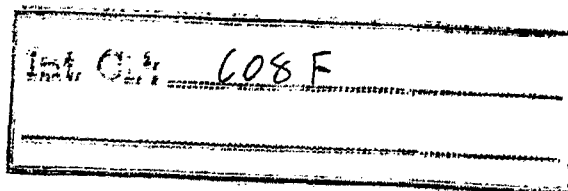


435408

P.- 59.909

GRD/54/JB/KWD
Case CHE.3665



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de BP CHEMICALS INTERNATIONAL LIMITED

entidad británica

establecida en Britannic House, Moor Lane, Londres,
EC2Y 9BU, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ETILENO O UNA
MEZCLA DE ETILENO Y UNA O MAS 1-OLEFINAS DIFERENTES"
(Clase Internacional C08f)

La presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar 1-olefinas.

Más en particular, la invención se refiere a la polimerización de 1-olefinas en presencia de un catalizador Phillips. Es sabido que el etileno, ya sea solo o en
5 mezcla con otras 1-olefinas, se puede polimerizar poniendo en contacto el material monómero con un catalizador Phillips, según se define más adelante. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las memorias descriptivas de las
10 patentes británicas 790.195 y 804.641.

Un importante procedimiento del comercio para polimerizar etileno o mezclas del mismo con otras 1-olefinas comprende poner en contacto el material monómero con una
15 suspensión de un catalizador Phillips, según se define más adelante, en un hidrocarburo líquido como diluyente, a una temperatura tal que sustancialmente todo el polímero se produzca en forma de partículas sólidas. Este tipo de procedimiento se conoce comúnmente en la técnica como el "procedimiento en forma de partículas", y se describe, por ejemplo, en las memorias descriptivas de las patentes británicas
20 653.414, 886.784 y 899.156.

En los procedimientos antes mencionados, y particularmente en el procedimiento en forma de partículas, es deseable que el índice de fluidez y la distribución de
25 pesos moleculares de los polímeros producidos se puedan con-

trolar independientemente, para proporcionar una variedad de calidades de polímero, adecuada cada una a un uso final concreto. Así, por ejemplo, normalmente se requiere que el polietileno adecuado para moldeo por soplado tenga un índice de fluidez en el intervalo intermedio y una distribución amplia de pesos moleculares.

Los catalizadores Phillips pueden ser modificados por tratamiento con compuestos de titanio, para hacerlos capaces de polimerizar etileno a un polímero que tenga un índice de fluidez aumentado. La modificación de catalizadores Phillips con titanio es bien conocida, y está descrita, por ejemplo, en las memorias descriptivas de las patentes británicas 1.334.662 y 1.326.167. Con los polietilenos producidos por catalizadores Phillips modificados con titanio se puede fabricar una amplia variedad de artículos útiles, por ejemplo por técnicas de moldeo por soplado y soplado de película.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento perfeccionado para producir polietileno o copolímeros de etileno. Otro objeto es proporcionar un polietileno que tiene una amplia distribución de pesos moleculares.

En virtud de ello, la presente invención proporciona un procedimiento para polimerizar etileno o una mezcla de etileno y una o más 1-olefinas distintas, que com-

prende poner en contacto un catalizador Phillips modificado con titanio, según se define más adelante, con un primer hidrocarburo líquido, y poner luego en contacto el material monómero con el catalizador, bajo condiciones de polimerización en forma de partícula, en presencia de un segundo hidrocarburo líquido diferente, como diluyente.

5
10
15
20

Se creía antes que, para ser catalizador de polimerización eficaz, un catalizador Phillips había de contener necesariamente al menos algo, y preferiblemente al menos 0,1% en peso, de cromo (basado en el peso total del catalizador) en forma hexavalente. Aunque es cierto que todos los catalizadores Phillips conocidos contienen cromo hexavalente, trabajos recientes han indicado que, de hecho, los catalizadores pueden trabajar mediante cromo en cualquier estado de valencia superior a 3, y se cree ahora que el cromo, en estados de valencia por debajo de 6 y por encima de 3, puede estar presente por sí mismo en los catalizadores Phillips, y/o ser formado en ellos por reducción de cromo hexavalente en el sistema de polimerización, antes del principio de y durante la polimerización.

25

Por catalizador Phillips se quiere decir, en toda la presente memoria descriptiva, un catalizador activado térmicamente que comprende óxido de cromo y un material soporte de óxido inorgánico difícilmente reducible, por ejemplo sílice, alúmina, óxido de zirconio, óxido de to-

rio y compuestos de los mismos, donde al menos parte del cromo está presente en el catalizador activado térmicamente en un estado de valencia adecuado para polimerización. Preferiblemente, el catalizador Phillips contiene al menos
5 0,1% en peso de cromo (basado en el peso total de catalizador) en el estado de valencia deseado.

Es sabido que los catalizadores Phillips se pueden preparar depositando óxido de cromo (por ejemplo CrO_3) o un compuesto de cromo calcinable a óxido de cromo (por
10 ejemplo nitrato de cromo, sulfato crómico, cromato amónico, cromato de butilo terciario o carbonato de cromo) sobre un soporte, por ejemplo sílice, y activando por calentamiento a una temperatura elevada. El método de activación se efectúa frecuentemente por calentamiento del compuesto de cromo
15 soportado y secado, a una temperatura de aproximadamente $230-850^\circ\text{C}$ durante varias horas, en una atmósfera tal que a la terminación del calentamiento haya óxido de cromo, al menos parcialmente en estado hexavalente, presente en el catalizador. Ordinariamente se prefiere que el calentamiento
20 se efectúe en presencia de un gas que contenga oxígeno, tal como aire.

El contenido total de cromo en tales catalizadores está generalmente comprendido entre 0,2 y 30% en peso, preferiblemente 0,5 a 5,0%, pero puede estar fuera de ese amplio intervalo, si se desea.
25

Por "catalizador Phillips modificado con titanio" se quiere decir en toda la presente memoria descriptiva un catalizador Phillips en el que la activación se efectuó en presencia de un compuesto de titanio.

5 La modificación de catalizadores Phillips con titanio es bien conocida, y está descrita, por ejemplo, en las memorias descriptivas de las patentes británicas 1.334.662 y 1.326.157, y se puede hacer referencia a esas memorias descriptivas para hallar los métodos de incorpora-
10 ción del titanio en el catalizador.

Son ejemplos de compuestos de titanio que se pueden usar en la producción del catalizador Phillips modificado aquéllos representados por las siguientes fórmulas:

15 (a) $(R')_n Ti(OR')_m$; (b) $(RO)_m Ti(OR')_n$; (c) TiX_4 ;
(d) TiO_2 ; (e) compuestos de acetil-acetonato de titanio; y (f) titanatos de alcanolamina, donde m es 1, 2, 3 ó 4, n es 0, 1, 2 ó 3, y $m + n = 4$;

20 donde el grupo R se elige de entre alcoholo, arilo, cicloalcoholo y combinaciones de los mismos, por ejemplo aralcoholo y alcarilo, teniendo cada grupo 1 a 12 átomos de carbono; R' se elige del grupo que consta de R, ciclopentadienilo y alqueni-
25 nilo, por ejemplo etenilo, propenilo e isopropenilo, teniendo cada grupo 1 a 12 átomos de carbono; X es

halógeno, preferiblemente cloro; cuando hay más de un grupo R (o R') en el compuesto de titanio, los grupos pueden ser iguales o diferentes. Se prefieren los compuestos de titanio representados por la fórmula $(RO)_4Ti$, particularmente los compuestos de alcohol que tienen de 1 a 6 átomos de carbono en cada grupo alcohol, por ejemplo titanato de tetraetilo y titanato de tetrakisopropilo. El compuesto de acetil acetato de titanio puede ser, por ejemplo, diacetilacetato di-isopropilato de titanio, dicloro diacetil acetato de titanio, o los llamados "acetil acetato de titanio", "acetil acetato de titanilo". El titanato de alcanolamina puede ser, por ejemplo, titanato de trietanolamina.

La cantidad de compuesto de titanio que se puede usar en la producción del catalizador modificado usado en el procedimiento de la presente invención está comprendida adecuadamente entre 0,5 y 8,0%, basado en el peso del material de soporte, y preferiblemente entre 2,0 y 6,0%.

El compuesto de titanio se puede incorporar en el catalizador antes, durante o después de la adición del cromo. La adición de compuesto de titanio tiene lugar preferiblemente después de la adición del cromo.

El material monómero usado en el procedimiento de la presente invención puede consistir en etileno como único monómero, cuando se desea un homopolímero de etileno, o mezclas de etileno con otras 1-olefinas, por ejemplo pro-

pileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-penteno-1, 1,3-butadieno o isopreno, cuando se desea preparar copolímeros. Preferiblemente no se añade al etileno más de aproximadamente 25% en peso (basado en los monómeros totales) de esos comonómeros. Más preferiblemente, la invención se usa para la homopolimerización de etileno.

5

En el procedimiento de la presente invención, el catalizador Phillips modificado con titanio se pone en contacto, antes de la polimerización, con un primer hidrocarburo líquido diferente del segundo hidrocarburo líquido usado como diluyente. El primer hidrocarburo líquido se elige del grupo que consta de hidrocarburos parafínicos de cadena recta y ramificada, cicloparafínicos, olefínicamente insaturados, y aromáticos, que tengan al menos 5 átomos de carbono por molécula, siendo ejemplos de tales hidrocarburos el n-hexano, n-hexeno, n-octano, n-dodecano, isopentano, 2,2,4-trimetil-pentano, ciclohexano y benceno. Se prefieren los hidrocarburos n-hexano y ciclohexano.

10

15

20

La cantidad del primer hidrocarburo líquido empleada no es crítica. La cantidad está comprendida muy adecuadamente en el intervalo de 0,5 a 1000%, preferiblemente de 50 a 200%, basado en el peso del catalizador.

25

El primer hidrocarburo líquido ha de estar sustancialmente seco y exento de materiales capaces de desactivar al catalizador. La primera etapa de puesta en contac-

to se puede efectuar simplemente juntando el catalizador
activado y el primer hidrocarburo líquido, durante un pe-
riodo de tiempo comprendido entre 30 min y 24 horas, y a
una temperatura comprendida entre el punto de congelación
5 y el punto de ebullición del líquido, por ejemplo a presión
atmosférica. El catalizador está entonces listo para usar
en la polimerización. Cuando el primer hidrocarburo líqui-
do es capaz de polimerizarse en presencia del catalizador,
la primera etapa de puesta en contacto se efectúa preferi-
blemente bajo condiciones que no conduzcan a una polimeri-
10 zación sustancial.

El segundo hidrocarburo líquido empleado como di-
luyente en el procedimiento de la presente invención puede
ser cualquier hidrocarburo que sea químicamente inerte, y
15 no perjudicial para el catalizador bajo las condiciones de
polimerización, y en cualquier procedimiento dado ha de ser
químicamente diferente del primer hidrocarburo. Generalmen-
te, el diluyente se elige de entre parafinas que tienen
3-30 átomos de carbono por molécula. Entre los diluyentes
20 adecuados se incluyen, por ejemplo, el isopentano, n-penta-
no, e isobutano. Se prefiere el isobutano. El diluyente
está en general presente en cantidad suficiente para asegu-
rar que la concentración de monómero sea del orden de 2-10%
en peso, aunque si se desea se pueden emplear concentracio-
25 nes fuera de ese intervalo. Para más ejemplos de diluyentes

líquidos que se pueden emplear, y otros detalles de las condiciones del procedimiento en forma de partículas, se puede hacer referencia a las antes mencionadas memorias descriptivas nº 853.414, 886.784 y 899.156.

5 Si se desea, la polimerización se puede efectuar en presencia de hidrógeno gaseoso, para aumentar el índice de fluidez del polímero producido. En general, cuanto mayor sea la presión parcial de hidrógeno en la zona de polimerización, más bajo se hace el peso molecular del polímero producido.

10

Los métodos de recuperación de la poliolefina producida son bien conocidos en la técnica, y para mayor descripción de las técnicas de recuperación se puede hacer referencia a las memorias descriptivas de las patentes británicas antes mencionadas.

15

El procedimiento de la presente invención se puede usar para preparar polietileno que tiene amplia variedad de índices de fluidez, y una distribución amplia de pesos moleculares. Es particularmente útil para la producción de polietileno adecuado para moldeo por soplado.

20

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, donde los ejemplos 1-3 y 10 son a título de comparación. En los ejemplos, el índice de fluidez (IF) y el índice de fluidez bajo gran carga (IFGC) se determinaron según el método ASTM 1238, usando cargas de 2,16 kg y 21,6 kg,

25

respectivamente. Las unidades son gramos por 10 minutos. La proporción de índice de fluidez (PIF) es IFGC/IF. Kd es una indicación útil de la distribución de pesos moleculares, correspondiendo los valores altos de Kd a distribuciones amplias de pesos moleculares, y viceversa. Las propiedades del polietileno producido en los Ejemplos 1-14 se dan en la Tabla 1.

Ejemplos 1-14

10 El catalizador usado en los Ejemplos 1 a 14 fué una calidad microesferoidal de sílice que contenía 2% de óxido de cromo, vendida en el comercio bajo la marca registrada MS 969 por W.R. Grace y G. Davidson, Chemical Division, Baltimore, Maryland, EE.UU. El catalizador fué secado previamente por fluidización en una corriente de aire seco durante 10 horas a 160°C. El catalizador previamente secado fué impregnado con 5% de Ti, suspendiéndolo en isobutano y añadiendo la cantidad requerida de tetraisopropilato de titanio. Tras mezclar durante 4 horas, el isobutano fué expulsado a la atmósfera y las últimas trazas de isobutano se eliminaron del catalizador por calentamiento del recipiente de mezcla a 120°C mientras se pasaba una corriente de nitrógeno a través del lecho de catalizador. El catalizador seco se activó por fluidización en una corriente de aire seco durante 12 horas a 575°C ó 600°C, y se alma-

cenó bajo una ligera presión positiva de nitrógeno seco.

5 Se transfirieron 15 g de catalizador activado, bajo nitrógeno, a un matraz que contenía 50 ml de hidrocarburo secado y desgasificado, mantenido bajo nitrógeno seco a 25°C. Tras un tiempo de tratamiento de 2 a 24 horas a 25°C se tomó una muestra de 2 ml de suspensión sedimentada, y se usó para polimerizar etileno como sigue.

10 Se calentó a 106°C un autoclave de 2 litros, de acero inoxidable, agitado, y se purgó durante 5 minutos con nitrógeno seco, seguido por una purga de 20 minutos con etileno. El catalizador tratado (2 ml) fué introducido con una jeringa, y el reactor se cerró herméticamente, para mantener una ligera presión positiva de etileno (en experiencias de control se usó 0,1 g de catalizador seco). Se cargó 1
15 litro de isobutano, y se introdujo etileno para elevar y mantener una presión de 41,4 bar. Se dejó transcurrir la polimerización durante 60-75 minutos a una temperatura controlada del reactor de $106 \pm 2^\circ\text{C}$, tras el cual tiempo se quitó la presión del reactor, y el etileno e isobutano sin reaccionar se separaron por evaporación instantánea. El polímero
20 producido se trató con antioxidante (0,1% en peso de Ionol (2,6-di-terc-butyl-p-cresol) y 0,1% en peso de 3,3-tiodipropionato de laurilo) antes de hacer medidas del índice de fluidez.

25

Tabla 1. Tratamiento con hidrocarburo de un catalizador Phillips modificado con titanio

Ejemplo	Tratamiento con catalizador	Tiempo de tratamiento, h	Productividad g/g	IF	PIF	Kd
1	Ninguno (testigo)	-	3400	0,42	65	4,7
2	" "	-	3000	0,45	65	5,1
3	" "	-	3400	0,41	68	4,9
4	n-hexano	24	1000	0,77	65	6,7
5	Ciclohexano	24	800	1,11	63	6,9
6	"	6	900	1,60	56	7,2
7	"	2	1000	1,04	62	7,1
8	Benceno	2	700	1,26	64	8,5
9	"	4	1100	0,61	62	6,8
10	Ninguno (testigo)	-	2900	0,37	62	4,4
11	n-octano	2	1100	0,61	64	5,9
12	n-dodecano	2	900	0,55	66	6,3
13	isopentano	3	1200	1,14	57	5,7
14	2,2,4-trimetilpentano	3	2400	0,36	69	4,9

Nota: El catalizador de los Ejemplos 1-9 se activó a 575°C, y en los Ejemplos 10-14 a 600°C.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el día 8 de Marzo de 1974, bajo el Nº 10598/74, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para polimerizar etileno o una mezcla de etileno y una o más 1-olefinas diferentes, que comprende poner en contacto un catalizador Phillips modificado con titanio, según se ha definido en la memoria descriptiva, con un primer hidrocarburo líquido, y poner luego en contacto el material monómero con el catalizador, bajo condiciones de procedimiento en forma de partículas, en presencia de un segundo hidrocarburo líquido diferente como diluyente.

25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el compuesto de titanio usado en la modificación con titanio del catalizador Phillips se elige de entre aquellos representados por las fórmulas: (a) $(R')_nTi(OR')_m$, (b) $(RO)_mTi(OR')_n$, (c) TiX_4 , (d) TiO_2 , (e) compuestos de

acetil-acetonato de titanio, y (f) titanatos de alcanolamina, donde m es 1, 2, 3 ó 4, n es 0, 1, 2 ó 3, $m + n = 4$, el (los) grupo(s) R se elige(n) de entre alcoholo, arilo, cicloalcoholo y combinaciones de ellos, teniendo cada grupo
5 1 a 12 átomos de carbono, R' se elige del grupo que consta de R, ciclopentadienilo y alqueno, teniendo cada grupo 1-12 átomos de carbono, y X es halógeno, y donde cuando hay más de un grupo R (o R') presente en el compuesto de titanio los grupos son iguales o diferentes.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el compuesto de titanio usado en la modificación con titanio del catalizador Phillips tiene la fórmula $(RO)_4Ti$.

15 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, donde el compuesto de titanio es titanato de tetraisopropilo.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 4ª, donde la cantidad de compuesto de titanio empleada está comprendida entre 2,0 y 6,0%, basado en el peso del material de soporte del catalizador.

20 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde, durante la preparación del catalizador Phillips modificado con titanio, el compuesto de titanio se incorpora después de haber añadido el cromo.

25 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el etileno es el único mo-

número.

5 8^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el primer hidrocarburo líquido se elige del grupo que consta de hidrocarburos parafínicos de cadena recta y ramificada, cicloparafínicos, olefinicamente insaturados y aromáticos, que tienen al menos 5 átomos de carbono por molécula.

10 9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, donde el primer hidrocarburo líquido es n-hexano o ciclohexano.

10^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el segundo hidrocarburo líquido diluyente es isopentano, n-pentano o isobutano.

15 11^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la polimerización se efectúa en presencia de hidrógeno gaseoso.

12^a.- Un procedimiento para polimerizar etileno o una mezcla de etileno y una o más 1-olefinas diferentes.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

26 MAR. 1975

P.A.

Alberio de Elizaburu

Por Poder,

