

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

-5 ENE. 1979

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	471969
FECHA DE PRESENTACION	21-7-78

ES (10) A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 77 23652	(32) FECHA 1 de Agosto de 1.977	(33) PAIS Francia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO CONTROLADO DE POLIMERIZACION DEL ETILENO POR INYECCION SEPARADA DE LOS CONSTITUYENTES CATALITI- COS".		
(71) SOLICITANTE (S) La Sociedad Anónima Francesa: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Tour Aurore - Cedex 5 92080 PARIS LA DEFENSE (Francia)		
(72) INVENTOR (ES) Jean-Pierre Machon, francés.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO S/Ref.:03/AG/IBD H 6649 cas 346 N/Ref.: O.G. 34420/AB		

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de polietileno de alta densidad, y más precisamente a un procedimiento controlado de polimerización del etileno por inyección separada de los constituyentes catalíticos.

5.

Para la transformación del polietileno de alta densidad por extrusión-soplado, es particularmente necesario que el polímero a transformar tenga una distribución amplia de las masas moleculares y que comprenda una proporción de masas moleculares muy elevadas lo más importante posible. Cuando se fabrica el polietileno de alta densidad por el procedimiento bajo alta presión, como por ejemplo en las patentes inglesas 1.441.115, 1.441.117, y 1.482.444, este problema era hasta la presente difícil de resolver, sean cuales sean los constituyentes catalíticos empleados para la polimerización.

10.

15.

Un primer objeto de la invención es pues procurar un medio para obtener, por el procedimiento bajo alta presión, un polietileno de alta densidad de calidad adaptada a la transformación por extrusión-soplado. Un segundo objeto de la invención es procurar un medio técnico apto para el fin precedente y que permita conservar o incluso mejorar la flexibilidad de funcionamiento de este procedimiento sin obligar a realizar inversiones suplementarias demasiado importantes.

20.

25.

En relación con el procedimiento descrito más adelante, se observará que el empleo de agentes formadores de complejos susceptibles de modificar la distribución de las masas moleculares es ya conocido en la fabricación del polietileno de alta densidad por el procedimiento a baja presión.

30.

si3n (menos de 100 bares) y a baja temperatura (menos de 180°C); en el caso de dicho procedimiento, se inyecta el agente formador de complejos en el reactor con los otros constituyentes catal3ticos. Se conoce tambi3n la t3cnica de la patente estadounidense 3.929.754, en la que se polimeriza el etileno bajo alta presi3n y a alta temperatura por medio de un catalizador tipo Ziegler que comprende un alcoholato de titanio y/o un aceite de silicona.

La invenci3n consiste pues en un procedimiento de polimerizaci3n del etileno bajo una presi3n de 400 a 2.500 bares, a una temperatura de 200 a 350°C, en por lo menos un reactor que comprende al menos una zona reaccional, por medio de un sistema catal3tico que comprende (a) un activador elegido entre los trialquilaluminios, los hal3genodialquilaluminios y los alquilsiloxalanos, y (b) un compuesto halogenado de un metal de transici3n de los grupos IV a VI A, caracterizado porque se inyecta en el reactor un agente formador de complejos (c) elegido entre los aceites de silicona y los compuestos de f3rmula $X(OR)_n$, designando X al hidr3geno o un metal, n la valencia de X y R un radical alquilo que tiene hasta 20 3tomos de carbono, de manera que la concentraci3n (c) en el reactor sea regulable independientemente de la concentraci3n de (b) en el mismo reactor. As3 pues, entre los agentes formadores de complejos que entran dentro del marco de la invenci3n, se puede citar los alcoholes pesados, los alcoholatos de magnesio, sodio, calcio, zinc, aluminio, germanio, esta3o, circonio, hafnio, antimonio, t3ntalo, titanio, torio y uranio, los silicatos de alquilo, los alquil-, arilsiloxanos y alquilciclosiloxanos.

La realización preferida de este procedimiento -
 consiste en inyectar el agente formador de complejos (c) por
 separado del constituyente (b) del sistema catalítico. Puede
 obtenerse esto inyectando el agente (c) en una zona reaccio-
 5. nal diferente de aquella donde se inyecta el constituyente -
 (b) o bien inyectándolo en la misma zona reaccional. En este
 último caso, se podrá utilizar un dispositivo de inyección -
 tal como el representado en la figura 1; este dispositivo -
 comprende una bomba B alimentada con catalizador, un conducto
 10. 2 que une la bomba B con una zona de reactor 3, una bomba A
 alimentada con agente formador de complejos y un conducto 1
 que une la bomba A con la misma zona del reactor 3 y que de-
 semboza sobre el mismo concéntricamente al conducto 2. Los
 compuestos (b) utilizables dentro del marco de la invención
 15. pueden ser fijados eventualmente sobre un soporte. Entre es-
 tos compuestos, se puede citar, como los más usuales, los -
 complejos η -alílico o bencílico del cromo, del circonio y -
 del titanio, así como el tricloruro de titanio eventualmente
 sincristalizado con el cloruro de aluminio y/o soportado so-
 20. bre cloruro de magnesio.

La presente invención es también aplicable a la co-
 polimerización del etileno con las α -olefinas tales como -
 propileno, buteno-1, así como a la terpolimerización del eti-
 leno con una α -olefina tal como el propeno y con una diole-
 25. fina no conjugada.

De una manera perfectamente conocida, se podrá -
 emplear también en el procedimiento de la invención uno o -
 más agentes de transferencia de cadena, tales como por ejem-
 plo el hidrógeno, para regular y controlar las característi-
 30. cas del polímero. La mezcla reaccional podrá comprender --

también un diluyente inerte; podrá tratarse de un hidrocarburo, tal como propano o butano, a razón de 1 a 50% en peso con relación a la mezcla gaseosa.

- En el procedimiento según la invención, el tiempo de permanencia del etileno en cada zona reaccional está -
5. comprendido, de manera conocida, entre 1 y 120 segundos. - Las etapas de expansión de la mezcla reaccional, de separación del etileno y del polímero, de reciclado del etileno separado, etc... serán efectuadas según los diferentes métodos conocidos.
- 10.

- La cantidad de agente formador de complejos (c) utilizada en el procedimiento según la invención será tal que la relación de los caudales molares de (c) al metal - de transición del constituyente (b) esté comprendida entre
15. 0,15 y 4.

Se comprenderá mejor la invención con la lectura de los ejemplos siguientes, que no tienen carácter limitativo.

EJEMPLOS 1 y 2 (comparativos):

20. Se polimeriza el etileno en un reactor autoclave de 0,9 litro que comprende una sola zona, bajo una presión de 1.500 bares y a una temperatura T°C (indicada en la tabla I que sigue). El tiempo de permanencia del etileno en el reactor es de 30 segundos. El sistema catalítico utilizado está constituido de una parte por el compuesto $TiCl_3$,
25. $1/3 AlCl_3$, y de otra parte por trioctilaluminio como activador, siendo la relación atómica $\frac{Al}{Ti}$ igual a 3. Se conduce la polimerización en presencia de una proporción h de hidrógeno en volumen (indicada en la tabla I). El polímero -
30. obtenido se caracteriza por su masa volúmica ρ (expresada

- en gr/cm^3), su índice de fluidez IF (expresado en $\text{gr}/10$ minutos y medido según la norma ASTM 1.238-62 T), su masa molecular media en peso M_w (medida por cromatografía de permeación de gel), su proporción B de masas moleculares inferiores a 5.000 y su índice de polidispersidad $\frac{M_w}{M_n}$ (siendo M_n la masa molecular media en número).

EJEMPLOS 3 a 6:

- Se polimeriza el etileno en condiciones idénticas a las de los ejemplos 1 y 2. No obstante, se utiliza el dispositivo de inyección separada representado en la figura 1 para inyectar en el reactor un agente formador de complejos C cuya naturaleza y la relación molar con el metal de transición (distinguida por $\frac{c}{b}$) están indicadas en la tabla II que sigue. Los polímeros así preparados están caracterizados del mismo modo que en los ejemplos 1 y 2.

- Se comprueba que, siendo por lo demás iguales todas las condiciones de polimerización, la inyección separada de agentes formadores de complejos según la invención permite reducir la proporción B, reducir el índice de polidispersidad (salvo para el ejemplo 4) y aumentar del 30 al 60% según los casos el valor de M_w .

EJEMPLOS 7 y 8 (comparativos):

- Se polimeriza el etileno en un reactor autoclave de 3 litros que comprende tres zonas, bajo una presión de 1.200 bares, en presencia de una proporción h de hidrógeno en volumen (indicada en la tabla III) y de 3% en peso de propano. Las temperaturas en las diferentes zonas son designadas respectivamente por T_1 , T_2 y T_3 y están indicadas en la tabla III. Los flujos de etileno que alimentan las diferentes zonas representan respectivamente el 30%, 35% y

- 35% del flujo total de etileno que alimenta el reactor. Se inyecta en la zona 1 (a temperatura T_1) un sistema catalítico constituido por tricloruro de titanio $TiCl_3$, $1/3 AlCl_3$ sincristalizado con cloruro de aluminio y triocetil-aluminio
5. como activador, siendo la relación atómica $\frac{Al}{Ti}$ igual a 3. No se inyecta catalizador en la zona 2. Se inyecta en la zona 3 (a temperatura T_3) un sistema catalítico constituido de una parte por el compuesto $TiCl_3$, $1/3 AlCl_3$, $6 MgCl_2$ obtenido por cotrituración de los cloruros de titanio y de magnesio anhidro y de otra parte por dimetiletildietilsiloxalano $(CH_3)_2(C_2H_5) SiOAl(C_2H_5)_2$, siendo la relación atómica $\frac{Al}{Ti}$ igual a 3.
- 10.

- Los polímeros así obtenidos están caracterizados del mismo modo que en los ejemplos 1 y 2. Una característica suplementaria está indicada en la tabla III: se trata de la masa molecular media de orden superior M_z . La distribución de las masas moleculares $C(M)$, que es obtenida experimentalmente por la cromatografía de permeación de gel, M_z es definida por la fórmula:
- 15.

20.

$$M_z = \frac{\int_0^{\infty} M^2 \cdot C(M) \, dM}{\int_0^{\infty} M \cdot C(M) \, dM}$$

EJEMPLOS 9 a 12:

- Se polimeriza el etileno en condiciones idénticas a las de los ejemplos 7 y 8. No obstante, se utiliza el dispositivo de inyección separada representado en la figura 1 para inyectar en la zona 1 del reactor un agente formador de complejos c cuya naturaleza y la relación de caudal molar al metal de transición (distinguida por $\frac{c}{b}$) están indicadas en la tabla IV:
- 25.

30. Los polímeros así preparados se caracterizan del

mismo modo que en los ejemplos 7 y 8.

Se comprueba que, siendo por lo demás iguales todas las condiciones de polimerización, la inyección separada de agentes formadores de complejos según la invención -
5. permite disminuir la proporción B y aumentar en 45 a 220% -
según los casos el valor de M_z .

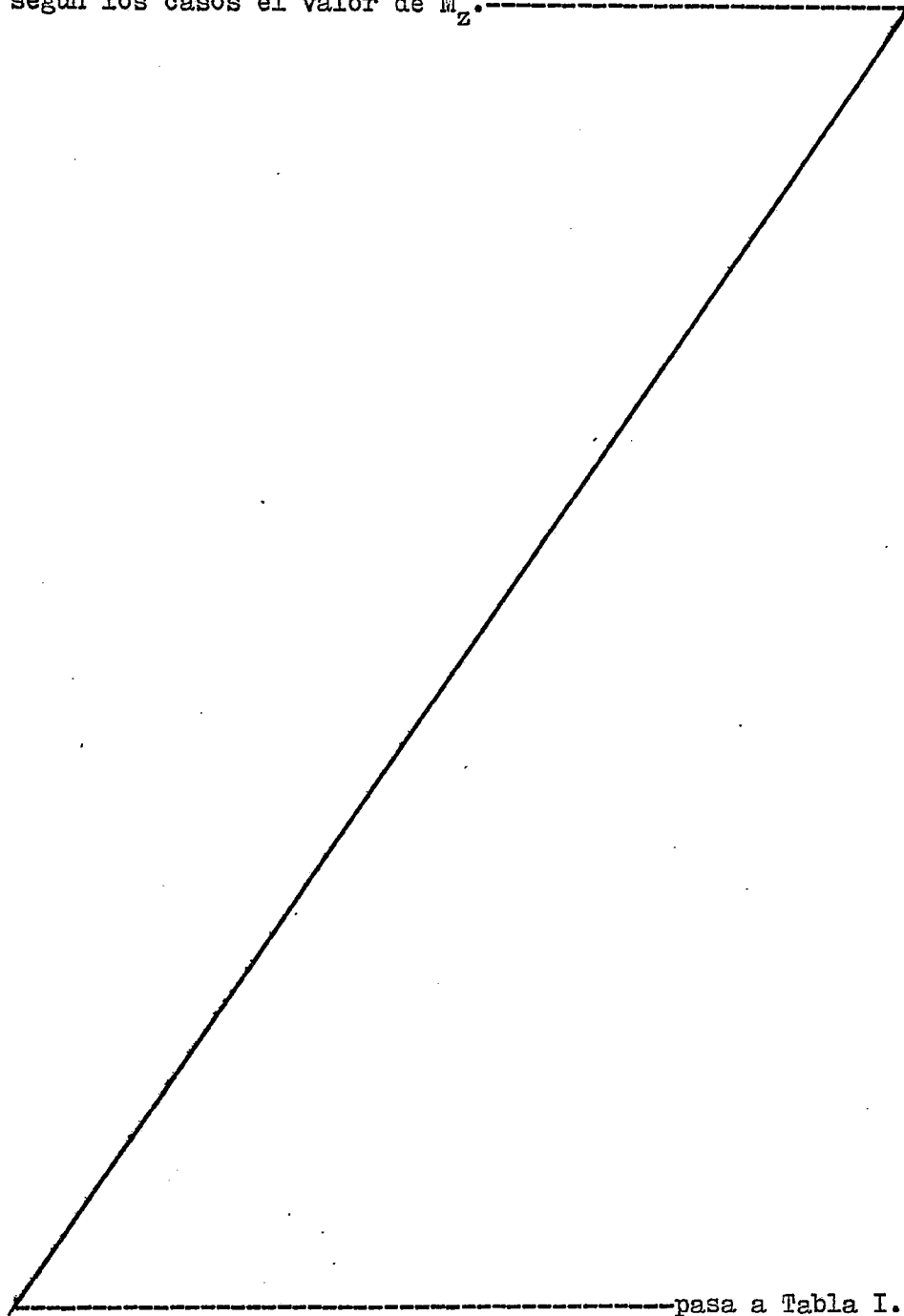
10.

15.

20.

25.

30.



pasa a Tabla I.

TABLA I

EJEMPLO	T ₂₀ C	h%	IF	ρ	M _w	M _w /M _n	B%
1	250	0,2	1,3	0,961	94.500	17,9	21,4
2	280	0,1	4,0	0,949	57.000	15,8	33,1

TABLA II

EJEMPLO	T ₂₀ C	h%	c	$\frac{c}{b}$	IF	ρ	M _w	$\frac{M_w}{M_n}$	B%
3	250	0,2	Mg(OOC ₂ H ₅) ₂	0,46	0,47	0,960	127.500	10,9	11,2
4	280	0,1	Mg(OOC ₂ H ₅) ₂	0,46	1,2	0,943	92.600	17,5	20,0
5	250	0,2	Ti(OOC ₃ H ₇) ₄	0,4	0,55	0,959	126.000	12,2	10,4
6	250	0,2	C ₁₈ H ₃₇ OH	0,26	0,17	0,960	129.000	10,5	9,2

TABLA III

EJEMPLO	h%	T ₁	T ₂	T ₃	IF	ρ	M _w	Mz	B%
7	0,2	240	235	260	0,8	0,962	130.000	420.000	8,4
8	0,1	240	235	290	0,6	0,961	145.000	500.000	11,2

TABLA IV

EJEMPLO	h%	T ₁	T ₂	T ₃	G	$\frac{c}{b}$	IF	ρ	M _w	Mz	B%
9	0,10	240	235	290	Ti(O ₃ H ₇) ₄	0,2	0,2	0,959	150.000	720.000	9,5
10	0,15	240	235	290	Mg(O ₂ H ₅) ₂	3,4	0,1	0,960	192.000	1.300.000	5,0
11	0,30	240	245	260	dimetilsiloxano	1,5	0,1	0,958	190.000	1.360.000	9,2
12	0,30	240	245	270	dimetilsiloxano	1,0	0,2	0,960	188.000	1.000.000	19,0

N O T A

La Patente de Invención que se solicita por vein-
te años, para España, de acuerdo con la Vigente Legisla-
ción, deberá recaer sobre "PROCEDIMIENTO CONTROLADO DE PO-

5. LIMERIZACION DEL ETILENO POR INYECCION SEPARADA DE LOS -
CONSTITUYENTES CATALITICOS", con Prioridad de la solicitud
de Patente en Francia nº 77 23652 de fecha 1 de Agosto de
1.977, según las características esenciales de las siguien-
tes:-----

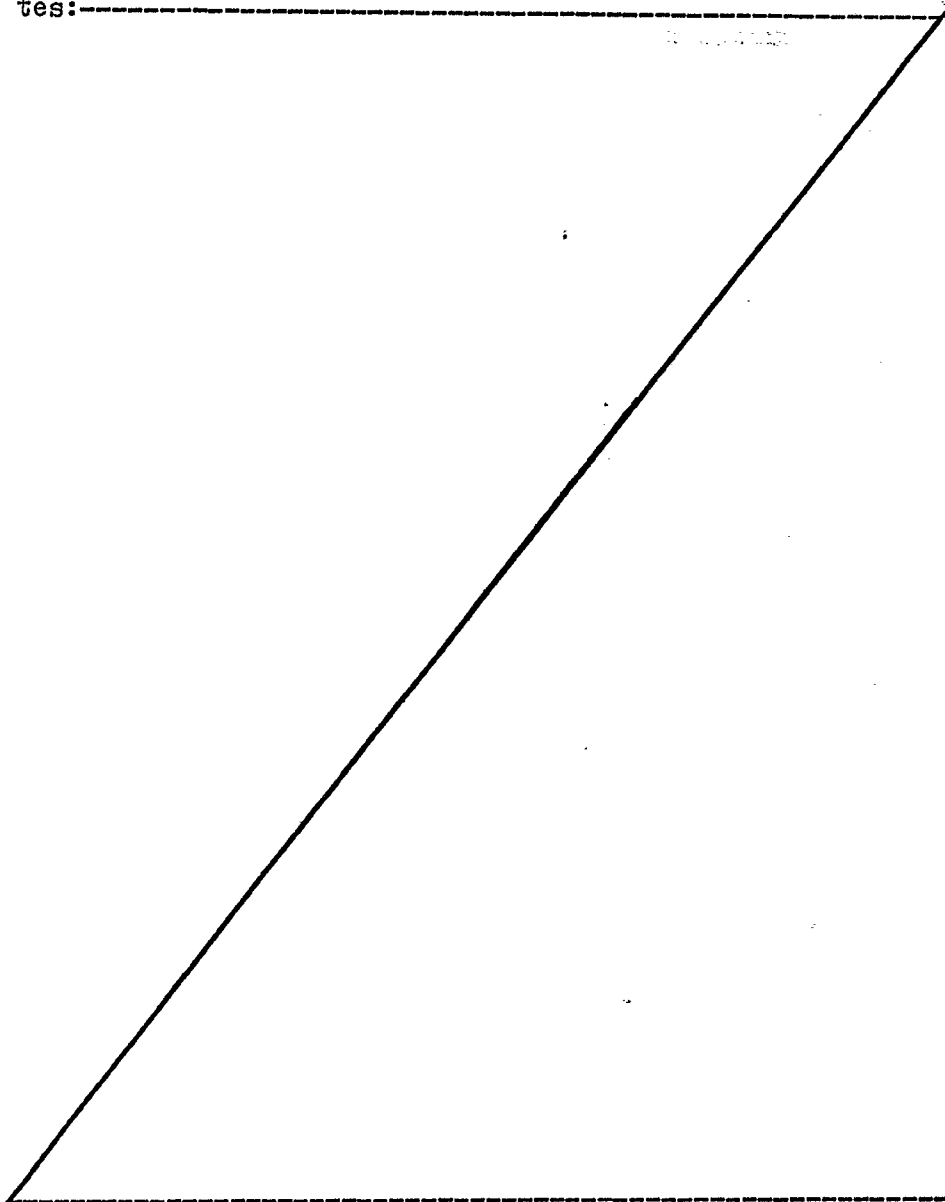
10.

15.

20.

25.

30.



REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento controlado de polimerización -
del etileno por inyección separada de los constituyentes -
catalíticos bajo una presión de 400 a 2.500 bares, a una -
5. temperatura de 200 a 350°C en por lo menos un reactor que
comprende al menos una zona reaccional, por medio de un -
sistema catalítico que comprende (a) un activador elegido
entre los trialquilaluminios, los halógenodialquilaluminios
y los alquilsiloxalanos, y (b) un compuesto halogenado de
10. un metal de transición de los grupos IV A a VI A, caracte
rizado porque se inyecta en el reactor un agente formador
de complejos (c) elegido entre los aceites de silicona y -
los compuestos de fórmula $X(OR)_n$, designando X al hidróge
no o un metal, n la valencia de X y R un radical alquilo -
15. que tiene hasta 20 átomos de carbono, de manera que la con
centración de (c) en el reactor sea regulable independien
temente de la concentración de (b) en dicho reactor.

- 2.- Procedimiento controlado de polimerización -
del etileno por inyección separada de los constituyentes -
20. catalíticos según la reivindicación 1, caracterizado por--
que se inyecta el agente formador de complejos (c) por se
parado del constituyente (b) del sistema catalítico.

- 3.- Procedimiento controlado de polimerización -
del etileno por inyección separada de los constituyentes -
25. catalíticos según la reivindicación 2, caracterizado por--
que se inyecta el agente formador de complejos (c) en una
zona reaccional diferente de aquella donde se inyecta el -
constituyente (b) del sistema catalítico.

- 4.- Procedimiento controlado de polimerización -
30. del etileno por inyección separada de los constituyentes -

Adcom

catalíticos según la reivindicación 2, caracterizado porque se inyectan (b) y (c) en una misma zona reaccional y porque el conducto de alimentación de (c) desemboca en el reactor concéntricamente al conducto de alimentación de (b).

5. 5.- Procedimiento controlado de polimerización - del etileno por inyección separada de los constituyentes ca talíticos según la reivindicación 1, caracterizado porque - la relación de los caudales molares de (c) al metal de tran sición del constituyente (b) está comprendida entre 0,15 y

10. 4.

6.- Procedimiento controlado de polimerización - del etileno por inyección separada de los constituyentes ca talíticos según la reivindicación 1, caracterizado porque - se selecciona el aceite de silicona entre los silicatos de 15. alquilo, los alquil- y arilsiloxanos y los alquilciclosilo xanos.

7.- Procedimiento controlado de polimerización - del etileno por inyección separada de los constituyentes ca talíticos según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracte rizado porque la polimerización tiene lugar en presencia de 20. 1 a 50% en peso de un diluyente inerte tal como un hidrocarburo.

8.- Procedimiento controlado de polimerización - del etileno por inyección separada de los constituyentes ca talíticos según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracte rizado porque la polimerización tiene lugar en presencia de 25. un agente de transferencia de cadena.

9.- Procedimiento controlado de polimerización - del etileno por inyección separada de los constituyentes ca talíticos según la reivindicación 1, caracterizado porque - 30.

el constituyente (b) del sistema catalítico comprende tri-
cloruro de titanio.

- 10.- Procedimiento controlado de polimerización -
del etileno por inyección separada de los constituyentes ca-
5. talíticos según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracte-
rizado porque el agente formador de complejos(c) es un com-
puesto de fórmula $X(OR)_n$.

- 11.- "PROCEDIMIENTO CONTROLADO DE POLIMERIZACION
DEL ETILENO POR INYECCION SEPARADA DE LOS CONSTITUYENTES CA-
10. TALITICOS".

Según queda sustancialmente descrito en la presen-
te Memoria que consta de trece hojas, escritas a máquina -
por una sola cara y acompañada de dibujos.

Madrid, 21 JUL. 1978

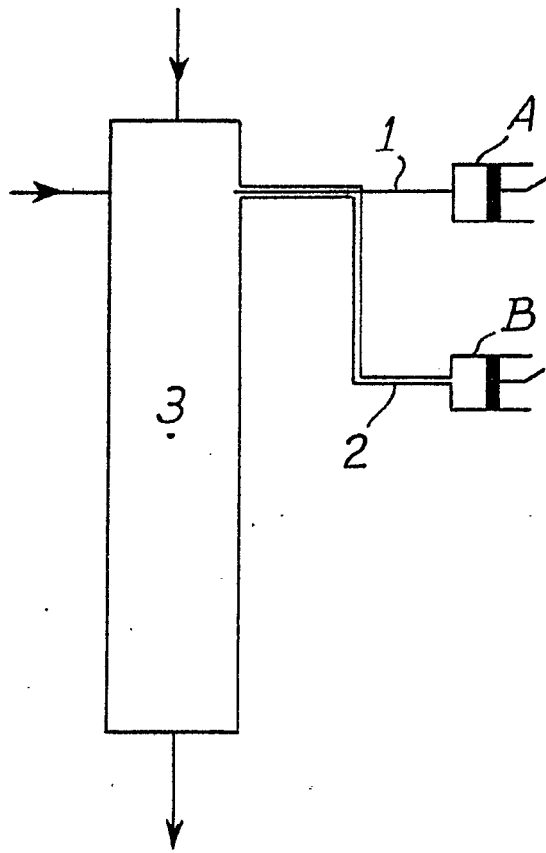
SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera

15.



Madrid 21 JUN 1978

P.P.
FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.

Empresa S.A. De los Carbones