

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11	457413	10 A 1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 76-09353	32 FECHA 31-3-76	33 PAIS Francia
---	----------------------------	---------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

***PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE POLIMERIZACION DEL ETILENO BAJO ALTA PRESION*.**

71 SOLICITANTE (S)

SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Tour Aurore Cédex, 5 - 92080 PARIS LA DEFENSE (Francia)

72 INVENTOR (ES)

Jean Pierre Machon, francés.
Adrien Nicco, francés.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. Francisco GARCIA CABRENILO

CONCEDIDO

3 ENE. 1978

"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE POLIMERIZACION DEL ETILENO -
BAJO ALTA PRESION".

- La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado de polimerización iónica del etileno bajo -
5. alta presión y más particularmente a un procedimiento de polimerización a temperatura elevada que permite fabricar polietileno de alta densidad de índice de fluidez superior a 0,1 y de índice de polidispersidad superior al obtenido por los procedimientos conocidos.
10. Es bien conocida la polimerización del etileno a presión y temperatura elevadas según un mecanismo iónico gracias a un sistema catalítico tipo Ziegler que comprende de una parte un compuesto halogenado de metal de transición tal como el tricloruro de titanio y de otra parte un activador de organoaluminio tal como un triálquilaluminio o un alquilsiloxalano. No obstante, la fabricación según este procedimiento de polietileno de alta densidad que tenga un índice de fluidez superior a 0,1 (medido según la norma ASTM D 1238-73) y un índice de polidispersidad elevado es particularmente
15. delicada; se designa aquí por índice de polidispersidad un número que mide el reparto de las masas moleculares e igual a la relación $\frac{M_w}{M_n}$ de la masa molecular media en peso a la masa molecular media en número, siendo medidas estas masas por cromatografía de permeación de gel. En efecto, este procedimiento conduce mucho más fácilmente al polietileno de alta
20. densidad de índice de fluidez superior a 1 y de índice de polidispersidad inferior a 6, que es muy conveniente para la transformación por inyección-moldeo. Principalmente la adaptación de las condiciones de temperatura y de presión por sí
25. solas no basta para modificar el índice $\frac{M_w}{M_n}$ en el sentido ---
- 30.

deseado; el empleo de un reactor que comprenda varias zonas reaccionales que funcionen a temperaturas diferentes o la disposición de varios reactores en serie o en paralelo no permite ampliar sino insuficientemente el reparto molecular de la resina producida.

- 5.
- Igualmente, el procedimiento de polimerización en presencia de hidrógeno descrito en la patente francesa nº 2.223.396, consistente en disponer entre el separador de media presión y ciertas zonas del reactor al menos un circuito de compresión secundaria independiente del circuito de compresión principal, es de una eficacia limitada puesto que el caudal de etileno pobre en hidrógeno no puede rebasar el 20% aproximadamente del caudal total. El procedimiento según la invención aporta una solución enteramente satisfactoria al problema presentado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Consiste en polimerizar en presencia de hidrógeno que actúa como agente de transferencia el etileno a una temperatura de 180 a 340° C bajo una presión de 1.000 a 2.500 bares por medio de un sistema catalítico tipo Ziegler en por lo menos un reactor agitado que comprende al menos una primera zona reaccional y por lo menos una segunda zona reaccional, en descomprimir y enviar la mezcla reaccional hacia un primer separador bajo una presión de 80 a 400 bares, en enviar la fase líquida proveniente del primer separador hacia una primera tolva bajo una presión de 1 a 15 bares, en recuperar el polímero que constituye la fase líquida proveniente de la primera tolva, en recomprimir y enviar hacia la primera zona reaccional la fase gaseosa procedente de la primera tolva, en enviar la fase gaseosa proveniente del primer separador hacia una segunda tolva por mediación de un primer refrigerador, en licuar

- parcialmente a una temperatura de -50° a $+20^{\circ}\text{C}$ al menos una parte de la fase gaseosa proveniente de la segunda tolva -- por medio de un segundo refrigerador, en descomprimir bajo una presión de 10 a 60 bares y separar después este flujo -
5. en un segundo separador, en recomprimir y enviar hacia la segunda zona reaccional la fase gaseosa procedente del segundo separador, y en recomprimir y enviar hacia la primera zona reaccional, en mezcla con la fase gaseosa procedente de la primera tolva, la fase líquida procedente del segundo separador.
- 10.

- En el procedimiento según la invención, la segunda tolva permite la separación de los polímeros de bajo peso molecular, de las grasas, aceites y componentes catalíticos; - la licuefacción parcial realizada a la salida de la segunda
15. tolva proporciona una fase líquida pobre en hidrógeno que es dirigida hacia la o las primera(s) zona(s) reaccional(es) y una fase gaseosa rica en hidrógeno que es dirigida hacia la o las segunda(s) zona(s) reaccional (es).

- Según una variante ventajosa de la invención, el -
20. etileno es polimerizado en presencia de 1 a 20% en peso de un hidrocarburo inerte tal como propano o butano cuya función es aquí disminuir la concentración en hidrógeno de la fracción líquida obtenida después de la licuefacción parcial al nivel del segundo refrigerador; según las condiciones de presión y de temperatura, la concentración en hidrocarburo inerte en esta fracción líquida será igual o superior a su concentración inicial y de este modo el contenido en hidrocarburo inerte será ventajosamente más elevado en la primera zona reaccional donde son mayores los riesgos de solubilidad -
25. parcial y recíproca. Según otra variante ventajosa de la in-
- 30.

- vención, se puede inyectar hidrógeno en la fase gaseosa procedente del segundo refrigerador con su recompresión; se dispone así, después de regular la temperatura por medio del segundo refrigerador, de un segundo medio para ajustar la concentración de hidrógeno en la segunda zona reaccional y, por consiguiente, la calidad de la resina producida. Naturalmente, el procedimiento de la invención es también aplicable a la copolimerización del etileno con α -olefinas tales como propeno, buteno-1 o hexeno-1 o con diolefinas no conjugadas.
- 5.
10. Se comprenderá mejor la invención considerando la figura única que representa el diagrama simplificado de polimerización del procedimiento según la invención. En esta figura, R_2 y R_3 constituyen las segundas zonas reaccionales de dicho reactor que funcionan a temperatura más elevada que R_1 ; los circuitos de alimentación de estas zonas con etileno fresco no han sido representados por afán de simplificación. S_1 constituye el separador situado aguas abajo de una válvula de expansión no representada a partir del cual es enviada la fase líquida a la tolva T_1 donde se opera una nueva desgasificación del polímero. La fase gaseosa que sale de T_1 es recomprimida en CP al mismo tiempo que un complemento de etileno fresco y luego, después de atravesar el refrigerador C, es recomprimida en CS_1 y, una vez atravesado el refrigerador E, es enviada hacia R_1 . La fase gaseosa proveniente de S_1 , después de haber atravesado el refrigerador A, llega a la tolva T_2 donde son separados los bajos polímeros, grasas, aceites y componentes catalíticos. La mayor parte, con preferencia la totalidad, de esta fase gaseosa es licuada parcialmente a continuación en el refrigerador B mientras que la eventual parte residual es dirigida hacia el compresor CS_2 .
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- A partir del segundo separador S_2 colocado aguas abajo de B, la fracción líquida es mezclada con el etileno proveniente de C y enviada a la bomba CS_1 , mientras que la fracción gaseosa, eventualmente completada por la inyección de hidrógeno, es enviada al menos parcialmente al compresor CS_2 , refrigerada por medio del refrigerador D o inyectada en las zonas R_2 y R_3 , siendo enviado el complemento eventual a un inyector colocado entre R_3 y S_1 por el conducto representado por trazos interrumpidos. La presencia de los refrigeradores D y E no es indispensable; así, cuando el fluido a la salida de B se encuentra a $0^{\circ}C$ bajo 40 bares, se encontrará después de la compresión adiabática a $70^{\circ}C$ bajo 1.000 bares o a $85^{\circ}C$ bajo 1.500 bares, temperaturas que son suficientemente bajas para evitar las reacciones de post-polimerización que podrían producirse con los residuos catalíticos; del mismo modo cuando el fluido a la salida de B se encuentra a $-20^{\circ}C$ bajo 20 bares, se encontrará después de la compresión adiabática a $-15^{\circ}C$ bajo 1.000 bares o a $25^{\circ}C$ bajo 1.500 bares.

- De una manera general, la invención se refiere —
20. pués a un procedimiento de polimerización, en presencia de hidrógeno, del etileno a una temperatura de 180 a $340^{\circ}C$ bajo una presión de 200 a 2.500 bares por medio de un sistema catalítico tipo Ziegler, en por lo menos un reactor agitado —
25. que comprende al menos una primera zona reaccional y una segunda zona reaccional, según el cual es enviada la mezcla reaccional hacia un separador bajo una presión de 80 a 400 bares, caracterizado porque al menos una parte de la mezcla gaseosa proveniente del separador es licuada parcialmente a una temperatura de -50° a $+20^{\circ}C$ para permitir la polimerización del etileno en dos zonas de concentraciones diferentes
- 30.

en hidrógeno. De una manera ventajosa, el etileno pobre en hidrógeno y comprimido por CS_2 , representará del 25 al 200% del etileno rico en hidrógeno y comprimido por CS_2 . El procedimiento de la invención puede combinarse con el procedimiento descrito en la solicitud de patente francesa nº 75 17317 según el cual se inyecta etileno entre el reactor y el separador a una presión inferior a la del separador: en este caso, dicho etileno inyectado es captado ventajosamente entre el separador S_2 y el compresor CS_2 .

10. El procedimiento de la invención puede combinarse igualmente con el procedimiento descrito en la solicitud de patente francesa nº 75 6436 según el cual se inyecta en el medio reaccional, al final de la reacción, en estado puro o diluido en un hidrocarburo, al menos una sal alcalina o aleno-
15. lino-térrea de ácido carboxílico elegida de manera que sus productos de reacción con los constituyentes del catalizador permanezcan en el polímero.

Aunque presenta entonces un interés más restringido, el diagrama de polimerización que acaba de ser descrito
20. puede aplicarse también a un procedimiento según un mecanismo radicalar en el que se polimeriza el etileno por medio de iniciadores tales como peróxidos o perésteres. Concorre entonces así en la producción de polietileno de baja densidad por oposición al procedimiento según la invención que permite
25. preparar un polietileno de alta densidad comprendido habitualmente entre 0,960 y 0,970 gr/cm^3 .

Como resulta evidente, no se sale del marco de la invención efectuando modificaciones de poca importancia a partir del procedimiento descrito.

30. Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar

la invención sin que por ello sea limitada la misma.

EJEMPLOS 1 A 5

Se efectúa la polimerización en una instalación de acuerdo con la figura 1. El reactor auto-clave es de forma cilíndrica, provisto interiormente de pantallas metálicas que delimitan las tres zonas reaccionales de volumen idéntico. Cada una de estas zonas está equipada con un inyector de catalizador, un inyector de etileno y dos termopares. El tiempo de permanencia del sistema catalítico en el conjunto del reactor varía de 25 a 60 segundos según los ejemplos.

El sistema catalítico empleado es un tricloruro de titanio violeta $TiCl_3/3AlCl_3$ preactivado por triocetilaluminio hasta una relación atómica $\frac{Al}{Ti} = 1$, en suspensión en metilciclohexano, prepolimerizado por el hexeno-1 en una relación molar hexeno-1 $\frac{Ti}{Ti}$ comprendida entre 3 y 5 por último activado por triocetilaluminio hasta una relación atómica final $\frac{Al}{Ti} = 3$. La suspensión catalítica es inyectada en las zonas R_1 y R_2 .

La polimerización es efectuada a una presión de 1.500 bares y únicamente son alimentadas con mezcla gaseosa las zonas R_1 y R_2 . Los ejemplos 1 y 3 son dados a título comparativo: la totalidad del etileno reciclado es enviada sin refrigeración en B, ya sea al compresor CS_1 (ejemplo 1) o bien al compresor CS_2 (ejemplo 3 de acuerdo con la patente francesa nº 2.223.396). La tabla I que sigue resume las condiciones experimentales, principalmente para cada zona, su temperatura $T^{\circ}C$, su parte $\%$ del flujo total de alimentación y su proporción volúmica $h \%$ en hidrógeno; indica también la temperatura $T_3^{\circ}C$ y la presión P_s (en bares) de la separación efectuada en B.

La tabla II que sigue recoge los resultados de po-

- limerización, entre ellos el rendimiento catalítico en kilo-gramos de polímero por milíatomo de titanio, el índice de fluidez IF medido en dg/10 mn según la norma ASTM 1238 - 62 T, la masa volúmica ρ del polietileno expresada en gr/cm³ y medida a 20°C sobre muestras recocidas durante una hora a 150°C y posteriormente refrigeradas a la velocidad de 50°C/hora, el índice de polidispersidad $\frac{M_w}{M_n}$ anteriormente definido, la masa ponderal b de polímero de peso molecular inferior a 5.000, el porcentaje de alargamiento a la rotura AR y la resistencia a la rotura RR en kg/cm² medidos según la norma ISO R 527, y el módulo de elasticidad ME en Kg/cm² medido en flexión según la norma ASTM D 790-71.
- 5.
- 10.

- Estos resultados muestran que a rendimiento catalítico y masa volúmica iguales, la licuefacción parcial por medio del refrigerador B permite rebajar el índice de fluidez y aumentar el índice de polidispersidad. Simultáneamente, disminuye la fracción de bajos polímeros, produciendo una mejora de las propiedades mecánicas en tracción y flexión.
- 15.

20.

EJEMPLOS 6 y 7

- Se efectúa la polimerización a una presión de 1.200 bares en una instalación de acuerdo con la figura 1 por medio de una suspensión catalítica idéntica a la de los ejemplos precedentes. Las zonas reaccionales R₁, R₂ y R₃ que funcionan respectivamente a las temperaturas de 215°, 250° y 260° C son alimentadas respectivamente con 50%, 40% y 10% del flujo total de etileno. Con el etileno de alimentación se mezcla el hidrógeno en una proporción volúmica h% con relación al etileno y el propano en una proporción ponderal % con relación al etileno. Las otras condiciones experi-
- 25.
- 30.

mentales, expresadas con los mismos símbolos que en los ejemplos precedentes, son resumidas en la tabla III que sigue. - El ejemplo 6, en el que la totalidad del etileno reciclado - es enviada al compresor CB_1 sin refrigeración en B, es dado a título comparativo.

5.

La tabla IV que sigue recoge los resultados de polimerización expresados con los mismos símbolos que en los ejemplos precedentes. Muestran la misma evolución, aportada por el procedimiento según la invención, hacia resinas de bajo índice de fluidez y de gran índice de polidispersidad con propiedades mecánicas mejoradas.

10.

TABLA I

Ejemplo	β_1	h_1	T_1	β_2	h_2	T_2	T_3	T_8	P_8
15. 1	50	0,3	225	50	0,3	250	260	-	-
2	40	0,1	225	60	0,3	250	260	0	40
3	20	0,1	225	80	0,3	250	260	-	-
4	50	0,1	225	50	0,3	250	260	-30	20
5	50	0,2	230	50	0,3	255	260	-30	20

20.

TABLA II

Ejemplo	Rendimiento catalítico.	IF	ρ	$\frac{M_w}{M_n}$	b	AR	RR	ME
25. 1	5,2	0,9	0,961	8,9	8,2	700	310	7.000
2	5,1	0,4	0,960	14,8	6,3	800	330	7.300
3	5,1	0,6	0,958	11,4	7,1	700	320	7.700
4	5,3	0,25	0,958	15,5	5,0	900	370	7.200
5	5,4	2,2	0,962	8,0	9,0	600	290	8.000

30.

TABLA III

Ejemplo	h_1	π_1	h_2	π_2	h_3	π_3	T_s	P_s
6	0,3	5	0,3	5	0,3	5	-	-
7	0,1	8	0,3	3	0,3	3	-30	20

TABLA IV

Ejemplo	Rendimiento catalítico.	IP	ρ	$\frac{M_w}{M_n}$	b	AR	RR	ME
6	4,5	0,8	0,966	9,3	6,8	700	310	8.200
7	4,6	0,3	0,968	5,2	5,4	800	350	8.800

NOTA

15. La Patente de Invención que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la Vigente Legislación, deberá recaer sobre "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE POLIMERIZACION DEL ETILENO BAJO ALTA PRESION", con Prioridad de la solicitud de Patente en Francia nº 76 09353 de fecha 31 de Marzo de 1.976, según las características esenciales de las siguientes:

25.

30.

REIVINDICACIONES

- 1º Procedimiento perfeccionado de polimerización del etileno bajo alta presión, en presencia de hidrógeno, a una temperatura de 180 a 340°C bajo una presión de 200 a --
5. 2.500 bares por medio de un sistema catalítico tipo Ziegler en por lo menos un reactor agitado que comprende al menos -- una primera zona reaccional y por lo menos una segunda zona reaccional, consistente en descomprimir y enviar la mezcla reaccional hacia un primer separador bajo una presión de 80
10. a 400 bares, enviar la fase líquida proveniente del primer separador hacia una primera tolva bajo una presión de 1 a -- 15 bares, recuperar el polímero que constituye la fase lí-- quida proveniente de la primera tolva, recomprimir y enviar hacia la primera zona reaccional la fase gaseosa procedente
15. de la primera tolva, caracterizado porque se envía la fase -- gaseosa proveniente del primer separador hacia una segunda tolva por medio de un primer refrigerador, se licúa parcial-- mente a una temperatura de -50 a +20°C al menos una parte de la fase gaseosa proveniente de la segunda tolva por medio de
20. un segundo refrigerador, se descomprime bajo una presión de 10 a 60 bares y luego se separa este flujo en un segundo se-- parador, se recomprime y se envía hacia una segunda zona reac-- cional la fase gaseosa procedente del segundo separador, y -- se recomprime y se envía hacia la primera zona reaccional, --
25. en mezcla con la fase gaseosa procedente de la primera tolva, la fase líquida procedente del segundo separador.

- 2º Procedimiento perfeccionado de polimerización -- del etileno bajo alta presión, según la reivindicación 1ª, -- caracterizado porque se inyecta hidrógeno en la fase gaseosa
30. procedente del segundo refrigerador antes de su recompresión,

- 3* Procedimiento perfeccionado de polimerización del etileno bajo alta presión, según la reivindicación 1*, caracterizado porque se polimeriza el etileno en presencia de 1 a 20% en peso de un hidrocarburo inerte.
5. 4* Procedimiento perfeccionado de polimerización del etileno bajo alta presión, según la reivindicación 1*, caracterizado porque se copolimeriza el etileno con una α -olefina o una diolefina no conjugada.
10. 5* Procedimiento perfeccionado de polimerización del etileno bajo alta presión, según la reivindicación 1*, caracterizado porque se inyecta etileno entre el reactor y el separador, a una presión inferior a la del separador.
15. 6* Procedimiento perfeccionado de polimerización del etileno bajo alta presión, según la reivindicación 5*, caracterizado porque el etileno inyectado es captado a la salida del segundo separador.
20. 7* Procedimiento perfeccionado de polimerización del etileno bajo alta presión, según la reivindicación 1*, caracterizado porque se inyecta en el medio reaccional, al final de la reacción, en estado puro o diluido en un hidrocarburo, al menos una sal alcalina o alcalino-térrea de un ácido carboxílico elegida de manera que sus productos de reacción con los constituyentes del catalizador permanezcan en el polímero.
25. 8* Procedimiento perfeccionado de polimerización del etileno bajo alta presión, según la reivindicación 1*, caracterizado porque la fase gaseosa enviada hacia la primera zona reaccional representa del 25 al 200% de la fase gaseosa enviada hacia la segunda zona reaccional.
30. 9* "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE POLIMERIZACION

DEL ETILENO BAJO ALTA PRESION".

Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria que consta de trece hojas, escritas a máquina por una sólo cara y acompañada de dibujos.

5.

Madrid, 31 MAR. 1977

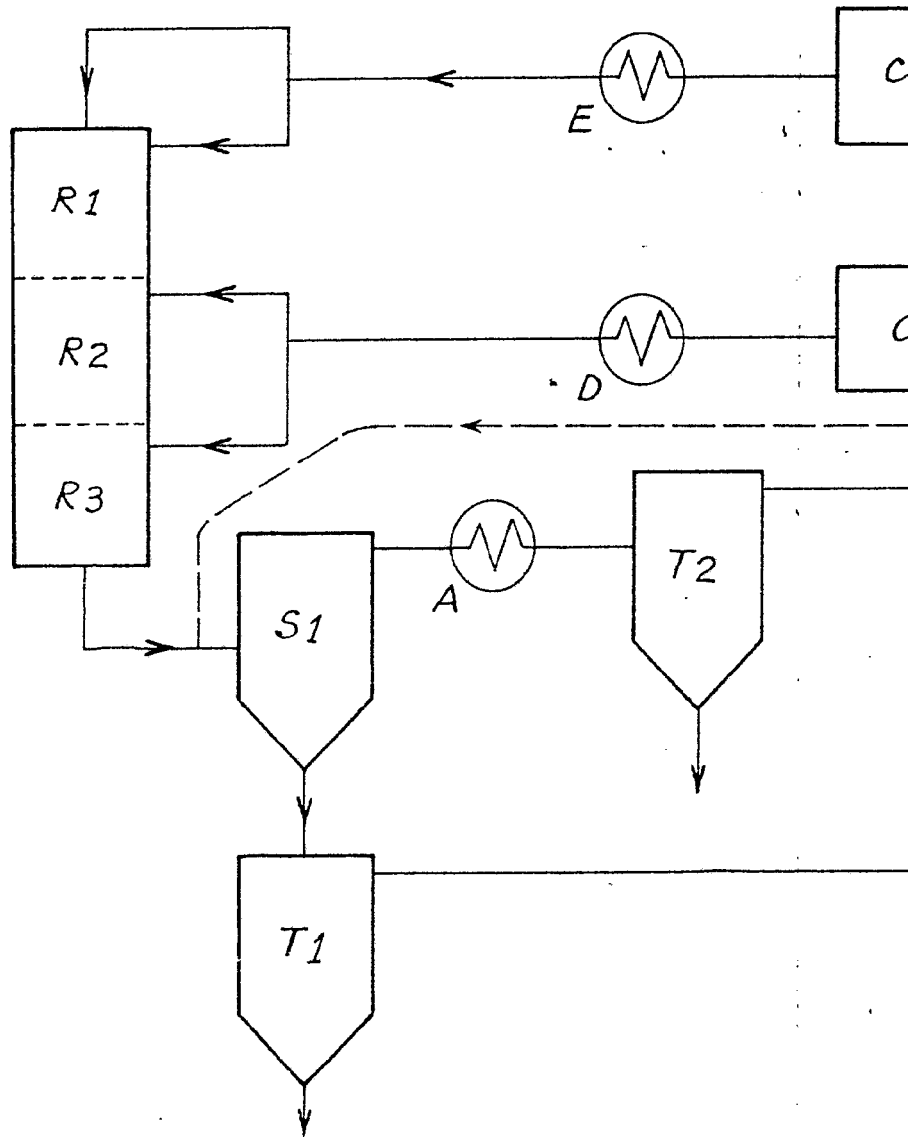
SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.

Firmada: M.^a Dolores Jorquera

Societe Chimique des Charbonnages



Escalavariabile

