

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 <b>448203</b>	10 A1
21	22	
FECHA DE PRESENTACION		
25 MAYO 1976		

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO PV 75 16515	27 de mayo de 1.975	Francia.

24 FECHA DE PUBLICIDAD	25 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

27 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE POLIMEROS DE UN PESO MOLECULAR GENERALMENTE SUPERIOR A 50.000.
--

28 SOLICITANTE (S) NAPHTACHIMIE Société Anonyme.
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 203, rue du faubourg Saint Honoré, 75008 PARIS, Francia.
---

29 INVENTOR (ES) François CAUMARTIN, Laszlo HAVAS.
---

30 TITULAR (ES)
-----------------

31 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.
----------------------------------

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización de olefinas en lecho fluidizado 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 es particularmente aplicable a la polimerización del etileno solo o en mezcla con otras olefinas. Es conocido el polimerizar el etileno a partir de una mezcla gaseosa que contiene etileno, en un reactor en el que el polímero sólido durante la formación es mantenido en estado fluidizado por medio de una corriente ascendente de la mezcla gaseosa. A la salida del reactor, la mezcla gaseosa es generalmente enfriada antes de ser reciclada en el reactor al mismo tiempo que una nueva cantidad de etileno. La polimerización es efectuada en presencia de un sistema catalítico que comprende un catalizador constituido por un compuesto de un metal de transición, tal como un compuesto sólido del titanio trivalente, y un co-catalizador constituido por un compuesto orgánico de un metal ligero, en general un compuesto organoaluminico líquido.

A fin de obtener un sistema catalítico activo, estos dos constituyentes son puestos en contacto, ya sea antes de su introducción en el reactor de polimerización o bien en el interior mismo de este reactor. Esta segunda técnica es particularmente recomendada cuando el catalizador está constituido por un sólido, puesto que la mezcla de dicho catalizador con un co-catalizador líquido es poco cómoda de poner en práctica. Sin embargo, a fin de que el co-catalizador sea rápidamente puesto en contacto con el catalizador, la introducción directa de un co-catalizador líquido en el reactor de po-

limerización no ha sido prácticamente considerada más que para co-catalizadores suficientemente volátiles para vaporizarse rápidamente en la mezcla gaseosa presente en el reactor y entrar así en contacto con el catalizador. Por esta razón, el cloruro de dietilaluminio es uno de los co-catalizadores más frecuentemente recomendados. La utilización de co-catalizadores de este tipo presenta sin embargo inconvenientes inherentes a la volatilidad de estos compuestos; en efecto son arrastrados fuera del reactor por la mezcla gaseosa que abandona el reactor, lo que provoca una disminución rápida de la velocidad de polimerización. Los co-catalizadores arrastrados fuera del reactor son además susceptibles de condensarse en partes frías del circuito gaseoso y provocar polimerizaciones fuera del reactor, en contacto con partículas finas del catalizador que pueden ser igualmente arrastradas por la mezcla gaseosa.

Ahora se ha encontrado que es posible realizar la polimerización de las olefinas en lecho fluidizado en contacto con catalizadores sólidos y co-catalizadores líquidos de poca volatilidad, siendo introducido este co-catalizador separadamente del catalizador en el reactor de polimerización, sobre un soporte constituido por un polvo poroso inerte impregnado de co-catalizador.

La invención tiene por tanto por objeto la fabricación de polímeros de un peso molecular generalmente superior a 50.000, a partir de olefinas de fórmula  $CH_2 = CHR$  en la que R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 8 átomos de carbono como máximo, en un reactor de polimerización en el cual el polímero durante la formación es mantenido en estado fluidizado por una corriente ascendente de una mez-

5.      cla gaseosa que contiene la olefina o las olefinas a polimerizar, en presencia de un sistema catalítico constituido, a título de catalizador, por un sólido que comprende al menos un compuesto de un metal de transición de los sub-grupos IVa, Va o VIa de la clasificación periódica de los elementos y, a título de co-catalizador, por al menos un compuesto organometálico de un metal de los grupos II o III de la clasificación periódica, líquido en las condiciones de la polimerización y cuya tensión de vapor es inferior a 1 mm de mercurio a 80°C,

10.     siendo introducido el co-catalizador en el reactor de polimerización sobre un soporte constituido por un polvo poroso inerte impregnado de este co-catalizador.

15.     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.

20.     El co-catalizador puesto en práctica en el procedimiento de la invención está preferentemente constituido por compuestos organoaluminicos líquidos de fórmula media  $AlR'_xY_{3-x}$ , en la que  $R'$  representa un grupo alquilo de 4 a 20 átomos de carbono,  $Y$  un átomo de hidrogeno o de un halogeno preferentemente cloro, y  $x$  un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 1 a 3. El co-catalizador es ventajosamente introducido en el reactor en cantidades

25.     tales que la relación atómica: [aluminio del co-catalizador/ Metales de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa del catalizador] esté comprendida entre 0,1 y 50.

30.     El polvo poroso que soporta el co-catalizador está constituido de partículas sólidas cuyo diámetro medio está comprendido entre 10 micrones y 1 mm y cuya porosidad es

caracteriza por una fracción de vacío al menos igual al 10%.

5. El polvo poroso puede elegirse entre sustancias sólidas inorgánicas sensiblemente inertes en las condiciones de la polimerización y que no reaccionan ni con las olefinas, ni con los constituyentes del sistema catalítico; a título de ejemplo, el polvo poroso puede estar constituido por partículas de alúmina deshidratada, de sílice, de silicatos de metales tales como el aluminio y/o el magnesio, de carbonato de calcio y/o de magnesio. Preferentemente, sin embargo, el
10. polvo poroso se elige entre sustancias sólidas orgánicas estables en las condiciones de la polimerización. A este respecto, los polvos de poliolefinas son particularmente convenientes; pueden, en particular, estar constituidos por polímero preparado durante el procedimiento. Al reaccionar el co-catalizador con agua, es preferible poner en práctica un polvo
15. poroso, sensiblemente seco, a fin de evitar pérdidas de co-catalizador.

20. El polvo poroso puede estar impregnado de co-catalizador por mezcla mecánica, por ejemplo, en un mezclador de tornillo o de paletas, o por fluidización con ayuda de un gas, hasta la obtención de un polvo de apariencia seca y que desliza fácilmente. Según su naturaleza, los polvos porosos son susceptibles de estar impregnados por cantidades muy variables de co-catalizador, pudiendo la proporción ponderal
25. de co-catalizador con respecto al polvo, por ejemplo, variar entre 0,5 y 5%; esta proporción no es sin embargo una característica crítica de la invención.

30. Así pues como se ha mencionado más arriba, el sistema catalítico comprende igualmente un catalizador que contiene un compuesto de un metal de transición de los sub-

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

10. El compuesto de un metal de transición puede en particular elegirse entre compuestos sólidos del titanio trivalente de fórmula general  $TiX_{3-m}(OR^n)_m$  en la que X representa un átomo de un halógeno, generalmente cloro,  $R^n$  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

15. de compuestos organoaluminicos, de compuestos del titanio tetravalente de fórmula  $TiX_{4-n}(OR^n)_n$ , respondiendo X y  $R^n$  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  $TiX_{4-n}(OR^n)_n$ , en la

20. que n es diferente de 0 y de 4 pueden obtenerse a partir de cantidades calculadas de un tetrahalógeno de titanio, de fórmula  $TiX_4$  y de un tetratitanato de alquilo, de fórmula  $Ti(OR^n)_4$ , según una reacción de intercambio funcional que puede escribirse:



30. El compuesto de un metal de transición está constituido preferentemente por un compuesto sólido mixto de metal de transición y de magnesio, pudiendo por ejemplo ser obtenido este compuesto por reacción entre un compuesto del titanio tetravalente y un compuesto organomagnésico. Los

compuestos mixtos de este tipo con un efecto generalmente dotados de una gran actividad catalítica en la polimerización de las olefinas.

5. El catalizador puede estar constituido por un compuesto sólido de un metal de transición tal como uno de los compuestos del titanio mencionado más arriba, o ser asociado a un soporte sólido constituido por ejemplo de granulos de sílice, de alúmina o de magnesia sobre los cuales el compuesto de metal de transición es depositado o fijado.
10. El catalizador puede estar constituido igualmente por un prepólímero obtenido por medio de una polimerización previa de una o de varias olefinas en el seno de un líquido inerte tal como un hidrocarburo alifático y en presencia de un compuesto de un metal de transición tal como se ha definido más arriba así como de un co-catalizador tal como el compuesto organoaluminico. La prepolimerización es detenida tras la formación de una cantidad moderada de polímero, a menudo comprendida entre 1 y 500 g por milíatomo-gramo de metal de transición del catalizador.
15. Después de la separación del líquido en el que ha sido preparado, el prepólímero en el que el compuesto de metal de transición permanece incluido puede a continuación ser directamente puesto en práctica en tanto como sólido de actividad catalítica; sin embargo es preferible someter el prepólímero, antes de su puesta en práctica en el procedimiento de la invención a una o varias extracciones por medio de un disolvente tal como un hidrocarburo alifático, a fin de crear una porosidad en el interior de los granulos del prepólímero. Esta porosidad favorece la accesibilidad de las olefinas en los lugares catalíticos.
- 20.
- 25.

30. El polímero presente en el reactor de polimeri-

5. zación es mantenido en estado fluidizado en una corriente ascendente de la mezcla gaseosa que contiene la olefina o las olefinas a polimerizar así como el hidrogeno en proporciones que pueden alcanzar, en volúmen, el 90% de la mezcla gaseosa. Este último está ventajosamente constituido, por una parte, por la mezcla gaseosa que sale del reactor que es reciclada y, por otra, por una cantidad de olefina o de olefinas a polimerizar introducido en el circuito reaccional.

10. La velocidad ascensional a conferir a la mezcla gaseosa para mantener en estado fluidizado el polímero presente en el reactor está en relación con los parámetros físicos del polímero y de la mezcla gaseosa, de los cuales los principales son la dimensión de las partículas del polímero, la masa específica de éste así como la velocidad y la masa específica de la mezcla gaseosa; velocidades ascensionales del orden de algunos decímetros por segundo son las más usuales.

15. La temperatura es mantenida en el reactor a un nivel suficiente para que la polimerización sea rápida, sin ser sin embargo demasiado próxima de la temperatura de reblandecimiento del polímero, a fin de evitar en este último caso la formación de aglomerados de polímero. En la fabricación del polietileno, la temperatura generalmente está comprendida entre 30 y 115°C. La temperatura en el reactor es mantenida al valor deseado, preferentemente por un enfriamiento de la mezcla gaseosa que sale del reactor lo que permite eliminar las calorías producidas durante la polimerización.

20. La presión parcial a la que se somete la olefina o las olefinas a polimerizar en el reactor 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 olefi-

25.

30.

5. nas 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 principalmente a partir de etileno, las temperaturas son mantenidas a valores superiores a la temperatura crítica del etileno próxima de 10°C, estando entonces comprendida -la presión total, a menudo, entre 1 y 40 bares.

10. La mezcla gaseosa no está en contacto con el catalizador presente en el reactor más que durante un espacio de tiempo limitado, generalmente inferior a algunas decenas de segundos. Por este motivo, solo una fracción de la olefina o de las olefinas introducidas en el reactor es polimerizada y es por consiguiente prácticamente necesaria de reciclar en el reactor la mezcla gaseosa que así sale. A fin de evitar que

15. la mezcla gaseosa arrastre partículas del polímero o de catalizador a la salida del reactor, este último puede por ejemplo estar provisto en su parte inferior de un recinto denominado de tranquilización que posee una sección superior a la del reactor; en este recinto la velocidad ascensional de la mezcla gaseosa es menor que en el reactor, lo que permite a las

20. partículas de polímero o de catalizador arrastradas caer en el reactor. Las partículas arrastradas por la mezcla gaseosa pueden igualmente separarse en un ciclón y ser enviadas al reactor, preferentemente a la parte inferior de éste. La polimerización de las olefinas provoca un desprendimiento de calor

25. por lo que es necesario eliminar el calor producido, a fin de mantener una temperatura constante en el reactor; esta eliminación de calor es realizada preferentemente haciendo circular la mezcla gaseosa a reciclar por un intercambiador de calor situado al exterior del reactor.

30.

- La polimerización de las olefinas según la invención puede ser puesta igualmente en práctica en varios reactores de lechos fluidizados dispuestos en serie. En este caso, solo una parte de la polimerización es efectuada en cada reactor y el polímero durante la formación circula desde el reactor de cabeza hasta el reactor de cola. Como variante algunos reactores pueden disponerse en paralelo, de modo que el polímero durante la formación que procede de un reactor alimenta dos o más reactores secundarios.
- 5.
10. Una vez terminado el polímero puede ser evacuado del reactor en el que es fabricado 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 obturado y que comunica con un recinto en el que reina una presión inferior a la del reactor. La apertura del orificio durante un espacio de tiempo determinado permite introducir en este recinto la cantidad deseada de polímero. Una vez que ha sido cerrada la abertura, es suficiente a continuación componer en comunicación el recinto con el exterior para recoger el polímero.
- 15.
20. El procedimiento de la invención es preferentemente puesto en práctica de modo que las condiciones de funcionamiento del o de los reactores sean sensiblemente constantes. Esta forma de funcionamiento puede ser prácticamente obtenida haciendo circular en cada reactor una mezcla gaseosa de características sensiblemente constantes, constituida en su mayor parte por la mezcla gaseosa reciclada.
- 25.
30. Se ha observado que a pesar de la poca volatilidad del co-catalizador puesto en práctica en el procedimiento de la invención, la polimerización se desarrolla de forma se-

- tisfactoria. Esta comprobación es inesperada puesto que el co-catalizador situado en el interior de las partículas porosas del soporte no está en contacto directo con el catalizador. Este resultado está en oposición con las teorías corrientemente admitidas sobre este tipo de polimerización.
5. Además de la ventaja procurada por la puesta en práctica de co-catalizadores de poca volatilidad que no corren el riesgo de ser arrastrados en los circuitos de gases exteriores a los reactores de polimerización, el procedimiento de la invención permite igualmente reducir el riesgo de aparición de sobrecalentamientos localizados en los reactores de polimerización. Esta ventaja es particularmente apreciada durante la utilización de catalizadores de elevada actividad, tales como catalizadores mixtos a base de magnesio y de metales de transición, mencionados más arriba.
- 10.
- 15.

Ejemplo 1

a/ preparación de un catalizador.

- 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 a reflujo y de un dispositivo de calentamiento o de enfriamiento por circulación de un fluido en una doble envolvente. Se introduce en el reactor, bajo atmósfera de nitrógeno y a la temperatura ambiente (25°C):
- 20.

- 25.
- 21,9 g (900 m.at.g) de magnesio en polvo
  - 600 ml de n-heptano seco
  - 83,3 g (900 m.Moles) de cloruro de n-butilo
  - un cristal de yodo.

- Al ser calentado el medio racional a 75°C,
30. la reacción arranca y es mantenida en estas condiciones duran-

te dos horas. Una vez que la reacción ha terminado, se obtiene una suspensión de 900 m.Moles de cloruro de n-butilmagnesio en n-heptano.

5. 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. La introducción concluye y se mantiene el medio reaccional a 75°C bajo agitación durante 1 hora.

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

15. Se opera en un reactor de lecho fluidizado constituido por un tubo de acero de 15 cm de diámetro, provisto de un bulbo de tranquilización en su parte superior; la altura total del reactor es de 1 m. La parrilla de fluidización está constituida por una placa calcinada de acero inoxidable.
20. El reactor es mantenido a temperatura constante por medio de una doble envolvente por la que circula un líquido refrigerante.

25. El reactor contiene 1 kg de un polvo de polietileno previamente impregnado por 30 g de tri n-octilaluminio cuya tensión de vapor a 80°C es muy inferior a 1 mm de mercurio (no medible). El polvo es mantenido en estado fluidizado por una corriente ascensional de un gas que circula a una velocidad de 15 cm/s; este gas está constituido por una mezcla, en volumen, de 50% de etileno y 50% de hidrógeno. Se introduce en el reactor 10 g del catalizador preparado en a/. Después
- 30.

de 6 horas de funcionamiento a 80°C, bajo presión atmosférica, se comprueba que se han formado 610 g de polímero, siendo el peso del polvo de 1650 g. Durante el ensayo, no ha habido ni compactado ni formación de aglomerados de polímero.

5.

Ejemplo 2

A título comparativo, se reproduce el ensayo del ejemplo 1, sustituyendo el tri n-octilaluminio por una cantidad equivalente, en moléculas, de cloruro de dietilaluminio, cuya tensión de vapor a 80°C es de 9 mm de mercurio. Se observa un principio de polimerización, pero ésta se retarda rápidamente para detenerse al cabo de 2 horas. Se comprueba que no se han formado más que 70 g de polímero.

10.

Ejemplo 3

Se opera en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, pero polimerizando a una presión total de 20 bares y utilizando únicamente 20 g de tri n-octilaluminio. Después de 2 horas de polimerización, se comprueba que se han formado 1900 g de polietileno.

15.

Ejemplo 4

A título comparativo, se reproduce el ensayo del ejemplo 3, sustituyendo el tri n-octilaluminio por una cantidad equivalente, en moléculas, de cloruro de dietilaluminio. Al cabo de 2 horas, se comprueba que la polimerización se ha parado y que se han formado 350 g de polímero de los que una parte está constituida de aglomerados. Igualmente se observa la presencia de costras que se adhieren a las paredes.

20.

25.

Ejemplo 5

Se opera en las mismas condiciones que en el ejemplo 3, sustituyendo el tri n-octilaluminio por una cantidad equivalente, en moléculas, de tri n-tetradecilaluminio,

30.

cuya tensión de vapor a 80°C es muy inferior a 1 mm de mercurio (no medible).

Después de dos horas de polimerización, se comprueba que se han formado 1800 g de polietileno.

Ejemplo 6

Se reproduce el ensayo del ejemplo 3, utilizando una mezcla gaseosa constituida, en volúmenes, por el 20% de etileno y el 80% de hidrógeno, bajo una presión total de 10 bares. Después de 10 horas de polimerización, se comprueba que se han formado 500 g de polímero.

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

1.- Procedimiento de fabricación de polímeros de un peso molecular generalmente superior a 50.000, por polimerización de olefinas de fórmula  $CH_2 = CHR$ , en la que R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que comprende 8 átomos de carbono como máximo, polimerización según la cual el polímero 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 en presencia de un sistema catalítico constituido, a título de catalizador, por un sólido que comprende al menos un compuesto de un metal de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos y, a título de co-catalizador, por al menos un compuesto organometálico de un metal de los grupos II y III de la clasificación periódica, líquido en las

5. condiciones de la polimerización y poco volátil, caracterizado porque el co-catalizador posee una tensión de vapor inferior a 1 mm de mercurio a 80°C y porque se introduce por separado del catalizador en el reactor de polimerización, sobre un soporte constituido por un polvo poroso inerte impregnado de co-catalizador.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el co-catalizador está constituido por uno o varios compuestos organoaluminicos líquidos de fórmula media  $AlR'_xY_{3-x}$ , en la que R' representa un grupo alquilo de 4 a 20 átomos de carbono, Y un átomo de hidrogeno o de un halogeno, preferentemente cloro, y x un número entero que puede tomar cualquier valor de 1 a 3, siendo puesto en práctica este co-catalizador en una cantidad tal que la relación atómica aluminio del co-catalizador/metales de transición  
15. de los grupos Iva, Va y VIa del catalizador, esté comprendida entre 0,1 y 50.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el polvo poroso que soporta el co-catalizador está constituido de partículas sólidas cuyo diámetro medio está comprendido entre 10 micrones y 1 mm y cuya porosidad se caracteriza por una fracción de vacío de al menos 10%.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polvo poroso que soporta el co-catalizador está constituido por una sustancia sólida inorgánica tal como alúmina deshidratada, sílice, silicato de aluminio y/o de magnesio, carbonato de calcio y/o de magnesio.

30. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polvo poroso que soporta el co-catali

zador está constituido por un polvo de polimero, en particular de poliolefina.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se elige entre los compuestos del titanio.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina polimerizada 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.

15. 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 dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAYO 1976

NAPHTACHIMIE.

GUZMÁN ACEBU Y MARTEL  
Firmados L. Guzmán Acebu y L. Guzmán Acebu