situado aguas arriba. Así pues, por ejemplo, un reactor de cabeza puede estar agenciado de modo a alimentar varios reactores secundarios de polímero durante la formación.

20. El procedimiento de la invención es preferentemente puesto en práctica de modo que las condiciones de funcionamiento de los reactores sean sensiblemente constantes. Esta forma de funcionamiento puede ser prácticamente obtenida haciendo circular por los reactores mezclas gaseosas de características sensiblemente constantes, constituidos para

25. la mayor parte por la mezcla gaseosa reciclada procedente del reactor considerado.

30. El procedimiento de la invención presenta varias ventajas importantes para la fabricación industrial de

las poliolefinas. Permite, en primer lugar, un funcionamiento regular de los reactores de polimerización, sin formación de aglomerados susceptibles de ocasionar un compactado en masa del polímero. Aumenta, igualmente, la flexibilidad de funcionamiento de la instalación ya que es posible ajustar las condiciones de funcionamiento de cada reactor de la instalación por separado y sacar el mejor provecho de cada tipo de catalizador. El procedimiento de la invención presenta también ventajas en el plano de las propiedades de los productos obtenidos. Conduce, así, a la fabricación de polímeros en polvo, constituidos de granulado de dimensiones bastante homogéneas; esta ventaja es apreciada por los transformadores para evitar que las partículas finas presenten un peligro de explosión y las gruesas partículas provoquen dificultades durante la transformación, así como defectos en los objetos producidos. El procedimiento de la invención permite igualmente producir poliolefinas de propiedades variables a voluntad modificando la naturaleza de las olefinas así como la de los co-catalizadores puestos en práctica.

Una instalación de tres reactores, representada en la figura 1 y susceptible de ser utilizado para la puesta en práctica del procedimiento de la invención se describe a continuación a título ilustrativo. Esta instalación comprende un reactor de cabeza 1, que contiene en 2 polvo de polímero durante la formación. El reactor 1 está coronado por un bulbo de tranquilización 3. La olefina a polimerizar es introducida en el reactor 1 por los conductos 4 y 5; un gas de dilución tal como hidrógeno es introducido por el conducto 6. El reactor 1 es alimentado de catalizador por medio del conducto 7 y de co-catalizador por medio del conducto 8.

5. El gas que abandona el reactor 1 por el bulbo de tranquilización 3 y el conducto 9 es enfriado en un intercambiador de calor 10 antes de ser comprimido en el sobrepresor 11 y reciclado al reactor 1 por el conducto 5. Una parte del polímero presente en el reactor 1 abandona este reactor por el conducto 12 que alimenta a un segundo reactor 13, igualmente provisto de un bulbo de tranquilización 14. El polímero durante la formación 15 presente en el reactor 13 es mantenido en estado fluidizado por medio de una corriente gaseosa introducida en el reactor 13 por el conducto 16. Esta corriente gaseosa está constituida por una parte por olefina a polimerizar introducida en el conducto 16 por el conducto 17 y por otra, por un gas de dilución tal como hidrogeno, introducido por el conducto 18.
10. El reactor 13 es alimentado de co-catalizador por medio del conducto 19. El gas que abandona el reactor 13 por el bulbo de tranquilización 14 y el conducto 20 es refrigerado en un intercambiador de calor 21 antes de ser comprimido en el sobrepresor 22 y reciclado al reactor 13 por el conducto 16. La presión que reina en el reactor 13 es ajustada a un valor inferior al que reina en el reactor 1, de modo que el flujo del polímero durante la formación entre los reactores 1 y 13 pueda efectuarse por el conducto 12. Una parte del polímero presente en el reactor 13 abandona este reactor por el conducto 23 que alimenta un tercer reactor 24, igualmente provisto de un bulbo de tranquilización 25. El polímero durante la formación 26 presente en el reactor 24 es mantenido en estado fluidizado por medio de una corriente gaseosa introducida en el reactor 24 por el conducto 27. Este corriente gaseosa está constituida por una parte por la olefina a políme-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

rizar introducida en el conducto 27 por el conducto 28 y, por otra, por un gas inerte tal como hidrogeno introducido por el conducto 29.

5. El reactor 24 es alimentado de co-catalizador por medio del conducto 30. El gato abandona el reactor 24 por el bulbo de tranquilización 25 y el conducto 31 es enfriado en un intercambiador de calor 32 antes de ser comprimido en el sobrepresor 33 y reciclado al reactor 24 por el conducto 27. La presión que reina en el reactor 24 es ajustada a un
10. valor inferior al que reina en el reactor 13, de modo que el deslizamiento del polimero durante la formación entre los reactores 13 y 24 pueda efectuarse por el conducto 23. El polimero presente en el reactor 24 abandona este por el conduc-
15. to 34 que esta conectado con el exterior por medio de un dispositivo no representado.

Ejemplo 1

Se pone en práctica una instalación tal como la representada en la figura 1, constituida por tres reactores de lecho fluidizado de acero de 15 cm de diámetro, provisto de un bulbo de tranquilización. La altura total de los
20. reactores es de 1 m. Su solera de fluidización es de acero inoxidable calcinada. La velocidad ascensional de los gases en los reactores es de 15 cm/s. La presión es de 23 bares en el reactor de cabeza y de 20 y 17 bares en los reactores siguientes.
25.

El reactor de cabeza es alimentado por una mezcla en volúmenes, de 80% de hidrogeno y de 20% de etileno. Igualmente se introducen 10 g/h de tricloruro de titanio y 11,8 g/h de tri- n-octilaluminio (relación atómica Al/Ti=0,5).
30. La temperatura de reactor es mantenida a 70°C y la duración

media de estancia del polimero es de una hora.

5. Los otros dos reactores son alimentados por una mezcla, en volúmenes, del 50% de hidrogeno y del 50% de etileno; su temperatura es mantenida a 80°C y la duración media de estancia del polimero es de 2 horas. Se introduce en el reactor central 35,4 g/h de tri n-octilaluminio (relación atómica Al/Ti=1,5) y en el reactor de cola 47,2 g/h de tri n-octilaluminio (relación atómica Al/Ti=2).

10. Se trasiega del reactor de cola 77,5 kg/h de polietileno.

Ejemplo 2

15. A título comparativo, se reproduce el ensayo del ejemplo 1, pero introduciendo la totalidad del tri n-octilaluminio en el reactor de cabeza, es decir 94,4 g/h (relación atómica Al/Ti=4). No se llega a obtener más de 50 Kg/h de polietileno, cuando la instalación está en funcionamiento regular. Además, se observan frecuentemente compactados en masa en el reactor de cabeza, lo que ocasiona detenciones de la explotación.

20. Ejemplo 3

a/ Preparación de un catalizador.

25. Se prepara en primer lugar cloruro de n-butil magnesio, en un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de un agitador mecánico, de un refrigerante de reflujo y de un dispositivo de calentamiento o de enfriamiento por circulación del fluido en una doble envolvente. Se introduce en el reactor, bajo atmósfera de nitrogeno y a la temperatura ambiente:

-21,9 g (900 n.Moles) de magnesio en polvo

30. -600 ml de n-heptano seco

-83,3 g (900 m.at.g) de cloruro de n-butilo
- un cristal de yodo.

5. Al ser calentado el medio reaccional a 75°C, la reacción arranca y es entretenida en estas condiciones durante 2 horas. Una vez que ha terminado la reacción, se obtiene una suspensión de 900 m.Moles de cloruro de n-butilmagnesio en n-heptano.

10. Siempre bajo atmósfera de nitrógeno, se calienta a 75°C la suspensión de cloruro de n-butilmagnesio y se introduce progresivamente en 2 horas, por medio de una bomba dosificadora, una solución de 57 g (300 m.Moles) de tetracloruro de titanio y de 83,3 g (900 m.Moles) de cloruro de n-butilo en 350 ml de n-heptano. Una vez terminada la introducción, se mantiene el medio reaccional a 75°C bajo agitación durante 1 hora.

15. El precipitado pardo-negrucoso obtenido es lavado en varias veces con n-heptano. La composición del catalizador seco es la siguiente (% en peso): Ti:8,3 - Mg:18,2-Cl:73,5.

20. b/ Polimerización del etileno.

Se opera en la misma instalación que en el ejemplo 1, conservando los mismos valores para las temperaturas, la composición de los gases y el caudal de estos últimos.

25. Se introduce en el reactor de cabeza 65 g/h de catalizador preparado en a/ y 11,8 g/h de tri n-octilaluminio (relación atómica Al/Ti = 0,5) y en el reactor central 47,2 g/h de tri n-octilaluminio (relación atómica Al/Ti = 2).

30. Se trasiega del reactor de cola 160 kg/h de un polietileno cuya amplitud de repartición molecular medida por cromatografía de permeación de gel (G.P.C.) es de 4.

Ejemplo 4

Se opera exactamente como en el ejemplo 3, pero sustituyendo el tri n-octilaluminio introducido en el reactor de cabeza por 3,7 g/h de trietilaluminio (relación atómica Al/Ti =0,5). El polimero obtenido posee una amplitud de repartición molecular de 6.

5.

Ejemplo 5

Se opera como en el ejemplo 1, aportando las modificaciones siguientes:

10.

- el tricloruro de titanio introducido en el reactor de cabeza es sustituido por 65g/h del catalizador preparado en el ejemplo 3/a.

15.

- la mezcla gaseosa introducida en el reactor central y en el reactor de cola está constituida, en volúmenes, por 4% de propileno, 48% de etileno y 48% de hidrogeno. Se trasiega del reactor de cola 200 kg/h de un copolimero que contiene 1,5% en peso de motivos propilénicos.

20.

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.

REIVINDICACIONES

25.

1.- Procedimiento de fabricación de polimeros de un peso molecular generalmente superior a 50.000, por polimerización en seco de olefinas de fórmula $CH_2=CHR$ en la que R es un átomo de hidrogeno o un radical alquilo de 8 átomos de carbono como máximo, en reactores en los que el polimero sólido durante la formación es mantenido en estado fluidizado por una corriente ascendente de una mezcla gaseosa que contie

30.

- ne la olefina o las olefinas a polimerizar, estando dispuestos los reactores en una serie en la que el polimero sólido durante la formación circula sucesivamente desde el reactor de cabeza hasta el reactor de cola del cual el polimero es evacuado hacia el exterior, siendo iniciada la polimerización por introducción, en el reactor de cabeza, de un catalizador constituido por un compuesto sólido de un metal de transición de los sub-grupos IVA, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos y de al menos un co-catalizador constituido por un compuesto organometálico de un metal de los grupos II o III de la clasificación periódica de los elementos, caracterizado porque la corriente gaseosa que sale de cada reactor es reciclada al reactor; porque la cantidad de co-catalizador introducida en el reactor de cabeza es tal que la relación atómica del metal del o de los co-catalizadores al metal de transición del catalizador, esté comprendida entre 0,1 y 10 y, preferentemente, entre 0,1 y 1; y porque una cantidad suplementaria de al menos un co-catalizador, idéntica o diferente del anterior y constituido por un compuesto organometálico de un metal de los grupos II y III de la clasificación periódica, se introduce en al menos un reactor diferente del reactor de cabeza, siendo tal esta cantidad que la relación atómica del metal del o de los co-catalizadores presentes en este reactor al metal de transición del catalizador igualmente presente esté comprendida entre 0,1 y 20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla gaseosa que sale de un reactor circula por un intercambiador de calor de modo a eliminar el calor de polimerización antes de ser reciclado al reactor.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,

30.



5. Caracterizado porque el catalizador está constituido por un compuesto sólido del titanio trivalente, de fórmula general $TiX_{(3-m)}(OR^m)_m$ en la que X representa un átomo de un halogeno, generalmente cloro, R un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono y m un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 3.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está constituido por un compuesto sólido de magnesio y por un metal de transición, tal como titanio.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque él o los co-catalizadores puestos en práctica en el reactor de cabeza son diferentes del o de los co-catalizadores puestos en práctica en uno o varios reactores diferentes.

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque él o los co-catalizadores están constituidos por compuestos organoaluminicos de fórmula media AlR^xY_{3-x} en la que R representa un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, Y un átomo de hidrogeno o de un halogeno, tal como cloro, y x un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 1 a 3.

25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina a polimerizar es principalmente etileno, siendo efectuada la polimerización a partir de una mezcla gaseosa que puede contener hasta el 90% de hidrogeno en volumen, estando comprendida la presión entre 1 y 40 bares y estando comprendida la temperatura entre 30 y 115°C.

30. 8.- Procedimiento de fabricación de polimeros

de un peso molecular generalmente superior a 50.000, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

5.

Madrid, 25 MAYO 1976

NAPHTACHIMIE.

L. GOMEZ ACEBO Y MOUET
P. p. Firmados L. Goeta Fernández

