



ESPAÑA

18 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	7814	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	30 NOV. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 55 051.0	6-12-75	Alemania.
26 JUL. 1977.		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOMOPOLIMEROS Y POLIMEROS MIXTOS DEL ETILENO".		
71 SOLICITANTE (S)		
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
OBERHAUSEN (REP. FED. ALEMANA).		
72 INVENTOR (ES)		
Siegfried Lutze, Peter Schneller, Ingrid Förster y Günter Hetkamp.		
73 TITULAR (ES)		
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.		
74 REPRESENTANTE		
M.V. DE LA TORRE.		

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 HOMOPOLIMEROS Y POLIMEROS MIXTOS DEL ETILENO".-

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de homopolímeros y de polímeros mixtos del etileno con un peso molecular de más de 500.000 en presencia de catalizadores de tipo Ziegler.-

5 Para unas determinadas finalidades de utilización hace falta fabricar los polímeros de forma pulverosa, los cuales han de tener una determinada distribución en el tamaño de su granulación. En este caso el problema puede consistir en fabricar un granulado especialmente fino que sirve, por ejemplo, para ser empleado en -
10 dispersiones ó bien para la fabricación de piezas moldeadas por sinterización. Para la obtención de polímeros de granulación fina de esta clase ya es conocido triturar una poliolefina pulverosa ó bien someterla a un tratamiento posterior por medio de la precipitación de disolventes orgánicos. Ambos procedimientos, sin embargo
15 son técnicamente demasiado engorroso como para asegurar una fabri-

cación económica de los requeridos polímeros. Así, por ejemplo, hace falta enfriar la poli-olefina mucho durante la trituración con el fin de impedir que la misma se quede aglutinada por el aumento de la temperatura que se produce dentro de la trituradora. Para una precipitación hace falta prever un procedimiento de varias fases es decir, la disolución en grandes cantidades de disolventes, la precipitación en sí, la filtración y el secado de los polímeros antes de obtener el producto deseado.-

La influencia sobre el tamaño de granulación por un procedimiento químico puede ser realizada mediante la modificación del sistema de catalizador. De acuerdo con el procedimiento descrito en la patente alemana nº DT-OS 1.720,796, los polímeros se obtienen de las α -olefinas en las que la magnitud de las partículas que de los polímeros se producen es de aproximadamente 1 hasta 50 μ , con preferencia de 3 hasta 35 μ , dentro de un medio dispersante inerte, al ser empleado un catalizador para cuya elaboración el tetrahalogenuro de titanio es reducido en primer lugar con una combinación organometálica para tratar a continuación el producto de la reducción con por lo menos una α -olefina con 8 hasta 16 átomos de carbono con el fin de activarlo finalmente con una combinación organometálica. El procedimiento antes descrito por cierto puede ser empleado de una manera general para la polimerización de las α -olefinas; en primer plano de la forma de trabajo, sin embargo, se encuentra la polimerización de propileno, a la que también se refieren todos los ejemplos.-

De la patente alemana número 1.195,496 ya es sabido que para la determinación del peso molecular se realiza la polimerización de etileno en presencia de alcoholes. Para una polimerización a gran escala industrial, ante todo al proceder en una forma de trabajo continua, es de gran importancia la presencia de alcoholes. La misma evita la formación no deseada de películas y aglutina-

naciones dentro del reactor, por lo que en una tal polimerización se evitan durante tiempos prolongados el atascamiento de las tuberías de salida. La adición de alcohol facilita la realización de una polimerización continua durante muchas semanas y meses, sin que se produzcan las perturbaciones arriba indicadas, y ésta adición permite efectuar la determinación del peso molecular de una manera tal que el mismo puede ser mantenido constante dentro de límites estrechos.-

Se ha demostrado que la regulación del peso molecular en la polimerización de los homo-polímeros y de los polímeros mezclados del etileno bajo el empleo de alcohol puede conducir en algunos casos, como por ejemplo, en dependencia de la calidad del etileno y del tipo de reactor, a la formación de una no deseada y elevada parte proporcional en partículas gruesas de polímeros y a aglutinaciones. Tampoco por la aplicación de la forma de trabajo descrita en la patente número DT-OS 1.720,796 al caso de la polimerización del etileno en presencia de alcoholes se ha podido conseguir reducir el tamaño de las partículas ni impedir con seguridad la formación de partículas gruesas.-

Por este motivo la presente invención tiene por objeto desarrollar un procedimiento que permite impedir del todo ó bien por lo menos en gran parte en la polimerización o polimerización, de mezcla, respectivamente, del etileno, regulada por alcohol, la formación de partículas gruesas de los polímeros y la presentación de aglutinaciones.-

Se ha encontrado que para la fabricación de homo-polímeros y de polímeros mezclados del etileno con un peso molecular de más de 500.000, en la que la regulación del peso molecular es realizada por la adición de alcoholes, dentro de un medio dispersante inerte a temperaturas de 30 hasta 130°C. y a una presión de 1 hasta 100 barios en presencia de catalizadores que se han obtenido.-

80 Por la transformación de halogenuro de titanio (IV) con
una combinación organo-alumínica por la separación del halogenuro
de titanio (III), así formado, del medio de reacción, y lavado --
con un medio dispersante inerte, y por la activación, efectuada a
continuación, con una combinación organo-alumínica, de modo que -
la relación de átomos entre el titanio y el aluminio es de 1:0,1 -
85 hasta 1: 2,0 -

se trabajó con éxito de tal manera que los catalizadores son tra-
tados a temperaturas de 0 hasta 80°C. con 0,05 hasta 50 gre. de -
una α -olefina con 2 hasta 6 átomos de carbono, ó bien con mezclas
de éstas olefinas, por cada gramo de halogenuro de titanio (III).-

90 El catalizador de mezcla transformado con la reducida -
cantidad de una olefina baja, puede ser sometido a una suspensión
en los medios dispersantes normales, y el mismo puede ser dosifi-
cado por medio de bombas de émbolo, tal como si se tratase de un
catalizador no tratado. La actividad del mismo no es modificada -
95 con respecto al catalizador no tratado siempre que sea mantenida
la proporción indicada entre la cantidad de olefinas y la cantidad
de halogenuros de titanio (III).-

De acuerdo con una preferida forma de realización del pro-
cedimiento de la presente invención, los catalizadores son previa-
100 mente tratados con 0,2 hasta 20,0 grs. de una α -olefina de 2 hasta
6 átomos de carbono, ó bien con mezclas de tales olefinas, por ca-
da gramo de halogenuro de titanio (III). Como especialmente venta-
joso ha resultado transformar los catalizadores con 0,2 hasta 20
gramos de etileno por cada gramo de halogenuro de titanio (III).-

105 Para la fabricación de los catalizadores conforme a la
presente invención, se disuelven el halogenuro de titanio (IV). -
para ello sirven de una manera especial el tetracloruro de titanio
y el tetrabromuro de titanio dentro de un disolvente orgánico iner-
te, tal como los hidrocarburos alifáticos ó bien ciclo-alifáticos

110 como son, por ejemplo, el butano, el pentano, el hexano y el ciclo-
hexano. Pueden ser empleados, además, los hidrocarburos aromáticos
como, por ejemplo, el benceno y el xilol ó bien asimismo las frac-
ciones hidrogeneradas de bencina o de gas-oil respectivamente. Final-
mente pueden ser aprovechados también los hidrocarburos halogenados
115 aromáticos ó alifáticos. Con anterioridad, los disolventes han de -
ser librados cuidadosamente del oxígeno, de las combinaciones sulfú-
ricas y de la humedad. La reducción de la combinación titánica (IV)
a la combinación de titanio (III) se realiza, de una manera ya conge-
da, por la transformación con una combinación orgánica de aluminio.
120 Para ello se emplean unas combinaciones de trialquilo de aluminio -
como, por ejemplo, el aluminio, trietilo, el aluminotrip-opilo y -
el aluminio tri-isobutilo, ó bien también unas combinaciones orgáni-
cas de aluminio con un contenido de halógenos como son el cloruro
de aluminio dietilo, el cloruro de aluminio etílico, el dicloruro -
125 de aluminio etílico ó bien el sesquicloruro de aluminio etílico, -
una mezcla de cloruro de aluminio dietilo y del dicloruro de alumi-
nio etílico. Un preferido medio para la reducción es el cloruro de
aluminio dietilo. La combinación de titanio, una vez reducida, es -
separada a fin de ser lavada con un líquido orgánico inerte, con -
130 preferencia por el mismo líquido que había sido empleado como el me-
dio para la reacción, con una cuidadosa exclusión del oxígeno y de
la humedad.-

Para efectuar la activación, la combinación de titanio --
(III) lavada es puesta en suspensión dentro de un disolvente orgáni-
135 co inerte para ello sirven los líquidos orgánicos normales que se -
emplean en la fabricación de la combinación de titanio (III), aiéndo-
le añadida una combinación orgánica de aluminio. Como combinación -
orgánica de aluminio se pueden emplear, por ejemplo, las combinaci-
ones de trialquilos de aluminio como el aluminio trietilo, el alumi-
140 nio tri-isobutilo ó bien las combinaciones de polímeros, que se pro-

ducen por la reacción de una olefina con un trialquilo de aluminio, con los hidruros de aluminio ó bien con los hidruros de aluminio de litio (véase para ello la patente alemana, por ejemplo, número DT-AS. 1.183,084) como, por ejemplo, el isoprenilo de aluminio
145 así como las combinaciones orgánicas de aluminio como el dicloruro de aluminio etílico y sobre todo el cloruro de aluminio dietílico. - La proporción de átomos entre el titanio y el aluminio es de 1:0,1 hasta 1:2,0, pero con preferencia de 1: 0,3 hasta 1: 1,5. La concentración del catalizador suspendido en el disolvente corresponde a
150 un contenido de 0,005 mol hasta 0,3 mol. de combinación de titanio (III) por cada litro.-

A continuación de la activación se realiza el tratamiento del halogenuro de titanio (III) suspendido con la α -olefina, que comprende de 2 hasta 6 átomos, ó bien con una mezcla de tales olefinas. Para ello, la olefina ó respectivamente, la mezcla de olefinas, es introducida en forma de gas y bajo una constante agitación
155 en la suspensión ó bien la misma es añadida en forma líquida a la suspensión. En este caso, por la regulación de una correspondiente velocidad de dosificación y, en su caso, por medio de un enfriamiento adicional han de ser mantenidas unas temperaturas entre 0°C y -
160 80°C pero con preferencia de 15 hasta 40°C.-

Las olefinas o mezclas de olefinas, respectivamente, pueden ser añadidas al halogenuro de titanio (III) activado también en forma de una solución, conveniente en el disolvente que sirve como medio de suspensión para el halogenuro de titanio (III) activado.-
165

Por cada gramo de halogenuro de titanio (III) se emplean 0,05 hasta 50grs. y, de una forma preferida 0,2 hasta 20 grs. de olefinas o de mezcla de olefinas, respectivamente. Como tales olefinas sirven el propeno, el buteno-(1), el hexeno-(1), el 3-metilbuteno-(1), el 4-metilpenteno-(1) y en especial el etileno. Los mismos
170

han de ser librados, lo más cuidadosamente posible, de las impurezas, como son la humedad, el monóxido de carbono, los hidrocarburos del acetileno, el oxígeno y las combinaciones sulfurosas.-

175

El catalizador, que ha sido tratado con olefina y se encuentra en suspensión, se emplea de una forma que es usual en la fabricación de los polímeros con unos pesos moleculares de más de 500.000 por la polimerización de suspensión del etileno, en su caso en conjunto con unas α -olefinas más elevadas como son, el propeno, el buteno-(1), el penteno-(1) el hexeno-(1), el 3-metilbuteno-(1) ó bien el 4-metilpenteno-(1), siendo efectuada la regulación del peso molecular por medio de la cantidad del catalizador así como por la adición de alcohol.-

180

La cantidad de alcohol necesaria oscila, por regla general, según el grado del peso molecular, deseado, entre los 2 y 10 mmoles. de alcohol por cada gramo de catalizador. Pueden ser empleados alcoholes alifáticos monovalentes ó bien polivalentes. Se dá la preferencia a los alcoholes con 2 hasta 5 átomos de carbono. De una manera especial se ha acreditado el butanol.-

185

El etileno y los co-monómeros eventualmente empleados, como, el propeno, el buteno, los pentenos, y los hexenos, han de ser cuidadosamente limpiados antes de realizarse la polimerización. Ante todo, el mismo no debe contener humedad, monóxido de carbono, ningún hidrocarburo de acetileno ni tampoco combinaciones sulfurosas. El contenido en oxígeno no debe ser superior a los 5 ppm.-

190

195

La polimerización es realizada a temperaturas entre 30 y 130°C. y a una presión de 1 hasta 100 barios; la misma puede ser efectuada de una forma continua como asimismo intermitente.-

Ejemplo Núm. 1.

200

a) Elaboración del catalizador

Dentro de un balón de tres tubuladuras y de dos litros de capacidad se han transformado, en un litro de boncina (con un -

campo de ebullición entre 130 y 180°C.) y bajo una atmósfera de ni-
trógeno, 63,2 grs. (527 mmoles) de cloruro de aluminio dietilo con
205 50 grs. (263 mmoles) de tetracloruro de titanio. Se formó una sus-
pensión del $TiCl_3$ que fué agitada durante 60 minutos a temperatura
de ambiente. A continuación se ha separado la bencina, el tricloru-
ro de titanio ha sido lavado con la bencina, y el mismo ha sido mez-
clado en bencina con el cloruro de aluminio dietilo en la relación
210 del peso molecular del $Ti : Al = 1 : 0,4$. La cantidad de bencina ha
bía sido fijada de una manera tal que la concentración de la suspen-
sión del catalizador fuese de 10 grs. de tricloruro titánico/cloru-
ro de aluminio dietílico por cada litro.-

En un litro de esta suspensión han sido introducidos a --
215 una temperatura de 20°C. así como bajo una agitación constante - 50
grs. de etileno correspondientes a 5 grs. de etileno por cada gramo
del $TiCl_3$.-

b) La polimerización continúa ha sido realizada dentro de un reac-
tor esmaltado de 40 litros de capacidad, que estaba dotado de una ca-
220 misa de agua calentable e iba provisto de un agitador, un tubo de -
entrada para el gas de un racor para el termómetro, un tubo para la
iniciación del contacto y de un tubo de salida por el que la suspen-
sión de la reacción podía ser evacuada de forma continua.-

Como medio de suspensión se había empleado una fracción -
225 de hidrocarburo con un punto de ebullición entre los 130 y los 180°C,
tal como la misma había sido empleada también para la elaboración -
del catalizador.-

En el reactor se había introducido, de una manera dosifi-
cada y durante la polimerización por hora 800 litros de etileno, --
230 aproximadamente 1,5 gr. del catalizador (7,4 mmoles. de $TiCl_3$ y 3,0
mmoles de cloruro de aluminio dietilo) así como 0,88 hasta 0,2 milí
litros, de butanol para efectuar la determinación del peso molecular.
La suspensión de polímeros, que de una forma constante salía del --

reactor, ha sido separada en medio de suspensión y los polímeros,
235 siendo retornado el medio de suspensión al reactor.-

En el procesamiento que a continuación tuvo lugar, el polietileno ha sido librado de la bencina y de los restos del catalizador, secándose el mismo.-

Un ensayo de larga duración ha sido interrumpida después
240 da ocho días de un desenvolvimiento que no presentaba perturbación alguna, dentro del reactor no se podía observar ninguna aglutinación ni recubrimiento por películas. La parte proporcional en tamaños excesivos de granulación (> 1 mm.) era del 4,3% en peso de la totalidad del polietileno formado.-

245 Ejemplo Núm. 2.

La elaboración del catalizador se había realizado de --
acuerdo con el ejemplo Núm. 1 a), pero con la diferencia de que --
ahora, el catalizador ha sido tratado, antes de su empleo para la
polimerización, con un gramo de estileno por cada gramo del $TiCl_3$.-

250 Una polimerización continua conforme a la del ejemplo --
Núm. 1 b) ha sido interrumpida después de una duración de ensayo --
de 12 días. La parte proporcional en tamaños excesivos de granulación (> 1 mm) dentro del producto de la polimerización era del 3,7% en peso de la totalidad del polietileno formado; las aglutinaciones
255 han sido reducidas.-

Ejemplo Núm. 3.

La elaboración del catalizador ha sido efectuada de acuerdo
con el ejemplo Núm. 1 a), con la única diferencia de que el catalizador antes de ser empleado para la polimerización había sido tratado
260 tado con 0,2 gr. de estileno por cada gramo del $TiCl_3$.-

La polimerización había sido interrumpida después de 6 --
días. Se habían formado tan sólo unas aglutinaciones reducidas en
la tapadera del reactor. -

La parte proporcional del tamaño de granulación de > 1 mm.

265 en los polímeros suspendidos era del 15.3 en peso.-

Ejemplo núm. 4.

La fabricación del catalizador ha sido efectuada conforme al ejemplo número 1 a) con la diferencia de que el catalizador antes de su empleo para la polimerización había sido tratado con 3 -
270 gramos de etileno por cada gramo de $TiCl_3$.-

La polimerización ha sido efectuada al igual que en el ejemplo Núm. 1 b), pero con la diferencia de que ahora se ha empleado, de forma adicional y como un co-monomero, el 1% en peso de buteno-(1) referido al etileno. Después de transcurrir 4 días no se
275 había formado todavía ninguna aglutinación. La parte proporcional del tamaño de granulación de > 1 mm. en los polímeros era del 1,7%.

Ejemplo Núm. 5.

La elaboración del catalizador ha sido efectuada de acuerdo con el ejemplo Núm. 1 a), con la diferencia de que el catalizador antes de su empleo para la polimerización había sido tratado -
280 con anterioridad con 0,5 gr. de buteno-(1) por cada gramo de $TiCl_3$. Después de una polimerización de 4 días no se había formado todavía ninguna aglutinación.-

Ejemplo Número 6. (Ensayo comparativo Núm. 1)

285 La fabricación del catalizador ha sido efectuada conforme al ejemplo Núm. 1, pero ahora sin realizar ningún tratamiento previo del catalizador con etileno ó bien con una α -olefina. Empleado el catalizador en esta forma para la polimerización, un ensayo que se había efectuado en el aparato mencionado en el ejemplo Núm. 1)
290 tenía que ser interrumpido, ya después de 3 días, dado que se habían formado unas aglutinaciones perturbantes. Al mismo tiempo, el tamaño excesivo de granulación (> 1 mm.) había subido dentro del reactor de la polimerización al 23,1 en peso referido a la totalidad del polietileno formado.-

295 Ejemplo Núm. 7. (Ensayo comparativo Núm. 2)

La elaboración del catalizador ha sido realizada de acuerdo con el ejemplo Núm. 1 a) con la única diferencia de que el catalizador antes de su empleo para la polimerización había sido tratado con 3,5 grs. de deceno-1 por cada gramo del $TiCl_3$. En la polimerización continua del etileno conforme al ejemplo Núm. 1 b) este catalizador había ocasionado, después de transcurrir siete días, dentro del reactor unas aglutinaciones tan importantes que era necesario interrumpir la polimerización .-

REIVINDICACIONES

- 1ª.- Procedimiento para la fabricación de homopolímeros y polímeros mixtos del etileno; con peso molecular de más de 500.000, en la que la regulación del peso molecular es realizada por la adición de alcoholes, dentro de un medio dispersante inerte, a 30 hasta 130°C., y a 1 hasta 100 barios en presencia de catalizadores que se han obtenido:
- por transformación de halogenuro de titanio (IV) con una combinación organo-alumínica, separación del halogenuro de titanio (III), así formado, del medio de reacción y lavado con un medio dispersante inerte; y
- por la activación, efectuada a continuación, con una combinación organo-alumínica, de manera que la relación de átomos entre el titanio y el aluminio es de 1 : 0,1 hasta 1:2,0 - caracterizado porque los catalizadores son tratados a 0 hasta 80°C. con 0,05 hasta 50 grs. de una α -olefina con 2 hasta 6 átomos de carbono, ó mezclas de estas olefinas, por cada gramo de halogenuro de titanio (III).-
- 2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1, caracterizado porque los catalizadores son tratados con 0,2 hasta 20 grs. de una α -olefina con 2 hasta 6 átomos de carbono, ó bien de mezclas de tales olefinas, por cada gramo del halogenuro de titanio (III).-
- 3ª.- Procedimiento; conforme a las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los catalizadores son tratados con 0,2 hasta 20 grs.

de etileno por cada gramo de halogenuro de titanio (III).-

45.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOMOPOLIMEROS Y POLIMEROS MIXTOS DEL ETILENO".-

Consta la presente memoria descriptiva -
de doce hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid,

30 NOV. 1976

M. V. DE LA TORRE
R. P.
Emilio de la Torre