

374598

PATENTE DE INVENCION

ICI Case Q/P.21569 - SPAIN

374598

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE C-08
SUBCLASE F

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la polimerización de etileno.



16 DIC 1963

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en  
Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1.,  
Inglaterra.

Esta invención se relaciona con la polimerización de etileno y, especialmente, con la polimerización de etileno empleando como iniciadores compuestos metálicos de transición  $\pi$ -alílicos.

5. Ya ha sido propuesto polimerizar monómeros



olefinicamente insaturados utilizando como iniciadores compuestos metálicos de transición  $\pi$ -alílicos. Por ejemplo, el etileno se ha polimerizado tanto a elevadas presiones (1000 atmósferas o mas) como a bajas presiones (1 a 50 atmósferas) para dar polímeros sólidos, generalmente del tipo comúnmente conocido como polietileno de "alta densidad".

5. En particular, los compuestos  $\pi$ -alílicos de los metales de transición del Grupo IV en los cuales a cada átomo metálico se encuentran enlazados 4 ligandos  $\pi$ -alílicos, han probado ser unos iniciadores activos para la polimerización del etileno.

10. En la patente británica 1.058.680 ya se ha propuesto iniciar la polimerización del etileno usando tris( $\pi$ -alil)cromo, si bien este compuesto no es tan activo como, por ejemplo, tetraquis( $\pi$ -alil)zirconio. 15. La polimerización de etileno usando yoduro de bis( $\pi$ -alil)cromo también se ha descrito, pero su actividad es considerablemente menor que la del tris( $\pi$ -alil)cromo. 20.

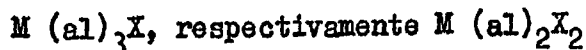
Se ha descubierto que reemplazando uno de los ligandos  $\pi$ -alílicos en los compuestos tetraquis( $\pi$ -alil) de los metales de transición del Grupo IV por un ligando de halógeno, se produce un efecto opuesto al conseguido en el caso de cromo, es decir, se verifica un incremento considerable de la actividad del iniciador. 25.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno, que comprende poner en contacto etileno 30.



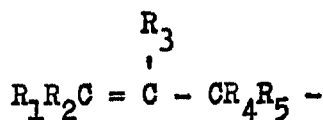
-374598

con un iniciador de fórmula general:



5. en donde M es un átomo de metal de transición del Grupo IV; (al) es un grupo  $\gamma$ -alílico; y X es un átomo de halógeno. Los compuestos de este tipo se presentan con frecuencia en forma dimérica.

Mediante el término "grupo  $\gamma$ -alílico" se quiere dar a entender un grupo alílico de fórmula general:



10. enlazado al metal.

15. En la fórmula I,  $R_1$  a  $R_5$ , las cuales pueden ser iguales o diferentes, se eligen entre átomos de hidrógeno y sustituyentes monovalentes, tal como un grupo hidrocarbilo, por ejemplo, uno seleccionado entre alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y alquenido (en donde alquilo incluye cicloalquilo), respectivamente un derivado sustituido de los mismos. Alternativamente, como mínimo dos de las valencias libres saturadas por  $R_1$  a  $R_5$  pueden enlazarse conjuntamente
20. mediante un radical orgánico divalente, por ejemplo, un grupo elegido entre polimetileno y alquilideno.

El metal de transición del grupo IV preferido es el zirconio y el átomo de halógeno se selecciona con preferencia entre cloro, bromo y yodo.

25. Los compuestos de acuerdo con la fórmula general anterior, pueden prepararse mediante diversas técnicas, algunas de las cuales se encuentran descritas en la literatura. Por ejemplo, puede hacerse

374598

-4- 1601



- reaccionar tetraquis( $\pi$ -alil)zirconio con uno o dos equivalentes molares de haluro de hidrógeno en condiciones anhidras, si bien los rendimientos obtenidos mediante este proceso no son elevados. En un procedimiento de mayor preferencia, el tetraquis( $\pi$ -alil)zirconio se hace reaccionar con un haluro orgánico. Deberá emplearse suficiente haluro orgánico para proporcionar uno o dos átomos de halógeno por molécula de compuesto  $\pi$ -alílico, dependiendo esto de si se requiere uno monohaluro o un dihaluro. Los haluros orgánicos preferidos son aquellos en los cuales el halógeno es activado por los grupos funcionales a los cuales se encuentra enlazado. Así, el cloruro o bromuro de trifenilmetilo y el cloruro o bromuro de propargilo son a este respecto particularmente activos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Deberán tomarse en todo momento las debidas precauciones durante la preparación del iniciador así como en su ulterior empleo, para evitar el contacto con aire y humedad para prevenir una pérdida de su actividad catalítica. Muchos de los compuestos  $\pi$ -alílicos útiles en esta invención se almacenan preferiblemente a temperaturas inferiores a 0°C.
- 20.

- Se ha descubierto que bajo ciertas circunstancias, la pureza de la solución del compuesto  $\pi$ -alílico utilizado como iniciador posee un marcado efecto sobre su actividad. Para aprovecharse de este efecto, el compuesto  $\pi$ -alílico puede purificarse mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo, recristalización en un disolvente apropiado, tal como pentano. Generalmente, es suficiente una sola recristalización. El em-
- 25.
- 30.

374598



-5-

pleo de éteres como disolventes en la preparación y ulterior manipulación del compuesto  $\pi$ -alílico, tiene por resultado un efecto desventajoso sobre la actividad del iniciador; por consiguiente, estos disolventes deberán evitarse con preferencia.

5.

El proceso de polimerización de esta invención puede realizarse a cualquier presión superior a la atmosférica. El proceso puede llevarse a cabo tanto en forma discontinua como continua, realizándose la última convenientemente bajo condiciones combinadas de presión y temperatura tales que el etileno y el poli-

10.

etileno existan como una sola fase fluida, tal como se describe en la solicitud de patente copendiente número 57.911/67 relacionada con el uso de un iniciador de metal de transición  $\pi$ -alílico a una presión de al menos

15.

1.600 atmósferas y una temperatura de como mínimo 125°C.

20.

Dicha polimerización continua puede conducirse del mismo modo prácticamente que el procedimiento tan conocido de alta presión para la polimerización de etileno, en el que como iniciadores se utilizan compuestos productores de radicales libres. En el procedimiento de alta presión convencional no es necesario normalmente llevar a cabo una operación de purificación para eliminar iniciador residual del producto.

25.

Así, si se emplean análogamente iniciadores organometálicos, es conveniente usar un iniciador de eficacia suficientemente alta para que sus residuos se encuentren en el producto solamente en bajas concentraciones, las cuales no constituyen detrimento alguno en

30.



el producto para la mayoría de sus usos normales. Los iniciadores de monohaluros de metales de transición  $\pi$ -alílicos de la presente invención son por consiguiente de particular interés desde este punto de vista.

5.

Con el fin de satisfacer el requerimiento anterior, la eficacia del iniciador efectiva será preferiblemente tal que la cantidad a añadir al reactor sea de hasta 0,1% en peso del polímero producido mediante el proceso, de forma que el residuo metálico procedente del iniciador se encuentre presente en una cantidad tolerable.

10.

Los presentes iniciadores de haluros  $\pi$ -alílicos poseen una ventaja particular sobre los catalizadores Ziegler cuando se emplean en el procedimiento de alta presión, y es que, al contrario que la mayoría de los catalizadores Ziegler, ellos son solubles en diversos líquidos inertes a la reacción de polimerización, y por consiguiente pueden introducirse mas fácilmente en proporciones controladas en la reacción de polimerización.

15.

20.

Los iniciadores usados en el proceso de esta invención pueden emplearse en la gama de temperaturas de 0-300°C, pero la elección de la temperatura dentro de dicha gama dependerá de las condiciones de polimerización y de la naturaleza del iniciador utilizado. Por ejemplo, en un proceso de polimerización continuo, cuando se emplea bromuro de tris( $\pi$ -alil)zirconio, se prefieren las temperaturas en la gama de 150-220°C, pero, como anterior-

25.

30.

374508-7-

16



mente se ha mencionado, en tal proceso, la temperatura depende grandemente de la presión para asegurar las condiciones operatorias deseadas.

5. El iniciador se disuelve en un disolvente inerte adecuado, tal como espíritu blanco, aceites hidrocarburos, pentano, hexano, heptano, iso-octano, tolueno y decahidronaftaleno. El etileno y cualquier disolvente empleado, deberán secarse rigurosamente y liberarse de impurezas desventajosas. La solución de
10. iniciador se mantiene fuera de contacto con agua y aire, preferiblemente bajo nitrógeno, con anterioridad a su introducción. La elección de la concentración de iniciador en la solución dependerá de diversos factores, tal como de la actividad del iniciador, y,
15. en el proceso continuo, de la velocidad de bombeo usada para inyectar la solución en el reactor, de las características de la tobera y del disolvente utilizado. La concentración óptima puede determinarse fácilmente por simple experimentación, pero han resultado adecuadas
20. las concentraciones en la gama de 0,1 a 5%.

25. Pueden emplearse en la reacción agentes de transferencia de cadenas de acuerdo con la práctica normal y de hecho son requeridos generalmente. En ausencia de agentes de transferencia de cadenas, los iniciadores  $\gamma$ -alílicos pueden dar unos polímeros de tal peso molecular elevado y de tal índice de flujo en fundido bajo, que resultan difíciles de manipular. El hidrógeno constituye un agente de transferencia de cadenas muy adecuado para usarse en conjunción con estos iniciadores.
- 30.

374598

-8-

160



5. Aunque la invención se ha descrito con referencia solamente a la polimerización de etileno, con ello no se desea excluir la posibilidad de la co-polimerización de otros monómeros apropiados con el etileno. Co-monómeros adecuados son aquellos que no reaccionan con el iniciador  $\gamma$ -alílico, y por consiguiente deberán evitarse los monómeros que contienen grupos  $-OH$  o  $-NH_2$ .

10. Adicionalmente, la invención se ilustra, pero no se limita, mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1 -

15. Un autoclave de acero inoxidable de 1 litro se purgó con etileno de elevada pureza y se cargó con 450 ml de tolueno. El recipiente se calentó a  $160^{\circ}C$  y se introdujeron etileno e hidrógeno hasta que se obtuvieron unas presiones parciales de  $27 \text{ kg/cm}^2$  y  $10 \text{ kg/cm}^2$ , respectivamente. Cuando el recipiente alcanzó la temperatura ( $160^{\circ}C$  aproximadamente), la presión parcial del disolvente fue de  $3 \text{ kg/cm}^2$ , dando una presión total de gas de  $40 \text{ kg/cm}^2$ . Se bombearon  $1,5 \text{ mmoles}$  de bromuro de tris( $\gamma$ -alil)zirconio, disueltos en tolueno, y se dejó continuar la polimerización durante 10 minutos, después de lo cual el aparato se refrigeró y ventiló. A continuación se extrajo el polímero, se lavó con metanol, se secó bajo vacío a  $80^{\circ}C$  y se pesó (47 g). La actividad fue de 7,0 (gramos de polietileno producido por mmol de iniciador por  $\text{kg/cm}^2$  de presión de etileno por hora).

25. A modo de comparación, se repitió el procedimiento anterior usando  $1,5 \text{ mmoles}$  de tetraquis-
- 30.



374598

( $\pi$ -alil)zirconio. La polimerización se dejó continuar durante una hora bajo condiciones por otra parte idénticas. El rendimiento fue de 20 g a partir del cual puede calcularse la actividad como 0,5, en las unidades anteriores. Podrá observarse que el empleo del derivado monohaluro del tetraquis( $\pi$ -alil)zirconio conduce a una actividad considerablemente incrementada.

5.

EJEMPLO 2 -

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 usando 1,5 mmoles de bromuro de tris( $\pi$ -alil)hafnio. El tiempo de polimerización fue de 15 minutos y el rendimiento de 30,5 g de polietileno. La actividad se calculó en 3,0 en las mismas unidades.

10.

EJEMPLO 3 -

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 usando 1,5 mmoles de cloruro de tris( $\pi$ -2-metalil)zirconio previamente preparado por reacción de tetraquis( $\pi$ -metalil)zirconio con cloruro de trifenilmetilo.

15.

Después de un tiempo de polimerización de 1 hora, el rendimiento fue de 52,5 g de polietileno. Actividad: 1,3.

20.

EJEMPLO 4 -

Un autoclave de acero inoxidable se purgó con etileno de elevada pureza y se cargó con 500 ml de tolueno. El recipiente se calentó a 80°C y se introdujeron mediante una jeringa 1,5 mmoles de cloruro de tris( $\pi$ -alil)zirconio. El recipiente se volvió a cerrar entonces y se introdujo etileno e hidrógeno hasta que se alcanzaron las presiones parciales de 10 kg/cm<sup>2</sup> y 10 kg/cm<sup>2</sup> respectivamente. La polimerización se dejó

25.

30.



continuar durante 1 hora, después de lo cual el aparato se refrigeró y ventiló. Se extrajo entonces el polímero, se lavó con metanol y se secó bajo vacío a 80°C. Peso: 45,6 g. La actividad fue de 3,0.

5. EJEMPLO 5 -

Se repitió el procedimiento del ejemplo 4 usando una proporción equimolar de dicloruro de bis( $\gamma$ -alil)zirconio. El rendimiento en polietileno fue de 30,5 g dando una actividad de 2,0.

10. EJEMPLO 6 -

Se repitió el procedimiento del ejemplo 4 usando una proporción equimolar de dibromuro de bis( $\gamma$ -alil)zirconio. El rendimiento en polietileno fue de 60,6 g. La actividad fue de 4,0.

15. EJEMPLO 7 -

Se polimerizó etileno seco en un reactor continuo agitado usando cloruro de tris( $\gamma$ -alil)zirconio preparado a partir de tetraquis( $\gamma$ -alil)zirconio y cloruro de trifenilmetilo en proporciones equimolares. La presión fue de 2.000 kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura de 190°C. Se inyectó una solución al 1% del iniciador en EC 180-2,2,4,6,6-pentametilheptano/ciclohexeno en una proporción ajustada para mantener la temperatura de reacción en 180°C. Se utilizó hidrógeno como modificador del peso molecular.

25.

Se necesitaron 2,4 g de iniciador para producir 27 kg. de polímero, es decir, se polimerizaron 10.300 moles de etileno por mol de iniciador.

NOTA

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la

374598

-11-



- práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
5. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra nº 59.704/68 de 16 de diciembre de 1.968 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
10. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª - Procedimiento para la polimerización de etileno, caracterizado porque se pone en contacto etileno con un iniciador de fórmula general:
15. 
$$M(al)_3X$$
en la que M es un metal de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica de Elementos, (al) es un grupo  $\pi$ -alílico y X es un átomo de halógeno.
20. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se pone en contacto etileno con un iniciador de fórmula general:
- $$M(al)_2X_2$$
en la que M, (al) y X se definen como anteriormente.
25. 3ª - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal de transición es zirconio.
- 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el halógeno
30. se elige entre cloro, bromo y yodo.

374598

-12-19



5ª - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza a una presión de como mínimo 1.600 atmósferas y una temperatura de como mínimo 125°C.

5.

6ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade hidrógeno como agente de transferencia de cadenas.

10.

7ª - Procedimiento para la polimerización de etileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

16 DIC 1959

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

...OMEZ AEBBO Y MOLA  
... Firmado: F. Hernández Ruls