

EX-I  
10873



303258

303258

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

SOCIETA EDISON S. p. A. - Settore Chimico

entidad italiana, domiciliada en Foro Bona-  
parte 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ALFA-OLEFINAS"

=====

Inventores: Pietro Saccardo, Gianni Trada,  
Maurizio Galastri, Jean Herzenberg

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia  
Nº 16878/63 de fecha 9 Agosto 1963.



303258

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento pa  
 ra la polimerización de alfa-olefinas y más particularmente  
 se refiere a un procedimiento para la polimerización de al  
 5 fa-olefinas en presencia de un solvente por medio de siste-  
 mas catalíticos que contienen óxidos de cromo. - - - - -

Son ya conocidos procedimientos para polimerizar alfa-  
 olefinas en los cuales la polimerización se realiza en pre-  
 sencia de sistemas catalíticos compuestos de un portador de  
 10 sílice, alúmina o sílice-alúmina, sobre los cuales se depo-  
 sita anhídrido crómico. El depósito del anhídrido crómico  
 en estos procedimientos conocidos se efectúa por impregna-  
 ción del portador con una solución de anhídrido crómico o  
 de sales de cromo convertibles en óxido por medio de calci-  
 15 nación, siendo seguida dicha impregnación por secado y cal-  
 cinación de la masa resultante. - - - - -

Otros procedimientos conocidos se refieren a la polime  
 rización de alfa-olefinas por medio de sistemas catalíticos  
 formados por un portador de alúmina, sílice o sílice-alúmi  
 20 na, y por anhídrido crómico, obtenidos por medio de secado-  
 pulverización de los componentes o por medio de coprecipita  
 ción. - - - - -



3258

Es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de polimerización para alfa-olefinas que dará muy buenos rendimientos en polímero, superiores a los presentados por los procedimientos conocidos hasta ahora. - - - - -

5           Según la presente invención las alfa-olefinas se polimerizan en presencia de solventes o diluyentes por medio de un sistema catalítico formado por un portador que contiene compuestos de silicio y por óxidos de cromo depositados sobre dicho portador por medio de una reacción química entre  
10           el compuesto de cromo y el portador. En una solicitud de patente anterior a nombre del solicitante, depositada en 30 de Junio de 1964 con el número 301.770 por "Procedimiento para la preparación de un catalizador" se describieron y reivindicaron varios sistemas catalíticos, que se obtenían por medio  
15           de una reacción química entre un compuesto de cromo que contenía flúor y un portador que contenía por lo menos un compuesto de silicio. - - - - -

          En particular, los sistemas catalíticos obtenidos por la reacción de fluoruro de cromilo con portadores que contienen compuestos de silicio, presentan una actividad catalítica particularmente alta y son, por lo tanto, apropiados para utilizarse en procedimientos para la polimerización de alfa-olefinas. - - - - -

          El sistema catalítico utilizado para realizar el procedimiento objeto de la presente invención debe ser activado  
25           de antemano calentándolo a una temperatura comprendida entre



303258

300° y 900°C en presencia de oxígeno o gases que lo contienen o de gases inertes tales como nitrógeno, etc. - - - - -

5. Los mejores resultados en la polimerización se obtienen cuando el catalizador se activa a temperaturas comprendidas entre 400° y 600°C. - - - - -

10. La duración de la activación varía ampliamente según la olefina a polimerizar y las características del polímero a obtener; se alcanzan buenos resultados con períodos de activación por debajo de 24 horas, aunque los mejores resultados se obtienen con tiempos de activación, comprendidos entre 1 y 5 horas. - - - - -

15. El procedimiento según esta invención resulta ser aplicable a olefinas y diolefinas que tienen un doble enlace en una posición alfa. - - - - -

20. Son ejemplos de tales sustancias: etileno, propileno, buteno-(1), isobuteno, penteno-(1), butadieno, isopreno, hexeno, etc. - - - - -

25. El procedimiento de la presente invención se realiza en presencia de un solvente o de un diluyente que debe ser inerte con respecto al monómero y al polímero que se forma, y, al mismo tiempo, puede desarrollar una acción disolvente con respecto a los polímeros. - - - - -

30. Demuestran ser solventes apropiados hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos tales como por ejemplo propano, butano, isobutano, n-pentano, n-heptano, isooctano, ciclohexano, etc. - - - - -

La temperatura a la que se realiza el procedimiento se-



303258

gún la presente invención varia dentro de amplios límites se  
 gún la naturaleza de la alfa-olefina a polimerizar. Se ob-  
 tienen buenos resultados en la polimerización del etileno o-  
 perando a temperaturas por debajo de 210°C; sin embargo, los  
 5 mejores resultados se alcanzan a temperaturas comprendidas  
 entre 80° y 160°C. - - - - -

El procedimiento según la presente invención se reali-  
 za bajo presión suficiente para mantener el solvente o di-  
 luyente utilizado en el estado líquido a las condiciones de  
 10 temperatura preestablecidas para la polimerización, y para  
 garantizar que las alfa-olefinas se disolverán en este sol-  
 vente o diluyente en cantidades suficientes para un desarro-  
 llo satisfactorio del proceso de polimerización. - - - - -

Substancialmente el procedimiento de la presente inven-  
 15 ción se realiza haciendo entrar en contacto, según las técni-  
 cas conocidas, la alfa-olefina con el sistema catalítico ac-  
 tivado de antemano calentándolo, en presencia de un solvente  
 o un diluyente, a condiciones de temperatura y presión pre-  
 establecidas. - - - - -

Al final de la polimerización, el sistema catalítico  
 20 se separa del polímero y se somete a nueva activación calen-  
 tándolo en presencia de oxígeno o aire. El polímero es lue-  
 go liberado del solvente. - - - - -

El procedimiento de la presente invención muestra, en  
 25 comparación con otros procedimientos conocidos, la ventaja  
 de dar un rendimiento mucho más alto en polímero, que presen



303258

ta un alto grado de cristalinidad y unas excelentes caracte-  
rísticas físico-químicas y tecnológicas. - - - - -

5 Según una teoría que no limita el marco de esta inven-  
ción, se supone que los altos rendimientos en polímero, las  
características notables de los polímeros obtenidos, y otras  
ventajas ofrecidas por el procedimiento objeto de la presen-  
te invención, pueden atribuirse a la estructura especial del  
sistema catalítico utilizado. - - - - -

10 Probablemente el tipo especial de óxidos de cromo depo-  
sitados sobre el portador junto con el hecho de que el depó-  
sito se efectúa al mismo tiempo que se forma una nueva super-  
ficie sobre el portador, superficie que se origina por la  
reacción entre el compuesto de cromo que contiene flúor y el  
portador que contiene compuestos de silicio, contribuye a in-  
15 crementar la eficacia del catalizador utilizado en el proce-  
dimiento de esta invención. - - - - -

20 Según la teoría, también el tipo de enlaces existentes  
entre los óxidos de cromo y el portador pueden influenciar  
positivamente la eficacia de los catalizadores y por ello el  
procedimiento que los utiliza de una forma particularmente  
ventajosa. Por esta razón se supone que la actividad cata-  
lítica debe referirse a todo el sistema catalítico formado  
por los compuestos de cromo y por el portador, atribuyendo  
al último una función diferente de la de simple soporte de  
25 los compuestos de cromo. - - - - -

Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar y



03258

aclarar la idea inventiva de esta invención. - - - - -

EJEMPLO 1

El sistema catalítico se preparó del modo siguiente: se introdujeron 10 g de anhídrido crómico seco en un reactor de  
5 acero no corrosible montado con dos tuberías en su extremo, una para la entrada, y la otra para la salida de los gases.-

A través de la tubería de entrada se alimentó allí una mezcla de nitrógeno y fluoruro de hidrógeno; el oxifluoruro de cromo formado por la reacción del fluoruro de hidrógeno  
10 con el anhídrido crómico se escapó del reactor y, fluyendo a través de una columna de purificación que contenía  $\text{CaCl}_2$  en donde se libraba de la humedad, entraba en un segundo reactor que contenía 30 g de sílice-alúmina, con 87 % de sílice y 13 % de alúmina. Después de 1 hora se interrumpió la  
15 alimentación de HF, se reemplazó el nitrógeno por oxígeno y se calentó el reactor que contenía el sílice-alúmina, a 200°C durante 18 horas. - - - - -

Se calentaron 2.40 g del sistema catalítico así preparado durante 2 horas a 540°C en presencia de aire seco, luego se enfriaron y se introdujeron en un autoclave de 500 cc  
20 que contenía 250 cc de ciclohexano. Se introdujo luego en el autoclave algo de etileno y la temperatura interior se bajó a 140°C. Cuando hubo descendido la presión en el autoclave, se introdujo más etileno. Después de 2.5 horas de  
25 reacción, se paró la alimentación del etileno y se enfrió el autoclave. - - - - -



123258

El producto de reacción contenido en el autoclave estaba compuesto de polietileno sólido blanco; su peso fué 148 g.

EJEMPLO 2

5 Se calentaron 2.40 g del sistema catalítico preparado como en el ejemplo 1 durante 2 horas a 510°C en presencia de aire seco, se enfriaron luego y se suspendieron en 250 cc de ciclohexano. La suspensión del sistema catalítico en ciclohexano se introdujo en un autoclave de 500 ml, en el cual se introdujo luego algo de etileno. - - - - -

10 El autoclave se calentó luego a 140°C y la presión se mantuvo a 36 atm. durante 3 horas, después de lo cual se paró la alimentación de etileno y se enfrió y se abrió el autoclave. - - - - -

15 Después de eliminación del solvente y del sistema catalítico, se halló que el producto de reacción estaba formado de 115 g de polietileno blanco sólido de alta cristalinidad.

EJEMPLO 3

20 Se calentaron 1.46 g del mismo catalizador utilizado en el ejemplo 2, a 520°C durante 2 horas en presencia de aire seco, se enfriaron luego y se introdujeron en un autoclave que contenía 250 ml de ciclohexano. Se realizó la polimerización del etileno durante 2.5 horas a 143°C y aproximadamente a 37 atm.; se obtuvieron 53 g de polietileno blanco sólido. - - - - -



303258

EJEMPLO 4

Se calentaron 3.20 g de un sistema catalítico preparado como se ha descrito en el ejemplo 1 en presencia de aire seco a 500°C durante 2 horas. - - - - -

5        Después de enfriado, se introdujeron luego en un autoclave de 1 l. que contenía 500 ml de ciclohexano. Se calentó luego el autoclave a 145°C y se alimentó dentro del mismo algo de etileno a una presión de 40 atm. - - - - -

10       Después de 2 horas se paró la alimentación del etileno y se enfrió el autoclave. De este modo se obtuvieron 80 g de un polietileno blanco sólido de alta cristalinidad. - - -

EJEMPLO 5

15       Se preparó un sistema catalítico basado en óxido de cromo como se ha descrito en el ejemplo 1. Resultó contener 1.50 % de cromo. - - - - -

20       Dicho sistema catalítico se suspendió en ciclohexano con una concentración correspondiente a 0.7 g por 100 ml de ciclohexano, y esta suspensión se introdujo luego en un autoclave de 500 ml montado con un agitador de áncora central. El etileno se polimerizó en presencia de esta suspensión del sistema catalítico a una presión de 36 atm. y a 140°C durante 2.5 horas. Se obtuvieron 52 g de polietileno blanco sólido. - - - - -

EJEMPLO 6

25       Se activaron 1.90 g de un sistema catalítico, prepara-



303258

do como en el ejemplo 1, durante 2 horas a 510°C en presencia de aire seco, luego se enfriaron y se suspendieron en 250 ml de ciclohexano. - - - - -

5 La suspensión se introdujo en un autoclave de 500 ml en el que se introdujo seguidamente algo de etileno. - - - - -

El autoclave se calentó luego hasta 137°C y la presión se mantuvo alrededor de 36 atm. durante dos horas, después de lo cual se paró la alimentación de etileno, y el autoclave se enfrió y se abrió. - - - - -


10 Después de eliminación del solvente y del sistema catalítico, el producto de reacción resultante ascendió a 54 g de un polietileno blanco sólido y altamente cristalino. - -

EJEMPLO 7

15 Se preparó un catalizador impregnando aproximadamente alrededor de 50 g de sílice-alúmina que contenía 87 % de sílice y 13 % de alúmina con una solución de 2.33 g de fluoruro de cromilo en 100 ml de 1, 1,2-trifluortricloroetano y eliminando subsiguientemente por evaporación el fluoruro de cromilo no reaccionado y el 1, 1,2-trifluortricloroetano. -

20 El catalizador así obtenido contenía 1.11 % de cromo. -

Se activaron 7 g de este catalizador durante 2 horas a 500°C en una corriente de aire seco, después se suspendieron en 150 ml de n-heptano y se introdujeron en un autoclave de acero inoxidable de 1000 ml, provisto de un agitador cen-

303258, 

tral. El autoclave se calentó luego a 140°C y se alimentó en él algo de etileno a una presión de 40 atm. - - - - -

Después de 1 hora la alimentación de etileno se paró y se enfrió el autoclave. - - - - -

5 Se obtuvieron 115 g de un polietileno sólido de alta cristalinidad. - - - - -

EJEMPLO 8

Se preparó un catalizador enviando una corriente gaseosa que contenía fluoruro de cromilo sobre un lecho de sílice BASF, operando según una técnica similar a la descrita en el ejemplo 1. El catalizador así obtenido contenía 1.2 % de cromo. - - - - -

15 Se suspendieron 7 g de este catalizador, activado a 500°C durante 2 horas en una corriente de aire seco, en 150 ml de n.heptano. La suspensión del sistema catalítico en n.heptano se introdujo en un autoclave de 1000 ml provisto de un agitador central, en el cual autoclave se introdujo luego algo de etileno. Se calentó luego el autoclave a 150°C y la presión se mantuvo a 40 atm. durante 1 hora, después de lo cual se obtuvieron 5 g de polietileno altamente cristalino. - - - - -

EJEMPLO 9

Se preparó un catalizador enviando una corriente gaseosa



303258

sa que contenía fluoruro de cromilo sobre un lecho de sílice-alúmina de la Davison Co. con 87 % de sílice y 13 % de alúmina, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. - -

5 Se activaron 10 g de este catalizador, que contenían 2.53 % de cromo, en una corriente de nitrógeno seco a 350°C durante 2.5 horas, después se enfriaron (siempre en corriente de nitrógeno) y se suspendieron en 150 ml de n.heptano. - -

10 La suspensión del catalizador en n.heptano se introdujo en un autoclave de 1000 ml provisto de un agitador central, purgado previamente con nitrógeno. - - - - -

15 El autoclave se calentó luego a 150°C y simultáneamente se introdujo algo de etileno, a presión de 40 atm. El autoclave se mantuvo a 150°C y a 40 atm. durante 1 hora, después de lo cual se descomprimió, se enfrió y se abrió. Después de la eliminación del solvente, se obtuvieron 120 g de un polímero blanco sólido, que resultaron ser polietileno lineal.

EJEMPLO 10

20 En un reactor apropiado para trabajar según la técnica flúida se introdujeron 30 g de sílice-alúmina de la Davison Co., que contenían 87 % de sílice y 13 % de alúmina. - - - -

Se insuflaron luego a través de este lecho de sílice-alúmina una corriente de nitrógeno que contenía vapores de fluoruro de cromilo, durante 1 hora. Se obtuvo así un catalizador que contenía 1.98 % de cromo depositado sobre el sí



303258

lice-alúmina. - - - - -

Se activaron 11 g de este catalizador durante 2.5 horas en una corriente de aire seco a 500°C, se enfriaron y se introdujeron en un autoclave de 1000 ml provisto de un agitador central y que contenía 200 ml de n.heptano. - - - - -

Se polimerizó propileno en este autoclave durante 2 horas a 95°C y 35 atm.; se obtuvieron 9.8 g de polímero, de los cuales 9.1 g eran solubles en n.heptano, 0.3 g eran insolubles en pentano, pero solubles en n.heptano hirviente, 0.4 g eran insolubles en n.heptano hirviente. - - - - -

EJEMPLO 11

Se calentaron 11.2 g de un sistema catalítico preparado como se ha descrito en el ejemplo 1. y que contenían 1.34% de cromo durante 3 horas a 560°C como un lecho fluido en una corriente de oxígeno. - - - - -

Después de enfriado en una corriente de nitrógeno, el catalizador suspendido en 150 ml de isooctano se introdujo en un autoclave de 1000 ml, en el cual también se introdujeron 150 ml de 1-hexano. La temperatura se elevó a 120°C y se mantuvo a este nivel durante 4 horas. Después de este tiempo, en el cual la presión en el autoclave era la debida a los gases presentes en el reactor, se descomprimió el autoclave y, después de destilación del solvente y del 1-hexano no convertido, se obtuvieron 21 g de polihexano de aspecto aceitoso. - - - - -



303258

EJEMPLO 12

Se trataron por calor 2.3 g de un sistema catalítico  
 preparado como se ha descrito en el ejemplo 1 y que conte-  
 nían 1.16 % de cromo en peso, bajo vacío durante 24 horas,  
 5 y luego se calentó durante 2 horas a 540°C como un lecho  
 flúido en una corriente de aire seco. El catalizador resul-  
 tante contenía 1.55 % de flúor en peso. - - - - -

Después de enfriado en una corriente de nitrógeno, es-  
 te catalizador suspendido en 150 ml de n.heptano se introdu-  
 10 jo en un autoclave de 1000 ml. - - - - -

En el mismo autoclave se introdujo también algo de eti-  
 leno a una presión aproximadamente 15 atm. y la temperatura  
 se elevó a 140°C. Añadiendo algo más de etileno la presión  
 aumentó hasta 40 atm. a la cual se mantuvo durante toda la  
 15 reacción, mientras la temperatura alcanzaba el valor máximo  
 de 176°C. Después de 1 hora se descomprimió el autoclave y  
 se recuperaron 215 g de polietileno. - - - - -

EJEMPLO 13

Se calentaron 2.7 g de un sistema catalítico, preparado  
 20 como se ha descrito en el ejemplo 1 y que contenían 0.78 %  
 de cromo en peso y 1.59 % de flúor en peso, a 140°C durante  
 2 horas como un lecho flúido en la corriente de aire seco.  
 Después de enfriado en una corriente de nitrógeno, el cata-  
 lizador, suspendido en 300 ml de n.heptano, se introdujo en  
 25 un autoclave de 1000 ml en el cual se introdujo algo de eti



333258

leno a una presión de aproximadamente 15 atm., mientras la temperatura se elevaba a 160°C. - - - - -

5 Añadiendo algo más de etileno, la presión aumentó hasta 40 atm., a la cual se mantuvo durante el curso de la reacción. Después de 1 hora el autoclave se descomprimió y se recuperaron 124 g de polietileno. - - - - -

EJEMPLO 14

10 Se calentaron 0.2 g de un sistema catalítico preparado como se ha descrito en el ejemplo 1, que contenían 1.10 % de cromo en peso y 1.09 % de flúor en peso, durante 2 horas a 520°C, como un lecho fluido en una corriente de aire seco. Después de enfriado en una corriente de nitrógeno, el catalizador suspendido en 150 ml de n.heptano se introdujo en un autoclave de 1000 ml, en el cual se introdujo algo de etileno a una presión de aproximadamente 15 atm. mientras la temperatura se elevaba a 140°C. - - - - -

20 Añadiendo algo más de etileno la presión aumentó hasta 38 atm., a la cual se mantuvo durante el curso de la reacción. Después de 1 hora del inicio de la reacción el autoclave se descomprimió y se obtuvieron 251 g de polietileno.-

Con el examen con rayos X, el polietileno obtenido presentó 78 % de cristalinidad. - - - - -

La viscosidad intrínseca de este polímero medida en una solución decalina a 135°C fué 1.65. Después de un exá-

3.3258



men con R.I., el polietileno resultó recto, sin ninguna rama. -----

N O T A

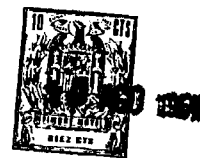
5 Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: -----

R E I V I N D I C A C I O N E S

10 1.- Procedimiento para polimerizar alfa-olefinas, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de solventes orgánicos, a temperaturas por debajo de 210°C, a presiones por debajo de 200 atm. y en presencia de un sistema catalítico obtenido haciendo reaccionar fluoruro de cromilo con un portador que contiene compuestos de silicio y activado seguidamente por calentado en una corriente de oxígeno o una corriente de un gas que contiene oxígeno, o de gases inertes. -----  
15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema catalítico utilizado se obtiene por medio de la reacción de fluoruro de cromilo con un portador que contiene silicio. -----

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el sistema catalítico utilizado se obtie-



# 303258

he por medio de la reacción de fluoruro de cromilo con un portador que contiene sílice-álumina. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema catalítico utilizado se activa por medio de calentado a una temperatura entre 300°C y 900°C y preferentemente entre 400°C y 600°C en una corriente de oxígeno, o una corriente de gases que lo contengan, o de gases inertes. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se realiza a una temperatura por debajo de 210°C y preferentemente entre 80°C y 160°C. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se realiza a una presión por debajo de 200 atm. y comprendida preferentemente entre 20 y 80 atm. - - - - -

20. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de un solvente orgánico preferentemente elegido del grupo de los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. - - - - -

8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la alfa-olefina que se somete a la polimerización es etileno. - - - - -



30  
303258

9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la alfa-olefina que se somete a polimerización es propileno. - - - - -

5 10.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la alfa-olefina que se somete a polimerización es 1-hexano. - - - - -

11.- "PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ALFA-OLEFINAS". -

10 Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 10 AGO 1964

P.A.

*M. Curell Suñer*  
M. CURELL SUÑER