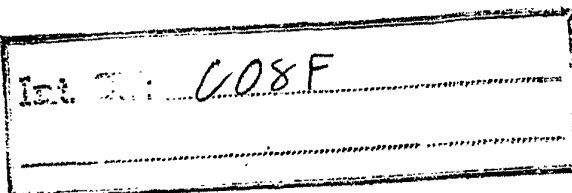


PATENTE DE INVENCION

=====
ICI CASE Q/P/E.26715-SPAIN.
=====



433776

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION O COPOLIMERIZACION
DE OLEFINAS.

=====

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
o copolimerización de uno o más monómeros olefinicamente
insaturados, particularmente con la homopolimerización de
etileno o la copolimerización de etileno con una o más

α -olefinas por polimerización en dispersión, en donde se producen partículas sólidas de polímero como una dispersión en un medio hidrocarbonado, líquido, no polar.

5 En tales procedimientos, con frecuencia se presentan problemas, particularmente cuando el medio líquido es un hidrocarburo alifático saturado, ya que las partículas del polímero producto se pegan a las superficies internas del aparato de polimerización, por ejemplo las paredes del recipiente reactor, paletas del agitador, etc, en lugar de formar una dispersión llana en el medio líquido. Este efecto se cree que se debe, por lo menos en parte, a la generación de cargas eléctricas sobre las partículas poliméricas, estando esto de acuerdo con la observación de que el efecto es más serio en un medio de baja constante dieléctrica, por ejemplo hexano, que en un medio de constante dieléctrica superior, por ejemplo tolueno.

10 Se ha encontrado ahora que puede resolverse el problema por la adición de pequeñas cantidades de ciertos agentes de superficie activa que contienen por lo menos un grupo perfluorcarbonado terminal.

20 Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la polimerización ó copolimerización de olefinas mediante polimerización en dispersión de dicha olefina u olefinas en un diluyente hidrocarbonado, líquido, no polar, en presencia de un catalizador de polimerización y en presencia de un compuesto de superficie activa que contiene uno o más grupos perfluorcarbonados, alifáticos, terminales, que contienen por lo menos 3 átomos de carbono.

30 Las olefinas que pueden ser polimerizadas según la

presente invención, incluyen etileno, propileno, buteno-1, 4-metilpenteno-1, 1,3-butadieno, 1-hexeno o mezclas de las anteriores. El proceso es especialmente adecuado para la polimerización de etileno a polietileno de alta densidad o para la copolimerización de etileno con una o más α -olefinas, especialmente propeno, buteno-1, hexeno-1 u octeno-1. Diluyentes hidrocarbonados no polares, adecuados, incluyen pentano, hexano, octano, heptano y fracciones hidrocarbonadas que contienen mezclas de los anteriores. También se pueden emplear ciclohexano e hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno y tolueno.

Las polimerizaciones según el presente proceso se pueden efectuar a temperaturas entre 0 y 120°C, particularmente 50-110°C, y presiones de 1 a 500 atmósferas, preferiblemente 1-200 atmósferas. Con preferencia, el proceso se realiza en ausencia de oxígeno y agua y con preferencia en presencia de hidrógeno como agente de transferencia de cadena. Puede emplearse un proceso continuo como discontinuo.

Si bien el proceso de esta invención se puede emplear con diversos sistemas catalíticos, sus ventajas son más marcadas cuando se polimerizan o copolimerizan olefinas utilizando sistemas catalíticos soportados a base de hidrocarburo-metal de transición. Uno de tales sistemas se describe en la patente británica nº 1.314.828, la cual describe y reivindica un proceso para la polimerización o copolimerización de monómeros olefinicamente insaturados, en el cual el monómero se pone en contacto con un catalizador que comprende una composición de metal de transición que es el producto de reacción de un complejo de metal de transición de fórmula general:



5 con un material de matriz sustancialmente inerte que tiene una
superficie hidroxílica que está libre de agua adsorbida, en
cuya fórmula M es un metal de transición de los grupos IVA a
VIA de la tabla periódica de los elementos, con preferencia
del grupo IVA, R es un grupo hidrocarburo sustituido o no,
X es un ligando monovalente y m y p son enteros, teniendo
10 m un valor de 2 a la valencia más elevada del metal M y tenien-
do p un valor de 0 a 2 menos que la valencia preva-
lente del metal M en el complejo. También se reivindican las nue-
vas composiciones de metal de transición empleadas en éste pro-
ceso.

(Todas las referencias a la tabla periódica son a
la tabla periódica de los elementos que aparece en la cubier-
ta posterior de "Advanced Inorganic Chemistry" de F.A. Cotton
15 y G. Wilkinson, 2ª edición, Interscience Publishers, 1.966).

En esta memoria, el término "superficie hidroxílica"
se utiliza para representar una pluralidad de grupos $-OH$ uni-
dos a la superficie del material matriz, siendo capaz el áto-
mo de hidrógeno del grupo $-OH$ de actuar como una fuente de pro-
tones, es decir, que tiene una función ácida. Dicho material
20 será "sustancialmente inerte" ya que, mientras que los citados
grupos $-OH$ son capaces de reaccionar con, por ejemplo, el com-
plejo de hidrocarburo-metal de transición, la masa del material
matriz es químicamente inerte. Ejemplos particularmente bue-
nos de tales materiales de matriz son sílice y alúmina o mez-
clas de ambos. Estos materiales comprenden una matriz de sili-
cio o aluminio y átomos de oxígeno, a cuya superficie están
unidos los grupos $-OH$, teniendo una función ácida los áto-
mos de hidrógeno de dichos grupos. Sin embargo, además de la
30 presencia de estos grupos $-OH$, la sílice y la alúmina son

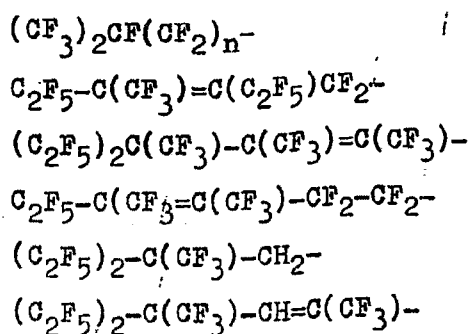
considerados generalmente como químicamente inertes.

5 Como antes se ha mencionado, el proceso de esta invención proporciona resultados más ventajosos cuando se utiliza con catalizadores soportados de compuestos de hidrocarbilo-metal de transición. Sin embargo, su empleo puede ser también ventajoso con los llamados catalizadores Phillips (sustratos inertes adulterados con óxido de cromo), sistemas catalíticos de Ziegler, de Ziegler modificados o de Ziegler soportados.

10 Con preferencia, el agente de superficie activa añadido al medio de reacción comprende un compuesto que contiene un grupo hidrofílico y un grupo perfluorcarbonado, alifático terminal, que contiene por lo menos 3 átomos de carbono.

15 El grupo perfluorcarbonado que contiene por lo menos 3 átomos de carbono, puede constituir la totalidad o solamente una parte de la porción fluorcarbonada de la molécula y grupos que contienen átomos de hidrógeno intervienen entre el grupo perfluorcarbonado terminal y las partes hidrofílicas de la molécula. De este modo, el grupo perfluorcarbonado puede ser un grupo perfluoralquilo o perfluoralquenilo de cadena
20 recta o ramificada, o puede ser parte de un grupo de cadena recta o ramificada altamente fluorado, el cual puede ser saturado o insaturado.

25 El grupo perfluorcarbonado alifático, terminal, de por lo menos 3 átomos de carbono, puede ser un grupo perfluor-iso-propilo o perfluor-terc-butilo, pero con preferencia es una cadena perfluoralquilo recta $CF_3(CF_2)_n-$ ó un grupo perfluoralquenilo o perfluoralquilo ramificado, de los cuales se mencionan los siguientes como ejemplos preferidos:



5

10

15

20

25

El grupo hidrofílico puede ser iónico o no iónico y, en el caso de los grupos iónicos, que en general consistirán en pares anión-catión, cualquiera o ambos iones pueden estar unidos covalentemente a la parte fluorcarbonada de la molécula. Preferiblemente, el grupo hidrofílico es una cadena oxialquileno que contiene relaciones oxígeno:carbono superiores a 0,3.

Si se desea, el agente de superficie activa puede contener más de un grupo más de un grupo hidrofílico y estos pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica, anfótera o no iónica, pudiendo ser de tipos iguales o diferentes. Igualmente, puede haber más de un grupo perfluorcarbonado terminal de por lo menos 3 átomos de carbono; por ejemplo, pueden estar unidos dos de tales grupos mediante una cadena oxialquileno.

Los grupos ácidos fuertes son indeseables en los agentes de superficie activa, ya que pueden reaccionar con el catalizador y desactivarlo. Sin embargo, se ha encontrado que los grupos ácido carboxílico aromáticos son compatibles con ciertos catalizadores, especialmente con los del tipo descrito en la patente británica nº 1.314.828.

Ejemplos de agentes de superficie activa adecuados, incluyen los siguientes tipos:

	$R_f(CH_2)_mCOOH$	I
	$R_fO(CH_2CH_2O)_xR$	II
	$R_fO(CH_2CH_2O)_xR_f$	III
	$R_fOC_6H_4CH_2O(CH_2CH_2O)_xR$	IV
5	$R_fOC_6H_4CH_2O(CH_2CH_2O)_xR_f$	V
	$R_f(CH_2CH_2O)_xR$	VI
	$R_fOC_6H_4SO_2O(CH_2CH_2O)_xSO_2C_6H_4OR_f$	VII
	$R_fC_6H_4SO_2O(CH_2CH_2O)_xR$	VIII
	$R_fOC_6H_4COOH$	IX
10	$R_fOC_6H_4R$	X

en donde R es hidrógeno o un grupo alquilo; R_f es C_nF_{2n+1} ó C_nF_{2n-1} en donde n es 6, 8, 10 ó 12, por ejemplo, $C_{10}F_{19}$, C_8F_{15} , C_8F_{17} , C_8F_{13} y $C_{12}F_{23}$; x es un entero de 1 a 100, preferiblemente de 5 a 40; y m es un entero de 0 a 6.

15 Los grupos R_f de las fórmulas anteriores pueden ser de cadena recta o ramificada y con preferencia se derivan de oligómeros de tetrafluoretileno, es decir $(C_2F_4)_n$ en donde n = 3, 4, 5 ó 6. Los agentes de superficie activa preferidos son aquellos que tienen las estructuras II y III anteriores
 20 y particularmente aquellos en donde $R_f = C_{10}F_{19}$ y x es de 5 a 40.

El agente de superficie activa se puede añadir al medio de reacción de polimerización en un lote antes de que comience la reacción, o se puede añadir durante la reacción
 25 como una solución en el diluyente hidrocarbonado. Cuando el catalizador se añade durante la reacción como una solución, suspensión o lechada en el diluyente hidrocarbonado, puede ser conveniente añadir el agente de superficie activa como un componente de la mezcla catalítica. Cuando el diluyente
 30 es un hidrocarburo alifático saturado, por ejemplo hexano,

ciertos agentes de superficie activa, particularmente los de tipo II-VIII anteriores, en donde $x > 40$, puede ser insuficientemente solubles en el diluyente, en cuyo caso se pueden añadir como una solución en un disolvente hidrocarbonado más polar, por ejemplo tolueno, o en una mezcla de disolventes, por ejemplo hexano/tolueno.

La concentración de agente de superficie activa que se ha de mantener en el medio de reacción, es adecuadamente de 0,05 a 25 partes por millón, con preferencia de 0,1 a 10 ppm. La eficacia relativa de los agentes de superficie activa para evitar la adhesión de las partículas a la superficie del reactor, se puede evaluar en un simple ensayo de laboratorio. Una muestra de una lechada polimérica, producida por una reacción de polimerización en dispersión efectuada en ausencia de agentes de superficie activa, se somete a agitación de elevado esfuerzo cortante. Con esto se genera electricidad estática y las partículas poliméricas se adhieren al agitador y a las paredes del recipiente. Se añade entonces gota a gota una solución del agente de superficie activa, a ensayar, a la mezcla, con suave agitación, y se mide el volumen de adición necesario para aclarar las superficies y regenerar la dispersión llana y lisa. Sin embargo, debe observarse que la concentración de agente de superficie activa necesaria para regenerar la dispersión en este ensayo, no es necesariamente la misma que la referida para evitar la adhesión de polímeros durante una reacción de polimerización real, puesto que como antes se ha indicado, la generación de electricidad estática puede ser solamente una de las causas de la adhesión de las partículas. Sin embargo, la concentración necesaria en la reacción de polimerización se pue-

de determinar fácilmente por experimentación en un reactor de polimerización experimental o en una planta piloto.

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos.

5 EJEMPLOS 1-10

Medición de la eficacia relativa de los agentes de superficie activa.

10 Un polvo de polietileno de alta densidad (20 g) preparado en un sistema libre de agentes de superficie activa, se enlecha en hexano seco (300ml) en un vaso de precipitados de 500 ml. La lechada se somete a elevado esfuerzo cortante mediante un mezclador Greaves de tipo A5101 que funciona a 9.000 rpm. Después de 15 minutos, se encuentra que se han adherido cantidades considerables de polímero al agitador y a las paredes del vaso de precipitados. Se añaden entonces gota a gota, desde una bureta, una solución de 10 ppm en peso de agente de superficie activa en hexano o tolueno, mientras que se agita suavemente la mezcla, hasta que la lechada se reconstituye completamente. Una agitación adicional a elevado esfuerzo cortante no causaría entonces la adhesión de polímero al agitador o paredes. Los resultados se ofrecen en la tabla 1, junto con dos experimentos comparativos en los cuales se añade un agente anti-ensuciamiento conocido (experimento C1) y tolueno (experimento C2) solos. El agente anti-ensuciamiento conocido del experimento C1 era una mezcla de tris(alquilsalicilato) de cromo conteniendo grupos alquilo C₁₄-C₁₈, dioctilsulfosuccinato de calcio y un compuesto polimérico nitrogenado, vendido con el nombre comercial "ASA3" por Shell Chemical Co. Ltd.

15

20

25

Ejemplo No.	Agente de superficie activa	Disolvente	Volumen de solución de 10 ppm añadido (ml)	Conc. ppm.
1.	$C_{10}F_{19}O(CH_2CH_2O)_{13}C_{10}F_{19}$	Hexano	2,05	0,07
2	$C_{10}F_{19}O(CH_2CH_2O)_{23}C_{10}F_{19}$	"	4,35	0,15
3	$C_{10}F_{19}O(CH_2CH_2O)_{34}C_{10}F_{19}$	"	6,55	0,22
4	$C_{10}F_{19}O(CH_2CH_2O)_{90}C_{10}F_{19}$	Tolueno	5,90	0,20
5	$C_{10}F_{19}OC_6H_4COOH$	Hexano	4,25	0,14
6	$C_6F_{13}CH_2COOH$	"	3,3	0,11
7	$C_{10}F_{19}O(CH_2CH_2O)_9C_{16}H_{33}$	"	8,95	0,30
8	$C_{10}F_{19}OC_6H_4C_9H_{19}$		22	0,7

Ejemplos comparativos

C1	ASA3	Hexano	8,5	0,28
C2	Tolueno	-	25	-

Deberá observarse que el agente de superficie activa más eficaz ensayado es el del ejemplo 1; sin embargo puede ser ventajoso comercialmente utilizar una cantidad mayor de un material menos eficaz pero más barato. El costo de tales materiales, sobre una base en peso, es inferior a medida que existan más unidades hidrocarbonadas en la molécula.

Puede observarse que los agentes de superficie activa con dos grupos perfluorcarbonados terminales son más eficaces que aquellos que contienen un solo grupo perfluorcarbonado terminal y un solo grupo hidrocarbonado terminal. Sin embargo, puede preferirse el empleo de un compuesto que tenga un grupo perfluorcarbonado en un extremo y un grupo hidrocarbonado en el otro, debido a la mayor solubilidad de tales compuestos en los diluyentes hidrocarbonados. La mayoría de los agentes de superficie activa que contienen fluor, ensa-

yados, son significativamente más activos que "ASA3".

EJEMPLOS 9 y 10 - Reacciones de polimerización

Procedimiento general

5 La polimerización de etileno se efectúa en un recipiente a presión, de acero inoxidable, de 3,78 l, el cual fue secado bajo vacío, mantenido entonces a 60°C y cargado con hexano (2 litros) purificado por paso a través de un tamiz molecular, y catalizador de desoxigenación BTS. Se añade el agente de superficie activa (en el caso de utilizarse) y el reactor se rocía con unos 200 l de etileno puro, en 30 minutos, para separar cualquier agua y oxígeno residual.

10 El catalizador se inyecta entonces como una lechada en hexano y el recipiente se sella y presuriza con 300 l/hr. de etileno más 100 l/hr. de hidrógeno hasta que la presión alcanza un valor de 17,5 kg/cm² relativos. En éste momento, se agita el contenido del reactor a 1.000 rpm y se deja proceder la polimerización durante 3 horas a 80°C. La presión se mantiene en 17,5 kg/cm² relativos ventilándose los gases en exceso a través de una válvula de control de la presión a un gasímetro.

20 Después de 3 horas, se detiene el flujo gaseoso, se enfría el reactor y se ventila, recuperándose el polímero por filtración, tras lo cual se seca y se pesa. Se mide el índice de flujo en fundido (MFI) del producto polimérico.

Experimento comparativo C3

25 El catalizador es tetrabencil-zirconio (0,1 m Atomo Zr) soportado sobre alúmina de grado B previamente secada a 500°C durante 2 horas. La carga sobre el soporte es de 0,8 m moles/g Al₂O₃. La polimerización en ausencia de agente de

30

superficie activa proporciona 906 g de polímero de MFI 3,2. El polímero se adhiere fuertemente a las paredes del reactor y a las paletas del agitador.

EJEMPLO 9

5 La polimerización como en C3 anterior pero en presencia de 5 ppm (basado en el diluyente de hexano) de $C_{10}F_{19}O(CH_2CH_2O)_{13}C_{10}F_{19}$, proporciona 903 g de polímero de MFI 5,1 con ningún ensuciamiento del reactor. El peso del producto indica la ausencia de pérdida de la actividad del catalizador.

Experimento comparativo C4

15 El catalizador es el descrito en C3 anterior, pero cargado a 0,9 m moles/g Al_2O_3 . La polimerización, sin agente de superficie activa, proporciona 685 g de polímero de MFI 0,05 con un fuerte ensuciamiento.

EJEMPLO 10

20 Se repite el experimento C4 en presencia de 2 ppm (basado en el diluyente) de $C_{10}F_{19}O(CH_2CH_2O)_{34}C_{10}F_{19}$. El producto pesa 770 g y tiene un MFI 0,06. No se observa ensuciamiento.

Experimento comparativo C5

25 Se copolimeriza etileno con buteno-1 usando el procedimiento general antes descrito, pero añadiéndose el buteno-1 al reactor como un líquido por medio de una bomba, a una velocidad equivalente a 50 ml de buteno-1 líquido por hora. El catalizador empleado consiste en 0,2 m Atomo Zr añadido como tetrabencil-zirconio soportado sobre alúmina del grado B.

30 La polimerización se efectúa durante 2 horas a 80°C y una presión total de 7,35 kg/cm² relativos, obtenién-

dose 350 g de un copolímero de etileno/buteno-1 que contiene 1,66 moles % de buteno-1 y que tiene un MFI de 32,5. Sin embargo, el polímero se adhiere fuertemente a las paredes del recipiente y a las cabezas del agitador.

5

EJEMPLO 11

Se repite el procedimiento del experimento C5 en presencia de 10 ppm (basado en el diluyente) de $C_{10}F_{19}O(CH_2CH_2O)_9C_{16}H_{33}$. Se obtiene un producto copolimérico similar en un rendimiento equivalente; pero no existe ensuciamiento del recipiente o agitador.

10

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 1615/74 de 14 de enero de 1.974; accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION O COPOLIMERIZACION DE OLEFINAS; caracterizándose por lo siguiente:

15

20

25

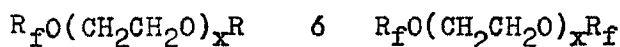
30

1.- Procedimiento para la polimerización o copolimerización de olefinas, caracterizado porque comprende polimerizar en dispersión dicha olefina u olefinas en un diluyente hidrocarbonado, líquido, no polar, en presencia de un catalizador de polimerización y en presencia de un compuesto de superficie activa que contiene uno o más grupos termina-

les perfluorcarbonados alifáticos que contienen por lo menos 3 átomos de carbono.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de superficie activa contiene también uno o más grupos hidrofílicos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de superficie activa es un compuesto de fórmula general



en donde R es hidrógeno o un grupo alquilo, R_f es C_nF_{2n+1} ó C_nF_{2n-1} , en donde n es 6, 8, 10 ó 12, x es un entero de 1 a 100 y m es un entero de 0 a 6.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque R_f representa $C_{10}F_{19}$ y x es un entero de 5 a 40.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador comprende una composición de metal de transición que es el producto de reacción de un complejo de metal de transición de fórmula general R_mMX_p con un material sustancialmente inerte que tiene una superficie hidroxílica que está libre de agua adsorbida, en donde M es un metal de los grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica, R es un grupo hidrocarburo sustituido, X es un ligando monovalente y m y p son enteros, teniendo m un valor de 2 a la valencia más elevada del metal M y teniendo p un valor de 0 a 2 menos que la valencia prevaliente de M en el complejo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el complejo de metal de transición es

tetrabencil-zirconio y el material inerte es alúmina.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se homopolimeriza etileno o se copolimeriza con una α -olefina.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la α -olefina es propeno, buteno-1 ó hexeno-1.

10 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el diluyente no polar es pentano, hexano, heptano, octano o mezclas de los anteriores, ciclohexano o un hidrocarburo aromático.

15 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de superficie activa está presente en el medio de polimerización en una concentración de 0,05 a 25 ppm, basado en el volumen del diluyente hidrocarbonado.

20 11.- Procedimiento para la polimerización o copolimerización de olefinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 ABR. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ
por el Firmado: L. García Fernández

