

A 64.089-Case 12.191
J R H (A M S)



17 DIC

REHECHA I

17 DIC 1962

278494

278494

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 20 de junio de 1.962, con el Núm. 278.494

en

ESPAÑA

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América,

por:

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION PARA LA INTRODUCCION DE UNA RESINA
NORMALMENTE SOLIDA"

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros elevados, que por lo general son materiales normalmente sólidos, a partir de materiales de carga que comprenden esencialmente mono-olefinas normalmente gaseosas, en presencia de catalizadores nuevos que comprenden esencialmente óxido de un metal del grupo 5a de la tabla periódica y ciertos compuestos de aluminio, sobre un soporte.

Un objeto de esta invención, es proporcionar nuevas combinacio-

278494

170



nes de catalizadores para la conversión de mono-olefinas normalmen
te gaseosas, en polímero de peso molecular elevado, especialmente
en polímero normalmente sólidos. Otro, objeto es proporcionar un pro
cedimiento a baja presión y a baja temperatura para la conversión
5 de gases que contienen etileno, en materiales resinosos de alto pe
so molecular, caracterizados por una densidad y cristalinidad gran
des. Todavía otro objeto es proporcionar un procedimiento catalíti
co nuevo para la conversión de gases que contienen propileno, en
polímeros normalmente sólidos, especialmente en modificaciones rela
10 tivamente cristalinas de poli-propileno sólidos. Todavía otro obje
to es proporcionar procedimientos para la copolimerización de mez
clas que contienen etileno y/o propileno, con diversos comónómeros,
para producir productos resinosos. Un objeto adicional es proporci
onar nuevos catalizadores de polimerización para efectuar los objetos
15 anteriores y otros que se harán evidentes de la siguiente descrip
ción de esta invención.

Brevemente, el procedimiento inventivo comprende la conver
sión de una mono-olefina normalmente gaseosa, en polímeros normalmen
te sólidos y de peso molecular elevado, por contacto con un catali
20 zador que comprende óxido del grupo 6a de la tabla periódica, sobre
un soporte, y, como cocatalizador, un compuesto de aluminio y boro
o de zinc, de acuerdo con la fórmula general XR_3 , en la cual X está
seleccionado de aluminio, boro y zinc, y R está seleccionado del gru
po que consiste en hidrógeno y radicales hidrocarburo monovalentes.
25 El procedimiento de polimerización o copolimerización puede ser efec
tuado a temperaturas adecuadas dentro del margen de unos 50 a unos
230°C, y a presiones que abarcan desde la atmosférica hasta cual
quier presión máxima conveniente, por ejemplo, de 1050, 2100 kilos/
cm² manométricos, o incluso presiones más elevadas, y adecuadamente
30 a presiones entre aproximadamente 14 y 350 kilos/cm² manométricos,

278494

17



o de aproximadamente 35 hasta 70 kilos/ cm².

La proporción de catalizador de óxido de metal del grupo 6a (incluyendo el soporte del catalizador), con respecto al material de carga de olefina, puede variar desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 20% en peso, no siendo, por lo general, una característica crítica del procedimiento. La proporción de compuesto XR₃ tomando como base del material de carga olefínico, puede variar dentro del margen de aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 10% en peso, siendo la proporción precisa seleccionada para el uso, dependiente de la velocidad de polimerización deseada, la cual aumenta al aumentar la concentración de XR₃ en la mezcla de reacción, la concentración de contaminantes en el material de alimentación olefínico que tiende a reaccionar con, o destruir, el XR₃, el material de carga olefínico particular, la temperatura y otras variables de la reacción.

Es conveniente suministrar a la zona de reacción un medio líquido que sirve como medio de transporte para los productos sólidos y como disolvente para el material de alimentación olefínico y para el co-catalizador XR₃. Los medios líquidos de reacción adecuados para la polimerización incluyen diversos hidrocarburos, por ejemplo, parafinas líquidas, tales como n-heptano u octanos, o hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno o xilenos. La polimerización puede ser efectuada en ausencia de un medio líquido de reacción o disolvente, pudiendo ser tratado de tiempo en tiempo el catalizador sólido que contiene los polímeros sólidos acumulados, dentro o fuera de la zona de conversión para eliminar de éste los polímeros y, si es necesario, reactivar o regenerar el catalizador para su uso posterior.

En lo que sigue se describirá la invención con mayor detalle y se ilustrará con ejemplos de trabajo.

278494 1701



El material de carga para el presente procedimiento de poli-
merización, comprende esencialmente un hidrocarburo mono-olefínico
normalmente gaseoso, mezclas de estos hidrocarburos y mezclas que
comprenden dichos hidrocarburos y co-monómeros. Las mono-olefinas
5 normalmente gaseosas comprende etileno, propileno y los butilenos,
Los co-monómeros comprenden materiales polimerizables tales como t-
butiletileno, hidrocarburos diolefinicos conjugados, tales como buta
dieno, isopreno y semejantes; estireno, ar-alcohol estirenos; diver-
sos compuestos vinílicos tales como tetrafluoroetileno, cloruro de
10 perfluoro vinilo y semejantes. Cuando se emplean co-monómeros con
el material de carga principal, su proporción puede abarcar entre
aproximadamente 1 y aproximadamente 25% en peso, basada en el peso
del material de carga olefínico principal, tal como etileno.

Los ingredientes del catalizador de óxido empleados en la pre-
15 sente invención, son derivados de metales del grupo 6a (miembros de
la serie de transmisión) de la table periódica, a saber, Cr, Mo, W
y U. Los óxidos del grupo 6a se extienden sobre soportes adecuados
y, son, preferiblemente, por lo menos parcialmente prerreducidos a
óxidos metálicos sub-hexavalentes antes de su uso y, preferiblemente,
20 antes de su contacto con el co-catalizador XR_3 . También pueden em-
plearse en el presente procedimiento, óxidos mixtos o compuestos com-
plejos de oxígeno de los metales del grupo 6a. Así, además del óxi-
do del metal del grupo 6a, los catalizadores pueden comprender óxi-
dos de cobre, estaño, zinc, níquel, cobalto, titanio, circonio, etc.
25 Se pueden preparar fácilmente catalizadores de óxidos metálicos mix-
tos, calcinando las sales del metal deseado de oxiácidos, de metales
del grupo 6a, en los que el metal del grupo 6a aparece en el anión,
por ejemplo, sales de ácido molíbdico y semejantes.

El óxido del metal del grupo 6a puede ser extendido sobre sopor-
30 tes adecuados (que tienen áreas superficiales de, por ejemplo, entre



17 DI

278494

1 y aproximadamente 1.500 m² por gramo), como por ejemplo carbón
activado; óxidos metálicos difícilmente reducibles, tales como alú-
mina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de circonio, síli-
ce o sus mezclas, por ejemplo alúminosilicatos sintéticos, arcillas
5 y semejantes. En algunos casos, puede ser conveniente emplear un
soporte de área superficial relativamente baja, de los cuales se co-
nocen varios en la técnica, incluyendo alúmina tubular, diversos si-
licatos fundidos, carburo de silicio, tierra de diatomeas; diversos
metales, preferiblemente tratados para producir un recubrimiento su-
perficial relativamente delgado del óxido metálico correspondiente
10 sobre éste, tal como hierro o acero que contiene un ligero recubri-
miento de óxido de hierro o aluminio que lleva un recubrimiento su-
perficial de óxido de aluminio, por ejemplo, un aluminio anodizado.
También se pueden emplear soportes o portadores relativamente no po-
rosos y de área superficial relativamente grande, para el óxido del
15 metal del grupo 6a, tales como caolín, óxido de circonio, pigmentos
de óxido de hierro, negro de humo o semejantes.

El soporte del catalizador puede comprender o consistir esene-
cialmente en fluoruros metálicos adecuados, particularmente los fluc-
20 ruros de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, de Al, Ga,
e In. Se prefieren fluoruros que fundan a temperatura elevada, y que
sean como máximo sólo ligeramente solubles en agua. Un tipo de sopor-
te para el catalizador particularmente conveniente comprende o con-
siste esencialmente en AlF_3 . El óxido del metal del grupo 6a puede
25 ser coprecipitado con, o impregnado con, una solución gelatinosa de
 AlF_3 hidratado, pudiéndose entonces calcinar el catalizador compues-
to antes de su uso. La proporción relativa de soporte a óxido metá-
lico catalítico no es crítica y puede variar en un amplio margen de
tal manera que cada componente esté presente en cantidades de por
30 lo menos aproximadamente 1% en peso. Las relaciones usuales de óxi-

278494

170



do metálico: soporte, están en el margen de aproximadamente 1:20 a 1:1, o de aproximadamente 1:10. Se pueden emplear catalizadores de óxidos metálicos compuestos de un material de soporte que contiene aproximadamente 1 a 80%, preferiblemente de aproximadamente 5 a 35% o de aproximadamente 10%, de óxido de molibdeno u otro óxido metálico del grupo 6a soportado sobre éste.

El óxido metálico del grupo 6a puede ser incorporado al soporte del catalizador de cualquier manera conocida, por ejemplo, por medio de técnicas de impregnación, coprecipitación, coagulación y/o absorción, las cuales son bien conocidas en la técnica de los catalizadores. Puede ser conveniente confinar el óxido metálico del grupo 6a casi completamente a una película superficial sobre el soporte, más bien que conseguir la impregnación profunda del soporte con el catalizador de óxido del grupo 6a, a fin de reducir al mínimo la desintegración mecánica del catalizador por el polímero sólido.

Con el fin de aumentar al máximo la actividad del catalizador y de deducir los requerimientos de los cocatalizadores XR_3 , es preferiblemente efectuar una reducción parcial del catalizador que comprende óxidos de metales hexavalentes del grupo 6a, antes de ser utilizado en el procedimiento de polimerización. La reducción parcial y el tratamiento acondicionador de los catalizadores de óxidos metálicos sólidos, se efectúa, preferiblemente con hidrógeno aunque se pueden emplear otros agentes reductores tales como monóxido de carbono, mezclas de hidrógeno y monóxido, de carbono (gas de agua, gas de síntesis, etc.), dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, hidrocarburos deshidrogenables, etc. Se puede emplear hidrógeno como agente reductor a temperaturas entre unos 350°C y unos 850°C, aunque más frecuentemente se emplea a temperaturas dentro del margen de 450°C a 650°C. La presión parcial de hidrógeno en la operación de



278494

17 DIC

reducción o de acondicionamiento, puede variar desde presiones inferiores a la atmosférica, por ejemplo incluso 0'0007 kilos (absoluta), hasta presiones relativamente elevadas de hasta 2'1 kilos/cm² manométricos, o incluso más, La operación de reducción más simple, puede ser efectuada con hidrógeno a la presión atmosférica aproximadamente.

Se pueden usar gases reductores tales como monóxido de carbono y dióxido de azufre, en las mismas condiciones sustancialmente que el hidrógeno. Por lo general, los hidrocarburos deshidrogenables se emplean a temperaturas de por lo menos unos 450°C y no superiores a 850°C. Los ejemplos de hidrocarburos deshidrogenables son acetileno, metano y otros hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos, hidrocarburos saturados normalmente líquidos, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos y semejantes, polimetileno normalmente sólidos, polietileno o ceras de parafina y semejantes.

La proporción de catalizador de óxido metálico del grupo 6a (incluyendo el soporte), tomando como base el peso del material de carga monocolefínico, puede abarcar desde aproximadamente 0,01% en peso hasta 20% en peso o incluso más. En una operación de polimerización realizada con un lecho de catalizador fijo, la concentración de catalizador relativa a la olefina, puede ser mucho más alta. La eficacia de los catalizadores soportados de óxidos metálicos del grupo 6a es extremadamente alta en presencia de co-catalizadores XR₃, de tal manera que dichos catalizadores de óxidos metálicos se pueden emplear en proporciones muy pequeñas, basadas en el peso de material de carga, por ejemplo, entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 10% en peso, mientras mantienen su elevada eficacia de conversión.

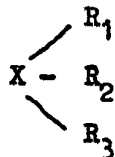
Los compuestos XR₃ que pueden ser utilizados en la práctica

278494

1701



de esta invención, incluyen compuestos de acuerdo con la fórmula general:



5

en la cual X es aluminio, boro o zinc, y R_1 , R_2 y R_3 pueden ser radicales monovalentes iguales o diferentes, seleccionados de la clase que consiste en hidrógeno y radicales monovalentes de hidrocarburos. Ejemplos de grupos R adecuados, incluyen un radical arilo, radical hidrocarburo alifático o derivado, tal como radicales alcoholo, cicloalcoholo-alcoholo, cicloalqueno-alcoholo, aril-alcoholo, cicloalcoholo, alcohol-cicloalcoholo, aril-cicloalcoholo, cicloalcoholo alqueno, alcohol-arilo o cicloalcohol-arilo.

Ejemplos específicos de grupos R para sustitución en la fórmula anterior, incluyen grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, n-amilo, isoamilo, hexilo, n-octilo, n-dodecilo y semejantes; 2-butenilo, 2-metil-2-butenilo y semejantes; ciclopentil-metilo, ciclohexil-etilo, ciclopentil-etilo, metilciclopentil, 4-ciclohexeniletíl y semejantes; 2-feniletilo, 2-fenilpropilo, alfa-naftiletilo, metil-naftiletilo, y semejantes; ciclopentilo, ciclohexilo, 2,2,1-bicicloheptilo y semejantes; metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, etilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, etilciclohexilo, isopropilciclohexilo, 5-ciclopentadienilo, y semejantes; fenilciclopentilo, fenilciclohexilo, los derivados naftilo correspondientes de grupos cicloalcoholo y semejantes; fenilo, toliilo, xililo, etilfenilo, xenilo, naftilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo, etilnaftilo, ciclohexilfenilo, y otros compuestos XR_3 del tipo expuesto y su gerido en la patente alemana 878.560.

La proporción de co-catalizador XR_3 , basada en el peso de material de carga olefínico, puede abarcar desde aproximadamente 0,001

278494



hasta 20% en peso o incluso más, aunque generalmente, se emplea en proporciones entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 10% en peso, por ejemplo usualmente de aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 5% en peso.

5 El material de carga olefínico puede ser polimerizado en fase gaseosa, pero es muy conveniente efectuar la polimerización en presencia de un medio de reacción líquido sustancialmente inerte, que funciona como disolvente parcial para el monómero, el cual puede funcionar como disolvente para el co-catalizador KR_3 y que funciona también como medio de transporte líquido para retirar productos de polimerización normalmente sólidos, en forma de una dispersión en dicho medio desde el reactor de polimerización, lo que permite operaciones de polimerización eficaces y continuas.

15 Son medios de reacción líquidos particularmente adecuados, diversas clases de hidrocarburos o sus mezclas que sean líquidas y sustancialmente inertes en las condiciones de polimerización del presente procedimiento. En el presente procedimiento se pueden emplear ciertas clases de hidrocarburos alifáticos, como medio de reacción hidrocarbonado líquido. Así, se pueden emplear diversos hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos) que son líquidos en las condiciones de reacción de la polimerización y que sustancialmente no experimentan cracking en las condiciones de reacción. Se pueden emplear alcanos o cicloalcanos puros, o mezclas comercialmente disponibles, exentos de venenos para el catalizador. Por ejemplo, se pueden emplear naftas de obtención directa, o querosenos que contienen alcanos y cicloalcanos. Específicamente se pueden emplear alcanos líquidos o licuados, tales como propano, butanos, n-pentano, n-hexano, 2,3-dimetilbutano, n-octano, iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), n-decano, n-docecano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclohexano, decalina, metildecalinas, dimetildecalinas y semejantes.

278494

1701



También pueden emplearse miembros de la serie de hidrocarburos aromáticos, en particular los hidrocarburos aromáticos mononucleares, a saber, benceno, tolueno, xilenos, mesitileno y mezclas de xileno-p-cimeno. También puede emplearse tetrahidronaftaleno, Además se pueden emplear hidrocarburos aromáticos tales como etilbenceno, isopropilbenceno, sec-butilbenceno, t-butilbenceno, etil-tolueno, etilxilenos, hemimetileno, pseudocumeno, prehniteno, isodureno, dietilbencenos, isocamlibenceno y semejantes. Se pueden obtener fracciones de hidrocarburos aromáticos adecuadas, por medio de la extracción selectiva de naftas aromáticas, a partir de operaciones de hidroformado como destilados o colas, a partir de fracciones de materiales de ciclo de operaciones de cracking, etc.

También se pueden emplear ciertos alcohol naftaleno que son líquidos en las condiciones de reacción de la polimerización, por ejemplo, 1-metilnaftaleno, 2-isopropilnaftaleno, 1-n-amilnaftaleno y semejantes, o fracciones producidas industrialmente que contienen estos hidrocarburos.

También se puede emplear un medio de reacción de hidrocarburo líquido que comprende olefinas líquidas, por ejemplo n-hexenos, ciclohexeno, octenos, hexadecenos y semejantes.

Antes de utilizar en la presente invención el medio de reacción de hidrocarburo líquido, debe liberarse de venenos por tratamiento ácido, por ejemplo, con ácido p-toluenosulfónico anhidro, ácido sulfúrico o por tratamientos equivalentes, por ejemplo, con halogenuros de aluminio, u otros catalizadores de Friedel-Crafts, anhídrido maleico, calcio, hidruro cálcico, sodio u otros metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos, hidruro de aluminio y litio, hidrógeno y catalizadores de hidrogenación (hidrorrefinación), por filtración a través de una columna de granos de cobre o un metal

278494

170



del grupo 8, etc., o por combinación de estos tratamientos.

El control de la temperatura durante el curso del procedimiento de polimerización se puede efectuar fácilmente, debido a la presencia en la zona de reacción de una gran masa de líquido que
5 tiene una capacidad calorífica relativamente alta. El medio de reacción de hidrocarburo líquido puede ser enfriado por intercambio de calor dentro o fuera de la zona de reacción.

Es conveniente disminuir o evitar la introducción de agua, oxígeno, dióxido de carbono, acetileno o compuestos de azufre en contacto con el catalizador o co-catalizador. Para purificar de estos materiales los materiales de carga olefinicos, antes de su introducción en el reactor de polimerización, se pueden emplear cualesquiera medios conocidos.
10

El tiempo de contacto o velocidad espacial empleada en el procedimiento de polimerización, será seleccionado con referencia a las
15 otras variables del procedimiento, catalizadores, tipo específico de producto deseado, y extensión de conversión de olefina deseada en cualquier experimento o paso dado sobre el catalizador. En general, esta variable es fácilmente ajustable para obtener los resultados que se desean. En las operaciones en las cuales el material de carga olefinico se hace circular continuamente para que entre en contacto y pierda contacto con el catalizador sólido, las velocidades espaciales horarias adecuadas del líquido están, por lo general, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 volúmenes, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 5 o aproximadamente 2 volúmenes de
25 solución de olefina en un medio de reacción líquido. La cantidad de olefina en estas soluciones puede estar en el margen de aproximadamente 2 a 50% en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15% en peso, o, por ejemplo, de aproximadamente 5
30 hasta aproximadamente 10% en peso.

278494

170



Los siguientes ejemplos específicos se introducen como ilustraciones de esta invención, no debiendo ser interpretadas como una indebida limitación de la misma. El etileno empleado en las reacciones de polimerización fué un producto comercial que contenía oxígeno en el margen de aproximadamente 15 a 50 p.p.m. El benceno empleado en algunos de los ejemplos fué un producto comercial de calidad analítica, exento de tiofeno, secado antes de su uso por contacto con hidruro sódico. El promotor trimetil aluminio se preparó por reacción de aluminio con ioduro de metilo (J.A.C.S. 68, 2204 (1946) y se fraccionó a vacío para una relación de reflujo de 100/1, antes de usarlo (intervalo de ebullición 65-7°C, bajo 84 mm de Hg). El trietil aluminio se preparó por reacción de dietil mercurio con aluminio.

Antes de usar los catalizadores del grupo 6a en la polimerización, se calcinaron a temperaturas dentro del margen de unos 430 a 570°C, a la presión atmosférica, durante períodos sustanciales dentro del margen de aproximadamente 12 hasta aproximadamente 20 horas.

Ejemplo 1

El autoclave de acero de 300 cc de capacidad se cargó con 19 gramos de catalizador de alúmina activada, al 8,5% en peso de MoO_3 , 105 g de benceno y 3,4 g de trietilaluminio, el cual se cargó bajo la superficie del benceno. En el autoclave se cargó un total de 77 g de etileno. El contenido del autoclave se agitó y se calentó durante 1 hora, desde la temperatura ambiente hasta 121°C durante 3 horas. La presión inicial a la temperatura ambiente fué de 42 kilos/cm², y la presión máxima fué de 70 kilos/cm². Se analizaron los productos de reacción, encontrándose que se habían convertido 67 g de etileno en un polímero de peso molecular extremadamente alto, el cual era esencialmente insoluble en xilenos hirviendo. Se encontró que este polímero tenía una densidad de 0,9629 (24/4°C), una viscosidad en



278494

170

fusión a 145°C de $7,6 \times 10^7$ poises, y que era un material flexible y tenaz. Se encontró además, que nada del etileno había sido convertido en productos normalmente gaseosos o normalmente líquidos.

Utilizando el catalizador de óxido de molibdeno sin un soporte, se obtuvo una polimerización notablemente inferior, como se observará de los datos siguientes. El autoclave se cargó con 13 g de MoO_3 calcinado, 93 g de n-heptano, 0,65 g de trimetil aluminio y 32 g de etileno. El contenido del reactor se agitó y se llevó desde la temperatura ambiente hasta 240°C a lo largo de un periodo de 3 horas, y, a continuación, se mantuvo a 240°C durante 2 horas. La presión inicial fué de 21 kilos/cm², y se elevó hasta un máximo de 77 kilos/cm². Se trabajaron los productos, encontrándose que se habían formado 16 g de polímero líquidos, pero solamente 0,4 g de (1,25% en peso basado en el etileno cargado) de un polímero normalmente sólido.

Sustituyendo el n-heptano por disolvente de xilenos, y siendo similares las otras condiciones de reacción, se obtuvo un rendimiento de polímero sólido muy similar (0,5 g).

Utilizando como catalizador trietil aluminio sólo, el etileno no se convirtió en un polímero sólido, según se hará evidente de los datos siguientes. El reactor se cargó con 105 g de benceno, en los que se habían disuelto 2,6 g de trietil aluminio. Seguidamente se introdujeron en el reactor 50 g de etileno, y 171°C. La presión inicial fué de 42 kilos/cm², y el máximo fué de 140 kilos/cm². El periodo de reacción fué de 4 horas. Se analizó el contenido del reactor, encontrándose que se habían producido 4 g de productos líquidos, pero que no se habían producido productos de polimerización gaseosos o sólidos. En condiciones de operación similares, se encontró que el etileno no había sido convertido, de igual manera, en productos sólidos de polimerización por tratamiento en presencia de trimetil aluminio.



17 DIC

Ejemplo 2 278494

El autoclave se cargó con 20 g de catalizador de alúmina activada de 20% en peso de Cr_2O_3 - 105 g de benceno y 3,2 g de trietil aluminio. Seguidamente, se puso en presión el reactor con 72 g de etileno, y se calentó el contenido, con agitación, desde la temperatura ambiente hasta 121°C durante 3 horas. La presión inicial fué de 42 kilos/cm², y el máximo fué de 70 kilos/cm². Se trabajaron los productos de reacción, encontrándose que se habían producido 61 g de un polietileno de peso molecular extremadamente alto, sólido y tenaz, que era esencialmente insoluble en xilenos hirviendo. Se encontró que este polietileno tenía una densidad (24/4°C) de 0,9634, - una viscosidad en fusión a 145°C de $4,2 \times 10^6$ poises, y que era un material flexible y tenaz. No se había convertido nada de etileno en productos gaseosos o líquidos.

En la polimerización de etileno con catalizador de Cr_2O_3 sin soporte, se obtuvieron resultados relativamente inferiores, según se verá por los siguientes datos. El autoclave se cargó con 10 g de Cr_2O_3 C. P. calcinado, 81 g de n-heptano, 0,63 g de trimetil aluminio y 34 g de etileno. Se calentó el contenido del reactor, con agitación, hasta 104°C, durante un período de reacción de 3 horas. La presión inicial fué de 28 kilos/cm², y el máximo fué de 70 kilos/cm². El etileno fué convertido en 12 g de polímero sólido.

Ejemplo 3

Este ejemplo se refiere a la polimerización de propileno en un polímero sólido de peso molecular extremadamente alto. El reactor fué una bomba de acero de 300 cc de capacidad, provista de medios de balanceo. Se cargó con 44 g de catalizador de molibdato de cobalto-alúmina, de malla 20-35. La composición del catalizador era 3% en peso de CoO , 9% en peso de MoO_3 , y el resto de alúmina ac-



278494

5 tivada, antes del tratamiento reductor. El catalizador se calcinó
a 455°C, bajo una presión de 1 mm de mercurio, durante 1,5 horas,
y, a continuación, se redujo en el reactor, en una corriente de hidró-
geno, a 455°C, 42 kilos/cm², durante una hora. Seguidamente, se car-
gó el reactor con 87 g de benceno, 3 g de trietil aluminio y 77 g
de propileno. El contenido del reactor fué agitado y calentado has-
ta 104°C durante 24 horas, siendo la presión máxima de 30,8 kilos/
cm². La reacción proporcionó 10 g de polímero de propileno líquidos,
10 y 15 g de polímero de propileno sólido que tenía una viscosidad espe-
cífica $\times 10^5$ de 16.400.

Ejemplo 4

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, reemplazando el tri-
etil aluminio por su equivalente molar de trifenil aluminio. El pro-
ducto de polietileno se trabajó como en el Ejemplo 1.

20 Los polímeros de esta invención de peso molecular elevado y den-
sidad extramadamente alta tienen grandes resistencia a la tracción
y al impacto, y una capacidad mínima para absorber olores, aromas y
diversos disolventes. Abren un nuevo campo de uso para los polieti-
lenos, polipropilenos, etc., en muchas aplicaciones atractivas, tales
como en bombonas u otros medios de envase, tubos de plástico, etc.

25 Los polímeros producidos por el procedimiento de esta inven-
ción, pueden ser sometidos a un tratamiento posterior tal como sea
conveniente para ajustarlos a usos particulares, o para comunicarles
propiedades deseadas. Así, los polímeros pueden ser sometidos a extru-
sión, amasados mecánicamente, convertidos en una película, o colados,
o convertidos en esponjas o látex. Se pueden incorporar a los polie-
tilenos y/o a los alcoholatos o "grasas" de subproducto, antioxidan-
tes, estabilizadores, cargas, extendedores, plastificantes, pigmen-
tos, insecticidas, fungicidas, etc. Los polietilenos pueden ser em-
30

278494 17 DIC 1967



pleados como materiales de recubrimiento, barreras contra gas, aglutinantes, etc., hasta incluso una extensión más amplia que los polietilenos preparados por los procedimientos anteriores.

5 Los polímeros producidos por el procedimiento de la presente invención, especialmente los polímeros que tienen viscosidades específicas altas, pueden ser mezclados con los polietilenos de peso molecular más bajo, para comunicar a éstos rigidez o flexibilidad, u otras propiedades convenientes. Los productos resinosos sólidos producidos por el procedimiento de la presente invención, pueden ser mezclados de igual manera, en cualquier proporción deseada, con aceites 10 hidrocarbonados, ceras, tales como ceras de parafina o petrolatum, con ceras de éster, con polibutilenos de alto peso molecular, y con otros materiales orgánicos. Pequeñas proporciones, de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1%, de los diversos polímeros producidos por el procedimiento de la presente invención, pueden ser disueltos o dispersados en aceites lubricantes hidrocarbonados para aumentar el índice de viscosidad y para disminuir el consumo de aceite cuando los aceites compuestos se emplean en motores. Los productos de polimerización que tienen pesos moleculares de 50.000 o más, proporcionados 15 por la presente invención, pueden ser empleados en pequeñas proporciones para aumentar sustancialmente la viscosidad de aceites hidrocarbonados líquidos y fluyentes, y como agentes de gelación para tales aceites.

25 Los polímeros producidos por el presente procedimiento pueden ser sometidos a tratamientos químicos modificadores, tales como halogenación, halogenación seguida por deshalogenación, sulfohalogenación por tratamiento con cloruro de sulfurilo o mezclas de cloro y dióxido de azufre, sulfonación, y otras reacciones a las que pueden someterse los hidrocarburos. Los polímeros de esta invención pueden 30 ser también irradiados por rayos X de gran energía (desde aproximada-

278494

17 DIO



mente 0,5 hasta 2,5 m. e. v. o más), o por materiales radiactivos, para efectuar entrecruzamiento de enlaces, aumentar la temperatura de reblandecimiento, etc.

5

NOTA

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

10 1º.- Procedimiento de polimerización para la producción de una resina normalmente sólida, caracterizado por las operaciones de poner en contacto (1) una solución que comprende un medio de reacción hidrocarbonado sustancialmente inerte y un material de carga que
15 comprende un hidrocarburo mono-olefínico que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, inclusive, por molécula y un co-catalizador en dicha solución que tiene la fórmula XR_3 , en la cual X es aluminio, boro o cinc y R es un radical hidrocarburo monovalente, con (2) un catalizador hetero-
20 genero que comprende una proporción menor de óxido de metal del grupo 6a extendido sobre una proporción mayor de un material de soporte sólido e inerte; efectuar dicho contacto en condiciones de polimerización que incluyen una temperatura adecuada en el margen de unos 50º C hasta unos 230º C, y a presión superior a la atmosférica; re-
25 cuperar una resina normalmente sólida así producida.

2º.- El procedimiento del punto 1, en el cual dicho catalizador óxido es parcialmente pre-reducido antes de su uso.

3º.- El procedimiento del punto 1, en el cual dicho óxido es un óxido de cromo.

30 4º.- El procedimiento del punto 1, en el cual dicho óxido es



17 DIC

278494

un óxido de molibdeno.

5º.- El procedimiento del punto 1, en el cual dicho óxido es un óxido de tungsteno.

5 6º.- Un procedimiento para la polimerización de un material de carga que comprende esencialmente por lo menos un hidrocarburo mono-olefínico que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, inclusive, por molé-
cula para producir una resina de alto peso molecular, cuyo procedi-
miento comprende poner en contacto dicho material de carga con un ca-
talizador que comprende una proporción menor de un óxido de un metal
10 del grupo 6a extendido sobre una proporción mayor de un material de soporte sólido e inerte y con un co-catalizador que es un trihidro-
carburo de aluminio, estando presente cada componente del cataliza-
dor en una proporción de operación de, por lo menos, 0,001% en peso
aproximadamente, basado en el peso de dicho hidrocarburo mono-olefíni-
co, efectuar dicho contacto bajo presión superior a la atmosférica y
15 a una temperatura adecuada de polimerización entre unos 50º C y unos 230º C, y recuperar dicha resina así producida.

7º.- El procedimiento del punto 6, en el cual dicho hidrocarburo mono-olefínico es etileno.

20 8º.- El procedimiento del punto 6, en el cual dicho hidrocarburo mono-olefínico es propileno.

9º.- El procedimiento del punto 6, en el cual dicho material de carga comprende una mezcla de por lo menos dos hidrocarburos mono-olefínicos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, inclusive, por molé-
25 cula.

10º.- El procedimiento del punto 1, en el cual dicho catalizador se calcina antes de su uso.

11º.- El procedimiento del punto 1, en el cual dicho óxido es un óxido de molibdeno y dicho hidrocarburo mono-olefínico es etile-
30 no.



117 D

278494

12º.- El procedimiento del punto 1, en el cual dicho hidrocarburo mono-olefínico es propileno.

13º.- El procedimiento del punto 1, en el cual dicho material de carga mono-olefínico es una mezcla de hidrocarburos mono-olefínicos.

5

14º.- Procedimiento de polimerización para la producción de una resina normalmente sólida.

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

10

La presente Memoria consta de diecinueve hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

MADRID,

17 DIC. 1962

P. A.

Alberto de Elzaburu
[Handwritten signature]