

27 AGO. 1963

F.- 24.638

A 69.380
Case 12.232 MB (ALIS)



287879

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 10 de Mayo de 1963, con el número 287.879

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO QUE COMPRENDE LA POLIMERIZACION DEL ETILENO Y SU CONVERSION EN UN POLIMERO NORMALMENTE SOLIDO"

Esta invención se refiere a la polimerización catalítica de olefinas para formar polímeros termoplásticos sólidos. En un aspecto, se refiere a un catalizador mejorado para ser utilizado en tal procedimiento.

5 Antes de la presente invención, se sabía sintetizar polímeros termoplásticos normalmente sólidos mediante polimerización de etileno y/u otras 1-olefinas, en presencia de un catalizador que comprendía como sus únicos y esenciales ingredientes catalíticos eficaces, óxido de
10 cromo y, por lo menos, un miembro del grupo que consistía



en sílice, alúmina, óxido de circonio y óxido de torio, siendo hexavalente por lo menos parte del cromo del catalizador, en el contacto inicial con el hidrocarburo. La polimerización catalítica se realiza generalmente, a una temperatura comprendida en el margen de 38 a 260°C y, más frecuentemente, dentro del margen de 65 a 190°C. Los filamentos y películas. Los detalles de este procedimiento se describen en la patente de los Estados Unidos 2.825.721 (1958).

Hemos descubierto que se puede mejorar un catalizador y un procedimiento del tipo a que se ha hecho referencia en lo que antecede, mediante la adición de un compuesto que tiene la fórmula ZnR_2 , en la cual R es un radical seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alcohol, cicloalcohol y arilo, incluyendo combinaciones de éstos, tales como alcoholarilo, aralcohol, alcoholcicloalcohol, etc., y que tiene hasta 20 átomos de carbono, siendo por lo menos un R un radical hidrocarburo.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un procedimiento que comprende polimerizar etileno hasta obtener un polímero normalmente sólido, en un medio hidrocarbonado en presencia de un catalizador que comprende óxido de cromo y, por lo menos, un óxido seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de circonio y óxido de torio, y un compuesto representado por la fórmula ZnR_2 , en la cual R es un radical seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alcohol, cicloalcohol y arilo, o combinaciones de estos que tienen hasta 20 átomos de carbono, siendo por lo menos un R un radical hidrocarburo.



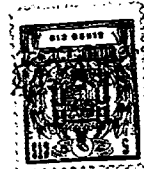
21

Se ha encontrado, además, que la cantidad del compuesto de cinc añadido debe ser cuidadosamente controlada puesto que si se añade un exceso de este compuesto, se disminuye más bien que se aumenta la actividad y la productividad del catalizador de polimerización constituido por el óxido de cromo. De acuerdo con esta invención, la cantidad de dicho compuesto de cinc está comprendida en el margen de 0,1 a 15 % en peso, basado en el peso del óxido catalítico. La cantidad óptima comprendida en este margen a utilizar en un sistema particular de polimerización, dependerá en cierto grado de las condiciones de reacción utilizadas, de las características específicas del catalizador, y de las olefinas específicas que están experimentando la polimerización. La cantidad óptima puede ser fácilmente determinada mediante un ensayo de simple rutina, teniendo en cuenta esta descripción.

Se sabe que la patente de los Estados Unidos 2.924.049 (1960) describe el uso de ciertos alcoholos o arillos metálicos y similares, para la activación de un catalizador de óxido de cromo en un medio de polimerización de hidrocarburo halogenado. Sin embargo, resultó muy inesperado que en un medio hidrocarbonado en el que el catalizador de óxido de cromo es ya muy activo, se pudiera incrementar materialmente la gran actividad. Más inesperado todavía era el hecho de que con el fin de obtener tal incremento, fuera necesaria una pequeña cantidad controlada de un compuesto de organocinc.

Por el término "medio hidrocarbonado" se entiende un sistema de reacción de polimerización en el que los reaccionantes y diluyente, si es que hay alguno, son sus-

287879



tancialmente sólo hidrocarburos, estando presente cualquier otro tipo de compuesto con excepción de óxido catalítico y del compuesto de cinc, simplemente como impureza insignificante.

5 Los compuestos de cinc que pueden ser utilizados de acuerdo con esta invención, son el dimetilcinc, dietilcinc, di-n-propilcinc, diisopropilcinc, di-n-butilcinc, diisobutilcinc, di-n-amilcinc, los diisoamilcinc, el di-n-hexilcinc, di-n-octilcinc y el di-n-dodecilcinc. También
10 son útiles de acuerdo con esta invención, el dicitlopentilcinc, dicitclohexilcinc, dimetilciclopentilcinc, dimetilciclohexilcinc, difenilcinc, los ditolicinc, los dixilcinc, el di(2-hexiltetradecil)cinc, el di(4-ciclohexiloctil)cinc, el di(2-butilciclohexil)cinc, el di(2,4,8-trimetilhexadecil)cinc, el di(feniltetradecil)cinc, el di(2-
15 [2,3,5-tributilfenil] etil)cinc, el dibencilcinc, el di(4,6-dicitlopentildecil)cinc, y similares. Generalmente, teniendo en cuenta su disponibilidad, se utilizan los dialcohilcinc. Sin embargo, está también dentro del alcance de
20 la invención, el utilizar hidruro de metilcinc, hidruro de etilcinc, hidruro de n-butilcinc, hidruro de fenilcinc, hidruro de ciclohexilcinc, hidruro de 2-metilciclopentilcinc, hidruro de 3-butilfenilcinc, hidruro de 8-feniloctilcinc, hidruro de 10-feniltetradecilcinc, y similares.

25 Como óxido catalítico se prefiere utilizar un catalizador a base de óxido de cromo-sílice-alúmina, o un catalizador a base de óxido de cromo-sílice, teniendo en cuenta la gran actividad que despliegan estos catalizadores particulares. La preparación de estos catalizadores
30 se expone con detalle en la patente E.U.A. 2.825.721. El



contenido de cromo de estos catalizadores está, generalmen-
te, en el margen de 0,5 a 10% en peso.

También está dentro del alcance de esta invención,
el utilizar como catalizador óxido de cromo, cuyo soporte
5 (sílice, sílice-alúmina, alúmina, etc.) ha sido calentado
con fluoruros, tales como fluoruro de hidrógeno, fluoruro
de aluminio hidratado, o fluorosilicato amónico, para au-
mentar la actividad de polimerización.

Esta invención incluye no solamente la producción
10 de homopolímeros de etileno, sino también la copolimeriza-
ción de etileno con proporciones menores de olefinas supe-
riores, tales como propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuti-
leno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno,
1-deceno y 1-dodeceno. En general, el comonomero puede ser
15 cualquier monoolefina alifática que tenga de 3 a 12 áto-
mos de carbono por molécula. La cantidad de comonomero de
olefina superior utilizada está generalmente, dentro del
margen de 1 a 25% en peso, basado en el comonomero más
etileno. La cantidad de comonomero está, más frecuentemen-
20 te, dentro del margen de 2 a 15% en peso, basado en las
olefinas totales. A causa de la mayor reactividad de es-
tas olefinas, el comonomero olefínico preferido es, por
lo general, una 1-olefina.

La reacción de acuerdo con la invención se realiza,
25 generalmente, como se ha indicado previamente, dentro del
margen de temperatura de 38 a 260°C. El margen es, más
frecuentemente, de 65 a 190°C., ya que dentro de este
margen son mayores los rendimientos de polímero.

La polimerización puede ser efectuada en fase ga-
30 seosa o en fase líquida. Frecuentemente, es conveniente

287879



que haya presente un hidrocarburo diluyente, generalmente uno que sea líquido en las condiciones de reacción, e inerte y no venenoso para el catalizador. Son diluyentes adecuados los hidrocarburos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono por molécula. A causa de sus características inertes, estos diluyentes se seleccionan generalmente del grupo de las parafinas, cicloparafinas y aromáticos. Los aromáticos son menos preferidos que las otras dos series de hidrocarburos, debido a que ellos o las impurezas que les acompañan frecuentemente, parecen disminuir la actividad del catalizador. Los diluyentes preferidos incluyen propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano, 2,2,4-trimetilpentano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, n-dodecano y sus mezclas.

La reacción de polimerización puede ser efectuada con la olefina u olefinas en fase gaseosa. Sin embargo, se prefiere con frecuencia que en la fase líquida haya presente uno de los diluyentes líquidos antes mencionados, puesto que la eliminación del calor exotérmico de reacción se facilita de este modo. La presión está, generalmente, en el margen de 0 a 140 Kg/cm², siendo solo necesario que sea suficiente para mantener el diluyente en fase líquida, es decir de 3,5 a 5,25 Kg/cm².

Cuando la temperatura de reacción es menor de unos 107° C. el polímero puede adquirir la forma de suspensión en la mezcla de reacción. En la mayor parte de los casos, el polímero, a temperaturas más elevadas, se forma en solución en el diluyente en la zona de reacción.

El contacto de los monómeros con el catalizador se puede efectuar por cualquiera de las técnicas conoci-

287879



das en la técnica de la catálisis de sólidos. Un método muy conveniente de operación es suspender el óxido catalítico en el diluyente líquido, y agitar la mezcla de reacción manteniendo así el catalizador como suspensión de sólido en el diluyente líquido. Otras técnicas conocidas de contacto catalítico que pueden adoptarse, son, por ejemplo, el lecho fijo, lecho fluidificado, lecho gravitante, etc.

El compuesto de órganocinc utilizado de acuerdo con esta invención se suministra preferiblemente a la zona de reacción en forma de corriente separada del óxido catalítico. Puede ser previamente mezclada con el catalizador de óxido crómico pero, en tal caso, se prefiere que el compuesto de cinc no se deje permanecer en contacto con el catalizador de óxido de cromo en ausencia del monómero reaccionado durante más de unos pocos minutos. El contacto del compuesto de cinc con el catalizador de óxido de cromo durante períodos de tiempo prolongados y en ausencia de los monómeros que han de reaccionar, parece que da como resultado una disminución de la actividad del catalizador.

Generalmente, conviene que los reactivos y el diluyente sean sustancialmente anhidros y estén exentos de venenos para el catalizador, tales como compuestos sulfurados, monóxido de carbono y oxígeno. Muchos compuestos halogenados son venenos para el catalizador. Cuando no se eliminan antes de la reacción de polimerización las pequeñas cantidades de humedad o de otros venenos para el catalizador, la cantidad de compuesto de órganocinc utilizada debe aumentarse para tener en cuenta la cantidad de tal compuesto descompuesta por impurezas tales como agua, y para proporcionar una cantidad suficiente para aumentar

287879



la actividad del catalizador de óxido de cromo después de que ha reaccionado completamente cualquier humedad u otra impureza presentes con la cantidad añadida de compuesto organocinc.

5 Esta invención tiene ciertas ventajas además del aumento de rendimiento o productividad del catalizador. Así, en muchos casos, la adición del compuesto de cinc produce una disminución del índice de fusión que permite efectuar la reacción de polimerización a una temperatura algo más elevada para conseguir un índice de fusión del polímero dado, de lo que sería el caso en ausencia del compuesto de cinc. Esta situación mejorada da como resultado un efluente del reactor que tiene una viscosidad dis-
10 minuída y la consiguiente facilidad para la transmisión de calor, centrifugación y filtración. Además, disminuye el índice de fusión y la productividades mejorada sin que tenga lugar una disminución simultánea de la densidad del polímero. Se obtiene también en muchos casos una consi-
15 guiente disminución del índice de fusión, cuando se copolimeriza etileno con olefinas superiores.

20 El término "rendimiento" o "productividad" tal como se utiliza aquí, significa el peso total de polímero o copolímero sólidos producido por un peso dado de óxido catalítico durante el período de reacción. Esta productivi-
25 dad o rendimiento se expresa en términos de kilos de polímero por kilo de óxido catalítico-compuesto, con exclusión del compuesto de cinc.

EJEMPLO I

30 En una serie de experimentos, se polimerizó etile



no hasta obtener homopolímero sólido, poniéndolo en contacto con un catalizador a base de óxido de cromo-sílice-alúmina que contenía 2,5 % en peso de cromo. La base del catalizador era un gel de sílice-alúmina que contenía aproximadamente 12 % en peso de alúmina. El catalizador que contenía óxido de cromo se activó por calentamiento en una corriente de aire anhidro a 538°C, durante 5 horas. Primeramente, se calentó y se barrió con nitrógeno anhidro, un reactor de acero inoxidable provisto de un agitador accionado a motor, y se cargaron al reactor de 0,02 a 0,04 partes en peso del catalizador de óxido de cromo en suspensión en 340 partes en peso de ciclohexano. Seguidamente, se añadió dietilcinc en las cantidades que se indican en la siguiente Tabla. Inmediatamente después, se cerró herméticamente el reactor y se introdujo etileno al reactor durante un período de reacción de 1 hora, manteniendo una presión dentro del reactor de 3,15 Kg/cm². Al final del tiempo de reacción, el ciclohexano diluyente se volatilizó de la mezcla de reacción, recuperándose el polímero. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla, juntamente con un experimento de control en el que no había presente dietilcinc, siendo las otras condiciones esencialmente las mismas.

% en peso de dietilcinc, basado en el óxido de cromo-sílice-alúmina	0	6	12
Temperatura de reacción, °C.	140	140	140
Productividad, kilos de polímero por kilo de catalizador	1480	2510	1730
Densidad, (-) g/cc	0,963	0,962	0,963
Indice de fusión (—)	1,03	0,36	0,27



(-) Método A.S.T.M. D 1505-57T, con la excepción de que la muestra se acondiciona previamente como sigue:

Las muestras se preparan por moldeo por compresión de gránulos del polímero de etileno, hasta formar una planca de aproximadamente 15 cm. en cuadro y 0,8 a 12,7 mm de espesor. Se utiliza una prensa Pasadena (modelo P-325, Pasadena Hydraulics, Inc.). Las planchas se moldean a 1400 Kg/cm² de presión y a 165,5°C. Seguidamente, se interrumpe el calentamiento. Se hace circular agua corriente a través del sistema de enfriamiento del molde. La plancha se enfría hasta 93°C. a una velocidad de 14°C por minuto y, seguidamente, hasta 65,5°C. tan rápidamente como se posible, aumentando la velocidad de circulación del agua de enfriamiento. A continuación, se separa del molde la plancha y se deja en reposo durante 24 horas a la temperatura ambiente. Se cortan pequeños trozos de la plancha, por ejemplo cubos de aproximadamente 6,35 mm, para determinar la densidad. Estos trozos se examinan para asegurarse de que no tienen defectos superficiales ni otras características que puedan ocluir o encerrar aire al ser sumergidas en líquido. Seguidamente, se determina la densidad como se prescribe en el método A.S.T.M. Como líquidos de suspensión se utilizan etanol y agua.

(-) Método A.S.T.M. D-1238-57T, condición E.

Los datos precedentes demuestran que un 6% de dietilcinc (basado en el óxido catalítico) produjo un aumento de productividad del catalizador de 65 a 70%, mientras que se obtuvo como resultado un aumento más bajo añadiendo un 12% de dietilcinc. Además, los datos demuestran que se obtuvo una disminución del índice de fusión de una

287879



variación significativa de densidad del polímero.

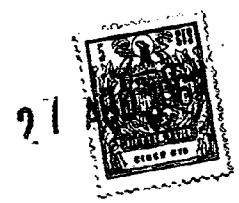
EJEMPLO II

5. Se convirtió etileno en homopolímero sólido, siguiendo el procedimiento general del Ejemplo I. En este caso, sin embargo, el contenido de cromo del óxido catalítico fue de un 0,70 % en peso, el catalizador se activó a 704° C. durante 5 horas, y el óxido de cromo estaba soportado sobre sílice microesferoidal en lugar de sobre sílice-alúmina. Se obtuvieron los siguientes resultados:

10

	0	3	2	1,5	1	1	0,5
% en peso de dietilcinc basado en óxido de cromo-sílica	139	144	145,5	138	139,5	145,5	140,5
Temperatura de reacción, °C.	1890	2130	2400	2490	2880	2950	2710
Productividad, kilos de polímero por kilo de catalizador	0,961	0,962	0,963	-	0,962	0,963	0,962
Densidad	0,31	0,28	0,45	0,17	0,25	0,67	0,37





Los datos precedentes son ejemplo de las importantes mejoras que se pueden obtener en la productividad de un catalizador de óxido de cromo sobre base de sílice, que no contiene alúmina sustancialmente.

5

EJEMPLO III

Se obtuvieron copolímeros sólidos de etileno y 1-buteno mediante el procedimiento descrito en general en el Ejemplo II. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla, basándose los porcentajes de 1-buteno en el peso total de etileno más 1-buteno. La temperatura de activación del catalizador fue de 538° C, durante 5 horas.

10

% de dietilcinc basado en óxido de cromo-sílice	0	5
Temperatura de reacción, °C	140,5	142,5
% en peso de 1-buteno en la alimentación de olefina	4,7	5,0
Productividad, kilos de polímero por kilo de catalizador	1180	1550
Densidad	0,949	0,950
Indice de fusión	0,27	0,15

15

20

Los precedentes datos demuestran que la presencia de pequeñas cantidades de dietilcinc mejora el rendimiento de copolímero de 1-buteno y etileno, que se puede obtener con un catalizador de óxido de cromo.

25

EJEMPLO IV

Se efectuaron experimentos de copolimerización adicionales como los que se describen en el Ejemplo III, siendo la temperatura de activación del catalizador de 704° C. Se obtuvieron los siguientes resultados:

30

287879

% de dietilcinc basado en óxido de cromo-silíce	0	0	10	5	3	3	1	1
Temperatura de reacción, °C.	137	140	138	139,5	139,5	140	136	141,5
% en peso de 1-buteno en la alimen- tación de olefina	4,2	3,7	4,1	4,2	3,9	3,8	3,4	4,0
Productividad, kilos de polímero por kilo de catalizador	3200	3050	1125	1600	2890	2490	3790	4150
Densidad	0,948	0,948	0,956	0,950	0,949	0,950	0,949	0,947
Índice de fusión	0,69	0,79	0,13	0,24	0,44	0,40	0,39	0,90

287879





97

Los datos arriba indicados ilustran más el efecto de la adición de cantidades diferentes de dietilamina a un sistema particular de polimerización. Así, un 10% de dietilcinc (basado en el óxido catalítico) disminuyó la productividad, de la misma manera que lo hizo un 5% y un 3%. Sin embargo, un 1% del dietilcinc aumentó el rendimiento hasta un valor tan elevado como de 4.000 Kg aproximadamente por Kg de catalizador. Con rendimientos de esta magnitud, el polímero puede ser recuperado del efluente del reactor sin que sea necesaria ninguna operación de filtración ni de centrifugación para separar el catalizador, ya que solamente hay una parte en peso de catalizador en 4.000 partes en peso de polímero. Esta cantidad de material inorgánico o de cenizas es tolerable para muchas finalidades a que puede destinarse el polímero, de tal manera que se puede dejar el catalizador en el polímero y ahorrarse los gastos de producción eliminando la operación de una separación del catalizador.

EJEMPLO V

Este ejemplo ilustra el uso de di-n-butilcinc de acuerdo con esta invención. La copolimerización de etileno y 1-buteno se efectuó como en el Ejemplo IV, con la excepción de que la temperatura de activación fue de 593^o C. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

287879

27 ACC



% de dibutilcinc basado en óxido de cromo-silice	0	0,78	1,0	1,5	3,0	5,0
Temperatura de reacción, °C	140,5	144	141,5	141	140,5	140
% de 1-buteno en la alimentación de olefina	3,5	3,8	3,6	3,6	3,6	3,6
Productividad, kilos de polímero por kilo de catalizador	2130	2270	2380	2280	2400	1640
Densidad	0,949	0,950	0,949	0,949	0,950	0,949
Índice de fusión	0,33	0,47	0,41	0,38	0,29	0,18

16

287879



Los datos precedentes demuestran que el di-n-butil
cinc mejora la productividad del catalizador de óxido de
cromo de acuerdo con esta invención. Se observará que la
productividad aumentó después de la adición de un 0,78% en
5^o peso de di-n-butilcinc y paso por un máximo para un 3 %
aproximadamente. Si se aumenta más la cantidad de dibutil
cinc, se obtiene como resultado una disminución de produc
tividad.

Los polímeros producidos de acuerdo con esta in-
vención pueden ser recuperados del efluente del reactor
10 por métodos bien conocidos para los expertos en la técni-
ca.

La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en los Estados Unidos de América, el 5 de Junio de
15 1962, bajo el número 200.051, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

20 N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
25 de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-
tes:

1.- Un procedimiento que comprende la polimeriza-
ción del etileno y su conversión en un polímero normalmen-
te sólido, en un medio hidrocarburado, en presencia de un
30 catalizador caracterizado por óxido de cromo y al menos



un óxido que es sílice, alúmina, óxido de circonio u óxi-
do de torio, y de un compuesto representado por la fórmu-
la ZnR_2 , en la cual R es hidrógeno o un radical de alcohi-
lo, cicloalcohilo o arilo, o combinaciones de estos radi-
cales, teniendo dicho radical de uno a 20 átomos de carbo-
no, siendo al menos uno de los R un radical de hidrocarburo,
y siendo la proporción de dicho compuesto de 0,1 % a
15 % en peso, basada en el peso de dicho catalizador de
óxido, y regulada a fin de aumentar la productividad del
catalizador.

2.- El procedimiento del punto 1, caracterizado
por el hecho de que el etileno se copolimeriza con al me-
nos un hidrocarburo alifático olefínico que tiene de 3 a
12 átomos de carbono por molécula.

3.- El procedimiento del punto 1 ó 2, caracteriza-
do por el hecho de que el medio hidrocarburado es un hi-
drocarburo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono por molé-
cula.

4.- El procedimiento del punto 3, caracterizado
por el hecho de que el medio hidrocarburado es ciclohexano.

5.- El procedimiento de cualquiera de los puntos
precedentes, caracterizado por el hecho de que el compues-
to de cinc es un cinc-dialcohilo, y el catalizador es de
sílice y óxido de cromo.

6.- Mejoras introducidas en la preparación de mez-
clas catalíticas para la puesta en práctica del procedi-
miento del punto 1, resultando estas mezclas de poner en
mezcla un compuesto representado por la fórmula ZnR_2 ,
siendo R hidrógeno o un radical hidrocarburado consisten-
te en alcohilo, cicloalcohilo o arilo, o combinaciones de

287879



éstos, y que tiene hasta 20 átomos de carbono, siendo al menos uno de los R un radical de hidrocarburo, con un catalizador que comprende óxido de cromo soportado en al me
5 nos un óxido del grupo que comprende sílice, alúmina, óxi
do de circonio y óxido de torio, estando la proporción de
dicho compuesto comprendida entre 0,1 % y 15 % en peso ba
sado en el peso de dicho catalizador de óxido.

10 7.- Un procedimiento que comprende la polimeriza-
ción del etileno y su conversión en un polímero normalmen
te sólido.

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

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

Madrid,

27 AGO. 1963

F. A.
Albano de Elizaburu
Por Poder

287879