

31 OCT. 1963



P - 25.107

P - 4113-P

290608

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
formulada el 6 de agosto de 1963, con el nº 290.608
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años
a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamerica-
rica, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América, por:
"UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA POLIMERIZACION DE AL-
FA OLEFINAS MONO-INSATURADAS"

La presente invención se refiere a la polimeri-
zación de alfa olefinas mono-insaturadas. Más concreta-
mente se refiere a un procedimiento continuo a presión -
elevada para producir polímeros de etileno sólidos, de -
5 alta densidad y gran rigidez.

Es bien conocida la producción de polietileno a
altas presiones y temperaturas elevadas, en contacto con
un catalizador de radicales libres. Estos métodos, sin
embargo, conducen a polietilenos que tienen densidades -
10 de hasta aproximadamente 0,930 gramos por cm^3 , y valores



bajos rigidez. Si bien se pueden aumentar las densidades de los polímeros por introducción de un agente de transferencia de cadena en la alimentación de etileno, la presencia del agente de transferencia de cadena conduce generalmente a una reducción de la velocidad de conversión, que es indeseable bajo un punto de vista comercial. Aún así, el aumento de la densidad es nominal, y la densidad puede elevarse hasta un valor de aproximadamente 0,935 gramos por cm^3 .

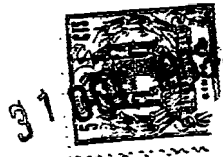
10 Pueden producirse polietilenos con densidades de hasta 0,95 g/cm^3 empleando los catalizadores de coordinación tipo Ziegler. En este procedimiento, el polímero se produce a presiones bajas y en presencia de grandes concentraciones de diluyente. Esto impone la eliminación de diluyente e incrementa el costo de producción del polímero.

15 Se ha visto ahora que las alfa olefinas que contienen hasta 8 átomos de carbono pueden polimerizarse por un procedimiento continuo a presión elevada. Se ha visto también que se produce un polietileno que tiene alta densidad y valores grandes de rigidez.

20 En el procedimiento de la presente invención se polimeriza a temperaturas y presiones elevadas una alfa olefina, preferiblemente etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, 4-metilpenteno-1, 2-etilhexeno-1, o una mezcla de las mismas, poniéndola en contacto con un preparado catalítico que contiene (1) un poli(óxido de hidrocarbilaraluminio), (2) un compuesto de metal de transición de los metales de los grupos IVA, VA y VIA de la Tabla Periódica de los

30

290608



Átomos, edición de 1956, publicada por W. H. Welch Manufacturing Company, Chicago, Illinois, y (3) si así se desea, un compuesto de un metal de los grupos IA, IIA y IIIB de la Tabla Periódica de los Átomos.

5 La polimerización se lleva a cabo en un reactor de alta presión, por ejemplo, un reactor tubular, a una presión de desde 525 kg/cm² manométricos hasta 7030 kg/cm² manométricos, preferiblemente desde 1055 hasta 3520 kg/cm² manométricos. La temperatura de polimerización es desde 70 hasta 180°C, preferiblemente desde 100 hasta 160°C. La temperatura se mantiene de tal forma que el polímero conserva suficiente fluidez y no bloquea el reactor tubular. En el caso de un reactor con agitación, la temperatura se mantiene lo suficientemente alta para permitir una agitación adecuada de la mezcla de reacción. Puesto que la velocidad de descomposición del catalizador aumenta al aumentar la temperatura, no se recomiendan temperaturas mucho mayores de las especificadas.

10

15

20 Como se ha indicado previamente, el catalizador puede consistir en dos o tres componentes. El sistema catalítico de dos componentes puede emplearse cuando se usan reaccionantes de gran pureza y el sistema de reacción se limpia escrupulosamente. El sistema de tres componentes se usa cuando hay trazas de impurezas presentes, las cuáles reducirían la eficacia del catalizador.

25

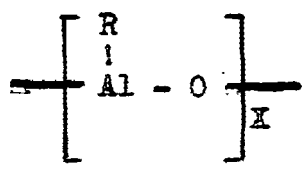
El poli(óxido de hidrocarbiloaluminio) empleado como un componente del complejo catalítico de la presente invención consiste en un polígomo que tiene unida-

30

290608



des que pueden representarse por la fórmula general



5 donde R representa un radical alcoholo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un radical arilo, y X es un número entero mayor que uno. Son poli(óxidos de hidrocabiluminio) preferidos los poli(óxidos de alcoholaluminio) en los que X es de 5 a 15.

10 Los poli(óxidos de hidrocabiluminio) se producen por reacción de agua con un compuesto de órgano-hidrocabiluminio que contiene al menos un radical hidrocabilo unido al átomo de aluminio. El término "hidrocabilo", tal como se emplea en la presente soli

15 cidad, representa un grupo alcoholo saturado que contiene hasta 12 átomos de carbono, o un radical arilo. La reacción del agua con el compuesto de hidrocabiluminio se lleva a cabo preferiblemente por adición de agua a una solución del compuesto de hidrocabilumi

20 nio en un disolvente orgánico inerte, anhidro. La concentración del compuesto de hidrocabiluminio en el disolvente puede variar desde un 5% en peso hasta tanto como un 75% en peso. Los únicos requisitos para la selección del disolvente orgánico inerte con que

25 el disolvente sea líquido a la temperatura de reacción, que no reaccione con el agua o el compuesto de hidrocabiluminio cargado, y que no interfiera con la reacción en modo alguno.

30 Los compuestos de hidrocabiluminio adecuados para su empleo como materiales iniciadores en la prepa-

290608



ración de los poli(óxidos de hidrocarbilaraluminio) están representados por la fórmula general:



5 donde R tiene el mismo significado anteriormente definido y R' representa un radical alcoholilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, un radical arilo, o un átomo de hidrógeno.

10 El poli(óxido de hidrocarbilaraluminio) se prepara añadiendo lentamente la cantidad necesaria de agua - al compuesto de hidrocarbilaraluminio. Esta adición de agua se lleva a cabo a una temperatura entre 0°C y 100°C; preferiblemente a una temperatura entre 10°C y 65°C.

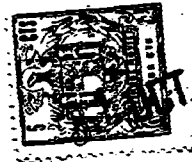
15 La cantidad de agua añadida al compuesto de hidrocarbilaraluminio para producir el poli(óxido de hidrocarbilaraluminio) puede variar desde 0,25 moles hasta -- 1,25 moles de agua por mol de compuesto de hidrocarbilaraluminio. Sin embargo, el intervalo preferido es desde 0,85 moles hasta 1,05 moles de agua por mol de compuesto de hidrocarbilaraluminio. Lo que más se prefiere, sin -
20 embargo, es una relación molar de 1 a 1. Se ha hallado también que cuando se emplea una cantidad de agua superior a un mol, se forma algo de alúmina que, o bien - precipita de la solución, o bien forma un gel.

25 Entre los compuestos de metal de transición de los metales de los grupos IVA, VA y VIA que pueden emplearse como segundo componente de los preparados catalíticos útiles en la presente invención, se encuentran los compuestos de los metales titanio, circonio, hafnio, cerio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, torio y uranio. Los compuestos adecuados están
30



representados por la fórmula MX_n , en la que M representa el átomo de metal de transición, X representa un átomo de halógeno o un grupo orgánico, tal como un radical alcoxi o éster, y n es el estado de valencia del metal de transición. Son ilustraciones de los compuestos de metal de transición que pueden emplearse el dicloruro - de vanadio, tricloruro de vanadio, tetracloruro de vanadio, trifluoruro de vanadio, tetrabromuro de vanadio, - pentafluoruro de vanadio, triyoduro de vanadio, dibromuro de titanio, tribromuro de titanio, tetrabromuro de - titanio, dicloruro de titanio, tricloruro de titanio, - tetracloruro de titanio, trifluoruro de titanio, tetrafluoruro de titanio, diyoduro de titanio, tetrayoduro - de titanio, dibromuro de circonio, tribromuro de circonio, tetrabromuro de circonio, dicloruro de circonio, - tricloruro de circonio, tetracloruro de circonio, tetrafluoruro de circonio, tetrayoduro de circonio, pentabromuro de niobio, pentacloruro de niobio, pentafluoruro - de niobio, pentabromuro de tántalo, pentacloruro de tántalo, pentafluoruro de tántalo, bromuro cromoso, bromuro crómico, cloruro cromoso, cloruro crómico, fluoruro cromoso, fluoruro crómico, dibromuro de molibdeno, tribromuro de molibdeno, tetrabromuro de molibdeno, dicloruro de molibdeno, tricloruro de molibdeno, tetracloruro de molibdeno, pentacloruro de molibdeno y hexafluoruro de molibdeno. Entre los compuestos orgánicos de metales de transición están el acetato de cromo, oxi-2-etilhexanoato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), dicloroetilhexanoato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (II), 2-etilhexanoato de titanio (IV).

290608



1962

isobutóxido de cromo(III), acetato de circonilo, butira
to de uranilo, y acetylacetonato de cromo.

El tercer componente del complejo catalítico ,
caso de ser necesario, es un compuesto representado por
5 la fórmula



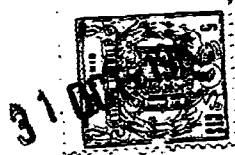
donde R' tiene los mismos significados definidos ante-
riormente, Me es un metal de los grupos IA, IIA o IIIB,
y x es un número entero que corresponde a la valencia -
10 de dicho metal. Son ilustraciones de esto el butil-po-
tasio, fenil-potasio, hidruro de potasio, fenil-sodio ,
etil-sodio, propil-litio, difenil-magnesio, hidruro de
fenil-magnesio, diisopropil-magnesio, dietil-calcio y -
los compuestos de hidrocarbilaraluminio anteriormente de-
15 finidos.

La concentración de complejo catalítico que -
puede emplearse en el procedimiento de la presente inven-
ción está comprendida entre 1 y 100 milimoles del compues-
to de metal de transición MX_n , y entre 15 y 2000 milimo-
20 les del poli(óxido de hidrocarbilaraluminio) por mol de -
alfa olefina que se desea polimerizar. La relación mo-
lar entre el compuesto de metal de transición y el alu-
minio, en el poli(óxido de hidrocarbilaraluminio), puede
hacerse variar desde 1 a 15 hasta 1 a 800, y preferible-
25 mente está comprendida desde 1 a 50 hasta 1 a 200. La
cantidad de compuesto de metal de los grupos IA, IIA o
IIIB se mantiene lo más baja posible siempre que se em-
plee. Este tercer componente se emplea para eliminar
las trazas de impurezas que puede haber presentes en los
30 reaccionantes o diluyentes y, como se ha indicado ante-



riormente, no es necesario cuando se emplean reaccionan-
tes en estado de gran pureza. Pequeñas cantidades de
agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono y oxígeno
envenenan el preparado catalítico, reaccionando con sus
5 componentes y formando complejos insolubles. Estos se
eliminan o desactivan mediante este tercer componente.
Por tanto, cuando las impurezas no están presentes, el
tercer componente no es necesario.

La pureza del etileno adecuado para su empleo
10 en los procedimientos de polimerización de la presente
invención tiene una influencia importante, como se ha
indicado anteriormente. El etileno del que se dispone
en el comercio, que tiene una pureza del 95% en peso, -
siendo etano la principal impureza, y que contiene pe-
15 queñas cantidades de monóxido de carbono, dióxido de -
carbono, agua y oxígeno, requiere el empleo del sistema
catalítico de tres componentes. Sin embargo, si este
etileno se purifica previamente, puede entonces emplear
se el sistema catalítico de dos componentes. Estas in-
20 purezas se eliminan con facilidad del etileno, por méto-
dos bien conocidos, por ejemplo, el oxígeno puede elimi-
narse por desoxigenación, el monóxido de carbono puede
convertirse en dióxido de carbono mediante un cataliza-
dor de cobre, y el dióxido de carbono puede eliminarse
25 a continuación haciendo pasar el etileno a través de un
tamiz molecular adecuado. El agua se elimina con faci-
lidad empleando gel de sílice y desecadores de alúmina.
El etileno de gran pureza, del que también se dispone
en el comercio con purezas del 99% y más, puede emplear
30 se con poca o ninguna purificación. La presencia de



hidrocarburos inertes tales como metano, etano y propano, no interfiere con la polimerización.

5 Durante la polimerización pueden cargarse con el etileno pequeñas cantidades de agentes de transferencia de cadena, para controlar el peso molecular o índice de fusión del polímero producido. Entre los agentes de transferencia de cadena que pueden emplearse, se pueden mencionar el hidrógeno, y los compuestos hidrocarbonados tales como etano, butano, pentano, heptano, 10 decano, benceno, tolueno y xileno.

Es también posible producir copolímeros de etileno con otros hidrocarburos no saturados en posición alfa, tales como, por ejemplo, propileno, buteno-1, penteno-1 y 4-metilpenteno-1, como se ha indicado 15 anteriormente.

Los agentes de transferencia de cadena y como números pueden estar presentes en concentraciones de hasta 25% en moles, tomando como base la velocidad de alimentación de alfa olefina. Generalmente, el efecto 20 de estos aditivos es disminuir ligeramente la densidad.

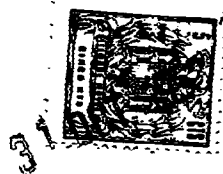
Los polímeros producidos por los procedimientos de la presente invención tienen un índice de fusión comprendido entre un valor de 0 hasta 500 decigramos por minuto. Preferiblemente, el índice de fusión está 25 comprendido entre 0 y 200 dg/min. Las densidades, como se ha indicado anteriormente, son mucho mayores que las que se obtienen por los procedimientos de polimerización con radicales libres y alta presión que se emplean en el comercio, y por los procedimientos tipo 30 Ziegler, y están comprendidas entre 0,950 y 0,975 g/cm³,



en el caso del polietileno. Los polietilenos producidos por la presente invención tienen valores de rigidez comprendidos entre 8800 kg/cm^2 y 12300 kg/cm^2 . La cantidad de material de bajo peso molecular que se puede extraer con ciclohexano a ebullición puede ser tan poco como un 0,5%, e incluso con concentraciones de material que se puede extraer tan altas como un 23%, los polietilenos producidos por este procedimiento tienen aún valores de rigidez dentro del intervalo especificado.

5
10
15
20
25
30

En los procedimientos de la presente invención, la polimerización se lleva a cabo preferiblemente en un reactor tubular, de acero, bien conocido en el ramo. La alfa olefina se comprime hasta la presión deseada, y se alimenta en forma continua al reactor, en el cuál se mantiene a la temperatura y presión deseada. El complejo catalítico en solución, y otros aditivos líquidos, se bombean, bien directamente a la entrada del reactor, o bien a la alfa olefina antes de que la olefina se alimente al reactor. El polímero, a medida que se forma, se descarga del reactor en forma continua, mediante algún dispositivo adecuado, y la alfa olefina sin reaccionar se evapora instantáneamente para ser devuelta al ciclo. El polímero se trata a continuación, si así se desea, para eliminar cualquier traza de los componentes catalíticos. En los procedimientos de la presente invención no es necesario, a menudo, eliminar componentes catalíticos, si la velocidad de conversión se mantiene a un nivel suficientemente alto, puesto que las pequeñas cantidades de componentes catalíticos residuales no afectarán de manera apreciable a las propiedades de los



polímeros.

Los polímeros de la presente invención pueden emplearse en todas aquellas aplicaciones en las que se sabe que son útiles las poliolefinas, por ejemplo, películas, fibras, piezas moldeadas, piezas extrusionadas, recubrimientos, etc. Las propiedades de los polímeros se determinaron de la siguiente forma:

- Indice de fusión - A.S.T.M. D1238-52T
- Indice de fluencia - Igual que el índice de fusión, pero empleando un peso diez veces mayor
- Relación de fluencia - Es la relación del índice de fluencia al índice de fusión,
- Densidad - A.S.T.M. D1505-57
- Rigidez - A.S.T.M. D638-56T
- Límite elástico - A.S.T.M. D638-56T
- Resistencia de rotura a la tracción - A.S.T.M. D638-56T
- Alargamiento - A.S.T.M. D638-56T

Los siguientes ejemplos sirven para describir aún más la presente invención; todas las partes son en peso.

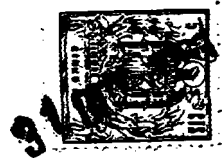
Ejemplo 1

Un matraz de reacción limpio y seco se barrió con nitrógeno seco libre de oxígeno, y fue provisto de un tapón de suero. Se inyectaron al matraz de reacción, mediante una aguja hipodérmica, noventa mililitros de heptano seco, libre de oxígeno, que se había hecho pasar previamente a través de una columna de gel de sílice seco y se habían purgado con nitrógeno seco, libre de oxígeno. De forma análoga se añadió una por

31 OCT.

ción de 8 g de triisobutilaluminio (40 milimoles). Se insertó en el tapón de suero una aguja hipodérmica unida a una línea de alimentación de nitrógeno, con un borbotador de aceite mineral, con objeto de aliviar la presión resultante de la transformación del isobutano durante la reacción. A la vez que se agitaba de forma continua, se añadieron lentamente 0,71 ml (aproximadamente 40 milimoles) de agua, mediante una aguja hipodérmica, a una temperatura de aproximadamente 45°C, y tardando un periodo de tiempo de aproximadamente 25 minutos. El producto de reacción producido fue poli(óxido de isobutil-aluminio).

De la misma forma anteriormente descrita, se llevó a cabo una serie de reacciones para producir muestras adicionales de los compuestos de poli(óxido de hidrocarbilaraluminio). Para mayor comodidad, estas experiencias se tabulan a continuación, incluyendo la experiencia anteriormente esquematizada.



Expe- rien- cia	Alcoholo	Volu- men ml	Peso, g	Mili- moles	Volumen de disol- vente, ml	Agua aña dida, mili- moles	Tempera- tura má- xime. (1)
	A Triisobutil- aluminio	10	8	40	90	40	
5	B Triisobutil- aluminio	10	8	40	90	40	
	C Triisobutil- aluminio	5	4	20	15	17	
	D Triisobutil- aluminio	10	8	40	10	34	
10	E Triisobutil- aluminio	50	40	200	150	170	80
	F Trietil- aluminio	10		75	65	75	65
	G Triisobutil- aluminio	50	40	200	150	170	75-78 ⁽²⁾
	H Triisobutil- aluminio	27,5	22	110	75	93	75
15	I Triisobutil- aluminio	25	20	100	75	85	75-80 ⁽²⁾
	J Triisobutil- aluminio	25	20	100	75	100	65

(1) Empezando a temperatura ambiente y dejando subir la temperatura con el calor de reacción

20 (2) Empezando a 75°C, intervalo real de temperaturas

Ejemplo 2

Se comprimió etileno a 1760 kg/cm² manométricos, y se introdujo en un reactor tubular a través de una válvula de admisión. Al mismo tiempo se inyectó a la alimentación, en la válvula de admisión, un preparado cata-
 25 lítico consistente en 716 ppm de poli(óxido de isobutil-aluminio), 80 ppm de 2-etilhexanoato de cromo(III), y - 768 ppm de tri(isobutil-aluminio). El reactor tubular se mantuvo a 1760 kg/cm² manométricos, y a 160°C median-
 30 te una camisa calentada llena de Dowtherm. Después de

293618



31 11.7.48

5 pasar a través del reactor, se descargó el polímero líquido, de forma intermitente, a través de una válvula de control adecuada, a un recipiente colector, del cuál se recuperó. El etileno sin reaccionar se separó de la resina en este recipiente colector. El polietileno producido tenía un índice de fusión de 15,4 dg/min y una densidad superior a 0,974 g/cm³. El polímero era un sólido blanco quebradizo.

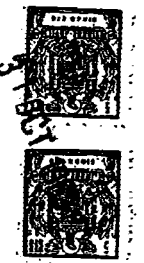
10 Se repitió el experimento anterior a 135°C y 2820 kg/cm² manométricos, empleando como catalizador 3730 ppm - de poli(óxido de isobutil-aluminio), 103 ppm de 2-etilhexanoato de cromo (III), y 581 ppm de tri-isobutil-aluminio. El polietileno producido era un polímero sólido, blanco, -
15 que tenía un índice de fusión de 0,21 dg/min, y una densidad superior a 1 g/cm³.

De forma análoga, se produce polietileno sustituyendo el 2-etilhexanoato de cromo (III) por tetracloruro de titanio, tetracloruro de vanadio, 2-etilhexanoato de titanio (IV), acetato de circonilo, o 2-etilhexanoato de cromo (II). Análogamente, se polimeriza propileno.
20

Ejemplo 3

De forma análoga a la descrita en el Ejemplo 2, - se polimerizaron mezclas de etileno que contenían diversas concentraciones molares de hidrógeno. Para mayor comodidad, se tabulan a continuación los resultados:
25

200608



	Etilleno, kg	7,7	6,9	10,1	9,5	9,9	9,75	7,45	7,15
	Catalizador, g*								
	Comp. 1	9,56	12,85	18,08	10,9	18,9	17,64	9,28	7,58
	Comp. 2	0,224	0,296	0,753	0,454	0,787	0,735	0,387	0,316
	Comp. 3	1,09	1,438	1,96	1,235	2,04	1,99	1,48	1,203
5	Hidrógeno, % en moles	0,345	0,374	0,888	0,939	1,204	1,224	1,26	1,31
	Indice de fusión, dg/min	0,85	0,07	5,39	2,64	6,93	4,73	4,4	17,7
	Indice de fluencia, dg/min	66,1	10,1	295	129	393	275		
	Relación de fluencia	77,8	144	54,8	48,9	56,7	58,2		
10	Densidad, g/cm ³	0,9676	0,9631	0,9627	0,9628	0,966	0,9616	0,9674	0,9634
	Rigidez, kg/cm ² x 10 ⁻³	11	10,7	10,8	10	11,7	11,05	10,6	10,1
	Límite elástico, kg/cm ²					300	259	234	
	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²						130	116	
15	Alargamiento, %			7	45	7	6	5	
	Material que se puede extraer, %**	9,7	2,2	17		14,9	4,9	4,1	11,5

* Comp. 1 = poli(óxido de isobutil-aluminio)
 Comp. 2 = 2-etilhexanoato de cromo(III)
 Comp. 3 = triisobutil-aluminio

** Empleando ciclohexano a ebullición.

290608

15 Psi



	Etileno, kg	9,6	8	8,4	7	6,9	7,4	7,3	7
	Catalizador, g*								
	Comp. 1	9,8	21,8	18,2	11,15	21,34	10,73	10,44	10,37
	Comp. 2	0,408	0,445	0,371	0,287	2,436	0,218	0,213	0,213
5	Comp. 3	1,108	3,585	2,88	2,475	2,365	2,375	2,31	2,29
	Hidrógeno, % en moles	1,4	1,65	1,92	2,03	2,2	3,45	3,51	3,72
	Índice de fusión, deg/min	9,1	25	49,2	30,8	266	45,2	58,9	85
	Densidad, g/cm ³	0,9671	0,9708	0,9692	0,968	0,9567	0,971	0,9684	0,965
	Rigidez, kg/cm ² x 10 ⁻³	11,1			11		11	11,2	10,9
10	Límite elástico, kg/cm ²	282							
	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	141							
	Alargamiento, %	58,6							
	Materia que se puede extraer, %**	6,8			12,9		22,9	14,9	15
15	Impacto en tensión, kg/cm ²						0,67		

* Comp. 1 = polio(óxido de isobutil-aluminio)
 Comp. 2 = 2-etilhexenoato de cromo (III)
 Comp. 3 = triisobutil-aluminio

** Muestrando ciclohexano a ebullición

16 Aug

23 06 08



31 (1951)

Ejemplo 4

Se produjeron copolímeros de etileno y buteno-1, de forma análoga a la descrita en el Ejemplo 2. Para mayor comodidad, se tabulan a continuación los resultados.

		(a)		
	Etileno, kg	8,3	11,5	6,8
	Catalizador, g*			
	Comp. 1	22,1	84,5	45
	Comp. 2	0,55	2,32	1,246
	Comp. 3	3,47	11,2	11,2
5				
	Buteno-1, % en moles	1,0	5,7	7,04
	Heptano, % en moles	0,64	5,06	5,12
	Índice de fusión, dg/min	2,03	23,4	20,0
	Índice de fluencia, dg/min	192		
	Relación de fluencia	94,6		
10				
	Densidad, g/cm ³	0,9674	0,966	0,970
	Rigidez, kg/cm ² x 10 ⁻³	10,9	(b)	8,5
	Límite elástico, kg/cm ²	301	(b)	38
	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²		(b)	38
15				
	Alargamiento, %	36		5
	Material que se puede extraer, %**			2,8

* Comp. 1 = poli(óxido de isobutil-aluminio)
 Comp. 2 = 2-etilhexanoato de cromo(III)
 Comp. 3 = triisobutil-aluminio

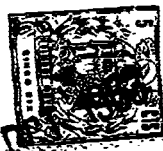
** Empleando ciclohexano a ebullición

(a.) hecho reaccionar a 2110 kg/cm² manométricos
 (b) demasiado quebradizo para ser medido

Ejemplo 5

Se produjeron copolímeros de etileno y buteno-1,

290608



de forma análoga a la descrita en el Ejemplo 2, pero a una presión de 2110 kg/cm² manométricos, cargando a la alimentación de monómeros concentraciones variables de hidrógeno y heptano. Para mayor comodidad, los resultados se tabulan a continuación.

5

Etileno, kg	8,3	8,2	12,6	10,7
Catalizador, g*				
Comp. 1	21,92	20,25	22,31	20,95
Comp. 2	0,43	0,4	0,48	0,44
Comp. 3	3,48	3,2	3,54	3,32
Buteno-1, % en moles	0,97	0,76	0,54	0,42
Hidrógeno, % en moles	1,7	1,72	1,1	1,3
Heptano, % en moles	0,62	0,49	0,36	0,48
Índice de fusión, dg/min	41,5	40	66,6	33,2
Densidad, g/cm ³	0,9692	0,9693	0,9686	0,969

10

15

* Comp. 1 = poli(óxido de isobutil-aluminio)
 Comp. 2 = 2-etilhexanoato de cromo (III)
 Comp. 3 = triisobutil-aluminio

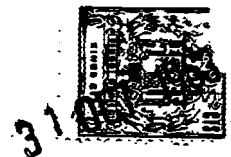
Ejemplo 6

Se produjo polietileno en el reactor tabular, de forma análoga a la descrita en el Ejemplo 2, en presencia de heptano en la alimentación de monómero. Para mayor comodidad, los resultados se tabulan a continuación.

20

Etileno, kg	7,8	3,4
Catalizador, g*		
Comp. 1	22,31	21,51
Comp. 2	0,48	0,47
Comp. 3	3,52	3,39
Heptano, % en moles	11,3	11,46
Índice de fusión, dg/min	0,01	0,1
Relación de fluencia	2,63	14,2
Densidad, g/cm ³	0,9615	2,90608

30



Rigidez, $\text{kg/cm}^2 \times 10^{-3}$	10	7,7
Límite elástico, kg/cm^2	274	285
Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm^2	137	174
Alargamiento, %	118	71

- 5 * Comp. 1 = poli (óxido de isobutil-aluminio)
 Comp. 2 = 2-etilhexanoato de cromo (III)
 Comp. 3 = triisobutil-aluminio

Ejemplo 7

10 se polimerizó de forma análoga a la descrita en el Ejemplo 2 una mezcla de etileno que contenía 8,1 % en moles de heptano, empleando como catalizador 2570 ppm de poli (óxido de isobutil-aluminio), 54 ppm de 2-etilhexanoato de cromo (III), y 280 ppm de triisobutil-aluminio. También había hidrógeno presente en la alimentación, en 15 una concentración de 2,5 % en moles. El polímero producido tenía un índice de fusión de 109 dg/min y una densidad de 0,9651 g/cm^3 .

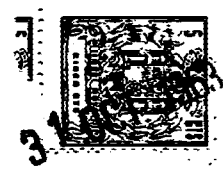
Ejemplo 8

20 Se polimerizó etileno de forma análoga a la descrita en el Ejemplo 2, empleando como catalizador 3360 ppm de poli (óxido de isobutil-aluminio) y 40 ppm de 2-etilhexanoato de cromo (III). El polietileno producido era un sólido blanco que tenía un índice de fusión de 1,32 dg/min, una densidad superior a 0,974, y una rigi- 25 dez de 11200 kg/cm^2 .

Ejemplo 9

30 se polimerizó etileno de forma análoga a la descrita en el Ejemplo 2, empleando como catalizador 3920 ppm de poli (óxido de isobutil-aluminio) y 30 ppm de 2-etilhexanoato de cromo (III). El polietileno era un -

290608



sólido blanco que tenía un índice de fusión de 4,14 dg/min, una densidad de 0,9674 g/cm³, y una rigidez de 9200 kg/cm².

Ejemplo 10

5 Se polimerizó etileno de forma análoga a la descrita en el Ejemplo 2, a una presión máxima de 1970 kg/cm² manométricos, empleando como catalizador 913 ppm de poli(óxido de isobutil-aluminio) y 10 ppm de 2-etilhexanoato de cromo (III). El polietileno producido era un sólido
10 blanco que tenía un índice de fusión de 1,57 dg/min, una densidad superior a 0,974 g/cm³, y una rigidez de 10700 kg/cm².

R O T A

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

- 20 1.- Un procedimiento continuo para la polimerización de alfa olefinas mono-insaturadas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, que comprende poner en contacto una alfa olefina mono-insaturada o una mezcla de alfa -- olefinas mono-insaturadas con una composición catalítica
25 que consiste en (a) un compuesto de poli(óxido de hidrocarbiloaluminio), (b) un compuesto de un metal de transición de los grupos IVA, VA, o VIA de la Tabla Periódica de los Atomos, y, si se desea, (c) un compuesto de un metal de los grupos IA, IIA o IIIB de la Tabla Periódica
30 de los Atomos, a una presión de entre 525 kg/cm² manomé-



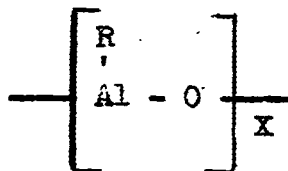
tricos y 7.030 Kg/cm² manométricos y una temperatura de entre 70°C. y 180°C.

5 2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que la alfa olefina es etileno, propileno o una mezcla de ellos.

3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 en que la presión es de 1.055 Kg/cm² manométricos a 3.520 Kg/cm² manométricos.

10 4.- Un procedimiento de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que la temperatura es de 100°C. a 160°C.

15 5.- Un procedimiento de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que el compuesto de poli(óxido de hidrocarbilaruminio) contiene por lo menos una unidad que tiene la fórmula:



20 en donde R es un radical alcohilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono o un radical arilo, y X es un ente ro de 5 a 15.

6.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 en que R es un radical isobutilo.

25 7.- Un procedimiento de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que el compuesto de un metal de transición de los grupos IVA, VA o VIA de la Tabla Periódica de los Átomos tiene la fórmula:



30 en donde M es un metal de transición de los grupos IVA, VA, o VIA de la Tabla Periódica de los Átomos, X es un



átomo de halógeno o un grupo orgánico y n es la valencia del metal M.

8.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 7 en que M es vanadio titanio o cromo.

5 9.- Un procedimiento de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que el compuesto de un metal de transición de los grupos IVA, VA o VIA de la Tabla Periódica de los átomos es 2-etilhexanoato de cromo(III).

10 10.- Un procedimiento de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que el compuesto de poli(óxido de hidrocarbílaluminio) está presente en una concentración de 15 a 2.000 milimoles por mol de alfa olefina.

15 11.- Un procedimiento de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que el compuesto de un metal de transición de los grupos IVA, VA o VIA está presente una concentración de 1 a 100 milimoles por mol de alfa olefina.

20 12.- Un procedimiento de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que la relación molar del compuesto de un metal de transición de los grupos IVA, VA o VIA de la Tabla Periódica de los átomos al poli(óxido de hidrocarbílaluminio) es entre 1:15 y 1:800.

13.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 12 en que la relación molar es 1:40 a 1:200.

25 14.- Un procedimiento continuo para la polimerización de alfa olefinas mono-insaturadas.

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

Esta Memoria consta de veintitres hojas es-

290608



31 OCT. 1963

critas a méquina por una sola cara.

Madrid,

31 OCT. 1963
P. A.

Alberto de Elizaga
Per. Pobes.

200608

~~SSL/~~