

P.- 32.080

P.- 6033 - P



326687

326687

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 13 de Mayo de 1.966, con el número 326.687

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamerica
cana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS MONO
INSATURADAS QUE CONTIENEN DE 2 A 10 ATOMOS DE CARBONO"

=====
La presente invención se refiere a un procedi-
miento perfeccionado para polimerizar monoolefinas. Más
en particular, se refiere a una nueva técnica catalítica
para la polimerización de etileno, y olefinas similares,
y a un nuevo sistema catalítico para la misma.

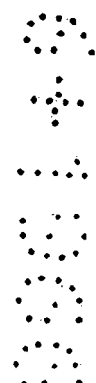
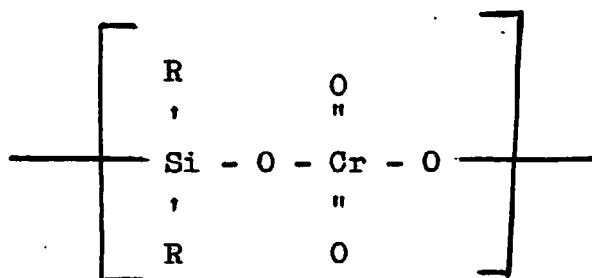
En la Solicitud de patente titulada "Procedi-
miento para polimerizar olefinas, y catalizador para el

326687



mismo", presentada en EE. UU en la misma fecha que la presente, por uno de los solicitantes junto con L. M. Baker, e incorporada aquí como referencia, se describe y reivindica un nuevo procedimiento y un nuevo sistema catalítico para la polimerización de olefinas, basado en una clase nueva y diferente de compuestos catalíticos, denominados en lo sucesivo cromatos de sililo, caracterizados por la fórmula:

5
10



15

donde R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 14 átomos de carbono. Tales compuestos, y particularmente los compuestos tales como los cromatos de bis-trihidrocarbilsililo, proporcionan un sistema catalítico para la polimerización eficaz de olefinas, tales como etileno, a polímeros sólidos de alto peso molecular y gran densidad. Se pueden usar de forma adecuada por sí mismos, tal como disueltos y en solución en un hidrocarburo inerte o en un monómero licuado, o pueden estar soportados sobre un sólido inerte de gran área superficial, tal como sílice o sílice-alúmina. Si se desea, estos cromatos de sililo se pueden promover o activar con agentes reductores tales como trialcohol-aluminios o haluros de dialcohol-aluminio, para promover la rápida polimerización a menores presiones y temperaturas.

20
25
30

326687



Los polímeros obtenidos con este sistema, además de tener grandes pesos moleculares, se caracterizan también por sus índices de fluidez extremadamente bajos. Para muchas aplicaciones, los polímeros de bajo índice de fluidez no son completamente satisfactorios, particularmente en aplicaciones tales como extrusión y moldeo por inyección, que requieren índices de fluidez considerablemente mayores, para que fluyan satisfactoriamente durante la operación de moldeo.

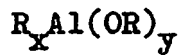
Por tanto, dado que el índice de fluidez es generalmente función del peso molecular del polímero, es deseable y, de hecho, necesario en muchos casos, hallar técnicas adecuadas para controlar el peso molecular. Antes de la presente invención, esto era posible solamente por control de la temperatura durante la polimerización o tratamiento posterior a la polimerización, tal como escisión térmica suave o cizallamiento mecánico. Estos dos tratamientos aumentan considerablemente los costes de producción y manipulación del polímero, proporcionando desventajas económicas para el procedimiento.

Según la presente invención, se ha descubierto ahora que se puede obtener un control eficaz del peso molecular por adición de determinado aditivo catalítico al sistema catalítico que comprende un compuesto de cromato de sililo, tal como se describe específicamente más adelante.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que, por adición al sistema catalítico de un compuesto de organoaluminio que tenga 1 ó 2 grupos oxihidrocarbilo unidos al átomo de aluminio, en cantidad sufi-



cienta para reducir a una parte del cromato de sililo, se proporciona un sistema catalítico con el cual es ahora posible el control eficaz del índice de fluidez de los polímeros preparados. Los compuestos preferidos de órganoaluminio se pueden representar de la mejor manera por la fórmula:



donde x e y son números enteros de 1 a 2, inclusive, y juntos suman 3, y R es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono. El grupo hidrocarbilo R no es crítico, y puede ser, por ejemplo, un alcohol, aralcoholo, arilo, alcarilo, o hidrocarburo alicíclico o bicíclico. Así, por ejemplo, puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, terc-pentilo, hexilo, ciclohexilo, 2-metilpentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, ciclohexilmetilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, bencilo, pinilo, pinilmetilo, fenetilo, p-metilbencilo, fenilo, tolueno, xililo, naftilo, etilfenilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo, norbornilo, norbornilmetilo, o cualquier grupo hidrocarbilo similar. Aquellos grupos R, directamente unidos al átomo de aluminio, que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, son los menos caros y los más fácilmente disponibles de estos compuestos. Evidentemente, los grupos R pueden ser iguales o diferentes.

Los uno o dos grupos oxihidrocarbilo también unidos al átomo de aluminio se obtienen preferiblemente por interacción directa entre el alcohol o fenol hidrocarbonado correspondiente a los grupos oxihidrocarbilo desea

326687



dos, y un trihidrocarburo-aluminio correspondiente al grupo hidrocarbilo deseado en el compuesto. La inter-reacción es rápida y total, por simple mezcla con la cantidad estequiométrica del alcohol. No se requiere catalizador ni calentamiento.

5

Si se desea, los compuestos de oxihidrocarbilo-aluminio se pueden incluso generar in situ en el sistema, por presencia de una cantidad pequeña, pero calculada estequiométricamente, del alcohol deseado, con el trihidrocarbilo-aluminio, inmediatamente antes de la polimerización, como se indica más adelante.

10

Aunque, por lo anterior, se pretende evidentemente que como grupo OR del compuesto de aluminio puedan estar presentes restos de arilo y arilo sustituido con hidrocarburo, se prefiere indicar en lo sucesivo estos compuestos como "alcóxidos de aluminio", para mayor facilidad de nomenclatura. Así, en todos los casos posteriores, en la referencia al alcóxido de aluminio se pretenden incluir todos los materiales antes especificados, que entran en el ámbito de la descripción anterior.

15

20

De entre ellos, el trietil-aluminio es un compuesto preferido, aunque no se debe suponer que puedan no ser igualmente más deseables otros compuestos de hidrocarbilo-aluminio, para resultados finales específicos deseados.

25

El resto de oxihidrocarbilo o alcóxido de estos compuestos comunica un efecto mucho mayor en el procedimiento, y en el control del peso molecular del polímero, que el resto de hidrocarbilo. Según el tamaño, naturaleza y carácter del alcóxido, se pueden esperar diferentes re-

30



sultados. Aquí se proporcionan distintos grados de control del índice de fluidez, por selección concreta del alcóxido cocatalizador. Por ejemplo, el fenóxido de dietil-aluminio sustancialmente más eficaz que el etóxido de dietil-aluminio para producir polietilenos de alto índice de fluidez o fusión, y el metóxido de dietil-aluminio produce un polímero de menor índice de fluidez. El ciclohexanometóxido de dietil-aluminio proporciona incluso un polímero de menor índice de fluidez, con una distribución mucho más estrecha de pesos moleculares del polímero. Este alcóxido es particularmente preferido en la copolimerización de dos o más olefinas.

También se ha hallado que los monoalcóxidos de dialcohol-aluminio son más eficaces que los dialcóxidos, ya que con ellos se obtienen mayores velocidades de polimerización. Los trialcóxidos de aluminio son casi tan insolubles que no actúan por sí mismos, pero cuando son desproporcionados con un alcohol-aluminio, formando un monoalcóxido o dialcóxido, se pueden usar como fuente de los compuestos de oxihidrocarbilo aquí usados. De forma análoga, los dialcóxidos se pueden desproporcionar con alcohol-aluminios, formando una mezcla que contiene el monoalcóxido.

Se ve así que en la presente invención es posible cualquier combinación deseada de grupos alcóxido e hidrocarburo, unidos al átomo de aluminio. Entre, estos compuestos, el más preferido particularmente es el etóxido de dietil-aluminio, ya que se forma un catalizador muy activo que produce un polímero de alto índice de fluidez. Esto permite la producción de un polietileno de índice de

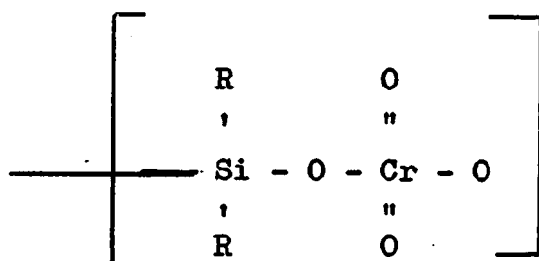
326687



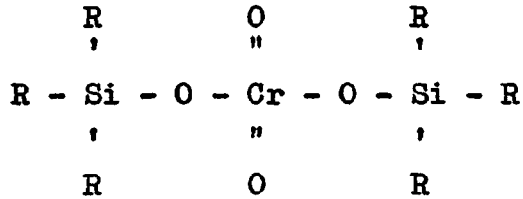
fluidez igual a 1,0, incluso en procedimientos en suspensión, y proporciona una sustancial ventaja económica sobre otros procedimientos de polimerización a baja presión, en los que se necesita otro tratamiento físico del polímero para obtener índices de fluidez útiles en la práctica.

La cantidad de alcóxido de aluminio no es estrechamente crítica, y solo necesita ser la suficiente para reducir una parte del cromato de sililo, a la forma catalítica activa. Se pueden usar incluso cantidades pequeñas como aproximadamente 0,2 moles de alcóxido de aluminio por mol de cromato de sililo, aunque se prefieren las cantidades mayores que las equimolares. Incluso más en particular, se prefieren las cantidades de 5 a 20 moles, o más, por mol de cromato de sililo. Usando cantidades mayores se obtiene poco beneficio adicional en velocidad o rendimiento, pero el exceso de alcóxido no es perjudicial en el procedimiento.

Los cromatos de sililo aquí empleados se caracterizan por tener un grupo de fórmula:



donde R puede ser cualquier grupo hidrocarbilo, como se ha definido antes, que tenga de 1 a aproximadamente 14 átomos de carbono. Entre los compuestos preferidos que contienen dicho grupo se encuentran los cromatos de bis-trihidrocarbilsililo, de fórmula:



5 donde R es cualquiera de tales grupos hidrocarbilo defini
 dos, que contienen de 1 a aproximadamente 14 átomos de car
 bono, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximada-
 mente 10 átomos de carbono. Son ilustrativos entre ellos
 el metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobuti-
 10 lo, n-pentilo, isopentilo, terc-pentilo, hexilo, 2-metil-
 pentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo,
 undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, bencilo, fen
 tilo, p-metilbencilo, fenilo, tolilo, xililo, naftilo,
 etilfenilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo, y similares.

15 Son ilustrativos entre los cromatos de sililo preferidos,
 aunque la lista no es en absoluto exhaustiva ni completa
 de los que se pueden emplear en este procedimiento, los
 compuestos tales como cromato de bis-trimetilsililo, cro-
 mato de bis-trietilsililo, cromato de bis-tributil-sililo,
 20 cromato de bis-triisopentilsililo, cromato de bis-tri-2-
 etilhexilsililo, cromato de bis-tridecilsililo, cromato
 de bis-tri-(tetradecil)-sililo, cromato de bis-tribencil-
 sililo, cromato de bis-trifenetilsililo, cromato de bis-
 trifenilsililo, cromato de bis-tritolilsililo, cromato de
 25 bis-trixililsililo, cromato de bis-trinaftilsililo, croma-
 to de bis-trietilfenilsililo, cromato de bis-trimetilnaf-
 tilsililo, cromato de polidifenilsililo, cromato de poli-
 dietilsililo, y similares.

Aunque se pueden usar los cromatos de sililo
 30 tanto aril- como alcohol-sustituídos, se ha de observar

que los cromatos de arilsililo son más estables. Los cromatos de alcohilsililo, debido a su inestabilidad, y en algunos casos debido a que pueden ser espontáneamente explosivos, se han de manipular con grandes cuidados, y preferiblemente en solución o en atmósfera inerte, o en ambas.

Los cromatos de bis-triaromático-sililo tienen también la propiedad ventajosa de que se pueden manipular en presencia de la humedad atmosférica, durante períodos de hasta varias horas.

En la invención se puede efectuar la polimerización olefínica con el sistema catalítico de cromato de sililo y alcóxido de aluminio disuelto en un disolvente inerte, o disponerlos en una fase finamente dividida o dispersada, en el medio de reacción de disolvente orgánico. Análogamente, se pueden emplear depositados o adsorbidos en un soporte insoluble, de igual forma, haciendo uso de un material inorgánico insoluble, finamente dividido, tal como sílice, alúmina, mezclas de sílice-alúmina, y materiales inorgánicos similares de gran área superficial. Con esta última realización de la invención es con la que se consiguen extraordinarios resultados en las velocidades de polimerización y rendimientos de polímero, con este sistema catalítico, sin necesidad de separación del catalizador ni purificación de polímero, para separar residuos de catalizador.

Preferiblemente, cuando se emplea como catalizador sólido, o cuando se deposita o adsorbe sobre un soporte sólido insoluble, debe haber gran área superficial, para obtener el mayor contacto del catalizador con el monó-



mero. Por tanto, es muy ventajoso que los catalizadores sólidos estén finamente divididos, considerando la conveniencia o posibilidad de posterior separación por filtración, u otras operaciones de separación de catalizador, si se desea. Preferiblemente, se emplean soportes porosos que tienen grandes áreas superficiales para la adsorción y/o deposición de los cromatos de sililo, tal como del orden de 50 a 1000 m², o más, por gramo. Esto proporciona mayor facilidad de contacto del monómero olefínico con el catalizador. El tamaño de partícula de los soportes porosos no es crítico en la invención, pero puede proporcionar beneficios económicos y de manipulación de materiales, según las técnicas de recuperación empleadas.

En esta realización de la invención, es muy deseable que el soporte inerte esté completamente seco y libre de humedad y líquidos extraños, antes de ponerlo en contacto con el cromato de sililo. Esto se consigue normalmente por un simple calentamiento o secado previo del soporte del catalizador, con un gas inerte, antes de su uso. Sin embargo, se ha hallado con sorpresa que la temperatura de secado tiene un efecto apreciable sobre la productividad del sistema catalítico, y sobre la distribución de pesos moleculares e índice de fluidez del polímero producido.

El secado o activación del soporte se pueden efectuar casi a cualquier temperatura, hasta aproximadamente su temperatura de sinterización, durante un período de tiempo suficiente al menos para separar el agua adsorbida, pero evitando aquel que separe toda el agua químicamente unida. Para mayor conveniencia, una corriente de



gas inerte, a través del soporte durante el secado, ayuda al desplazamiento. Deben ser suficientes las temperaturas de aproximadamente 100 a 900°C, durante un corto período, de aproximadamente 2 horas, o así, si se usa un gas inerte bien seco, y no se deja que la temperatura suba tanto que se separen de la superficie del soporte los grupos hidroxilo químicamente unidos. Se cree que estos grupos son los causantes de los extraordinarios resultados obtenidos con estos soportes, ya que hay indicaciones de que tiene lugar alguna interacción entre el cromato de sililo y los grupos hidroxilo unidos del soporte de sílice, para anclar firmemente el cromato de sililo sobre el soporte.

Se puede usar cualquier grado o tipo de soporte, pero se prefiere la sílice microesferoidal de densidad intermedia (MEDI), para las resinas de mayor índice de fluidez. Este grado tiene un área superficial de 258 m²/g, y un diámetro de poro de aproximadamente 288 Å, aunque es igual de satisfactoria la sílice de densidad intermedia (DI), que tiene igual área, pero un diámetro de poro de 164 Å. También son muy satisfactorios otros grados, tales como la sílice G-968 y sílice-alúmina G-966, tal como son designadas por W. R. Grace and Co., que tienen áreas superficiales de 700 y 500 m²/g, respectivamente, y diámetros de poro de 50 y 70 Å. Entre grados diferentes de soportes se pueden esperar variaciones del control del índice de fluidez y de productividad de polímero.

Sin sujetarse a ninguna teoría concreta, se cree que el alcóxido de aluminio se comporta de alguna forma por la que no solo se reduce el compuesto de cromato de sililo a un punto catalítico más eficaz, sino que



también se afecta la longitud de cadena de la cadena polímera en crecimiento, haciendo que se escinda del punto catalítico al llegar a una longitud de cadena determinada, que es más corta que en el caso de que se usen solos los agentes reductores de trialcohol-aluminio. A veces es conveniente poner en contacto el compuesto de cromato de sililo con el soporte inerte antes de su contacto con el alcóxido de aluminio, o cualquier otro promotor o material catalítico. Esto asegura el control adecuado del peso molecular, según la invención, al disponer de los grupos alcóxido suficientes en el punto catalítico, después de haberse anclado firmemente en el soporte el cromato de sililo. Después de esto, si se desea, se pueden emplear también con el alcóxido otros agentes reductores, tal como dihidrocarburo-cinc o trihidrocarburo-aluminio, y particularmente trialcohol-aluminios. Así, se pueden emplear mezclas homogéneas de alcóxidos de aluminio y alcohol-aluminios, y obtener aún los beneficios de la invención.

El uso de alcóxidos de aluminio solos, como agente reductor, se prefiere más en la invención, ya que se producen polímeros que tienen la viscosidad intrínseca (η) más baja para un índice de fluidez o peso molecular número medio dados. Esto significa que la distribución de pesos moleculares del polímero es más estrecha, y que está relativamente exento de "colas" de mayor peso molecular, o de fragmentos de pesos extremos, que tienen influencia adversa sobre las características de extrusión del polímero.

Sin embargo, el tratamiento posterior del cromato de sililo soportado, con una pequeña cantidad de otro



promotor, tal como un trihidrocarburo-aluminio, tras exposición al alcóxido de aluminio, o incluso conjuntamente con ella, perfecciona a veces la velocidad de polimerización y rendimiento del polímero.

5 Este perfeccionamiento de velocidad y rendimiento bien podría ser debido a la actividad del compuesto de órgano-aluminio u órgano-cinc, actuando como lavador de impurezas del sistema, ya que se obtienen unas velocidades y rendimientos esencialmente equivalentes cuando se
10 usan los alcóxidos de aluminio junto con reactivos muy purificados. Entre los hidrocarburos metálicos usados para los fines de la invención, sea cual sea su función real, se incluyen compuestos de fórmula R_yMeX_z , donde R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 14 átomos de
15 carbono, Me es un metal anfótero tal como aluminio o cinc, X es un halógeno o hidrógeno, e y es un entero de 2 a 3, inclusive, y z es un entero de 0 a 1, inclusive, siendo la suma de y y z igual a la valencia del metal Me. Se prefieren los compuestos de metal y alcohol inferior, ejemplificados por el trietil-aluminio, triisobutil-aluminio,
20 trioctil-aluminio, bromuro de dibutil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, hidruro de dietil-aluminio, dicloruro de butil-aluminio, dietil-cinc, diisopropil-cinc, y similares. Sin embargo, dado que su uso no es parte esencial de este procedimiento ni del sistema catalítico empleado,
25 la cantidad usada no es crítica. Se usan generalmente en pequeñas cantidades, en comparación con el alcóxido de aluminio, es decir, de aproximadamente 0,1 moles, o así, hasta aproximadamente 1 mol, por mol, por parte de
30 alcóxido.

326687



La reacción de polimerización se efectúa a temperaturas de aproximadamente 30°C, o menos, hasta aproximadamente 200°C, o más, dependiendo en gran parte de la presión de trabajo, monómero olefínico, catalizador concreto, y su concentración. Naturalmente, la temperatura de funcionamiento elegida depende también del índice de fluidez deseado para el polímero, ya que la temperatura es decididamente un factor para ajustar el peso molecular del polímero. La temperatura es preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 110°C, en la técnica de suspensión o "formación de partículas", y de 100 a 200°C en la "formación de solución". El control de la temperatura en el procedimiento es deseable, como se describe más adelante de forma más completa, para proporcionar diversos efectos sobre el peso molecular de los polímeros, así como para controlar la fase en que se preparan. Como en la mayoría de los sistemas catalíticos, las mayores temperaturas producen los polímeros de menor peso molecular peso medio, y, por tanto, de mayor índice de fluidez. De hecho, trabajando a las mayores temperaturas de polimerización, se pueden obtener polímeros con índice de fluidez de 100 a 1000, o más, que se pueden caracterizar como ceras, aún cuando tienen alta densidad.

Independientemente de que se empleen las bajas temperaturas "de formación de partículas", o las altas temperaturas "de formación de solución", una facultad exclusiva del presente sistema catalítico es la capacidad de llevar la polimerización hasta sólidos polímeros muy altos, sustancialmente más altos que los que se pueden obtener con cualquier otro sistema catalítico sin ensu-

326687



ciar el equipo.

5 La presión puede ser cualquier presión suficiente para iniciar la polimerización del monómero a alto polímero, y se puede efectuar a desde una presión subatmosférica, usando un gas inerte como diluyente, hasta una presión superatmosférica de aproximadamente 70.000 Kg/cm² manom., o más, pero la presión preferida está comprendida entre la atmosférica y aproximadamente 70 Kg/cm² manom. En presencia de un soporte finamente dividido, o de gran área superficial, para el cromato de sililo, para proporcionar gran superficie de contacto entre catalizador y monómero, se prefieren las presiones de 1,4 a 35 Kg/cm² manom. Sin embargo, como se puede ver por la discusión y reivindicaciones adjuntas, se puede emplear un intervalo grande de presiones para obtener los altos polímeros de la olefina.

10

15

El medio disolvente orgánico inerte, cuando se emplea en la invención, no es crítico de forma estrecha, pero debe ser inerte respecto al cromato de sililo catalizador, y al polímero olefínico producido, y estable a la temperatura de reacción usada. Sin embargo, no es necesario que el medio disolvente orgánico inerte actúe también como disolvente de la composición catalítica o del polímero producido. Entre los disolventes orgánicos inertes aplicables para tal fin se pueden mencionar los hidrocarburos alifáticos saturados, tales como hexano, heptano, isooctano, queroseno purificado, y similares; hidrocarburos cicloalifáticos saturados tales como ciclohexano, ciclopentano, dimetilciclopentano y metilciclohexano, y similares; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, to-

20

25

30

326687



lueno, xileno, y similares, e hidrocarburos clorados tales como clorobenceno, tetracloroetileno, o-diclorobenceno, y similares. Son medios disolventes particularmente preferidos el ciclohexano, pentano, hexano y heptano.

5 Cuando se desea efectuar la polimerización hás
ta un alto nivel de sólidos, como se ha indicado antes,
es desde luego deseable que el disolvente sea líquido a
la temperatura de reacción. Por ejemplo, trabajando a
una temperatura menor que la temperatura de disolución
10 del polímero en el disolvente, el procedimiento pueda
ser esencialmente un procedimiento de polimerización en
suspensión, en el que el polímero se separa realmente
del medio líquido de reacción por precipitación, y en el
que el cromato de sililo catalizador está disuelto, o
15 suspendido en forma de masa finamente dividida de sí mis-
mo, o sobre un soporte insoluble, como se ha expuesto an-
tes.

Desde luego, este sistema de suspensión depende
del disolvente concretamente empleado en la polimeriza-
20 ción, y de la temperatura de disolución del polímero pre-
parado. En consecuencia, en la realización de "forma de
partícula", es muy deseable trabajar a temperatura menor
que la temperatura de disolución normal de aquel polímero
en el disolvente elegido. Como ejemplo, el polietileno
25 aquí preparado tiene una temperatura de disolución en ci-
clohexano aproximadamente igual a 90°C, mientras que su
temperatura de disolución en pentano es de aproximadamen-
te 110°C. Es característico de este sistema de polimeriza-
ción "en forma de partículas" el que es posible un gran
30 contenido de sólidos polímeros, incluso a baja temperatu-

326687 10



ra, con tal de que exista una agitación que permita el mezclado adecuado del monómero con la masa en polimerización. Parece que aunque la velocidad de polimerización puede ser ligeramente más lenta a las menores temperaturas, el monómero es más soluble en el medio disolvente, contrarrestando así cualquier tendencia a bajas velocidades y/o bajos rendimientos.

También es característico que el monómero parece tener características de solubilidad sustancial, incluso en la porción sólida de la suspensión, de forma que mientras se proporcione agitación y se mantenga la temperatura de polimerización, se puede proporcionar un amplio intervalo de tamaños de partículas sólidas en la suspensión. La experiencia ha sido que la técnica de suspensión puede producir sistemas con más del 50% de sólidos, con tal de que se mantengan unas condiciones de fluidización y agitación suficientes. Se prefiere más particularmente efectuar el procedimiento de suspensión en el intervalo de 30 a 40% en peso de sólidos polímeros.

Además, una característica sustancial del procedimiento es la total ausencia de la acumulación llamada "de marfil", o de alto polímero, en las paredes y agitadores de la unidad de polimerización, problema característico de muchas otras técnicas de polimerización.

La recuperación del polímero del medio disolvente queda simplificada en esta realización a una simple operación de filtración y secado, y no se necesita gastar esfuerzos en limpieza de polímero y separación o purificación de catalizador. La concentración residual de catalizador en el polímero es tan pequeña que generalmente se

puede llegar a menos de 2 a 3 partes de cromo por millón de partes de polímero, y a tales niveles son inofensivos, y no se pueden observar en el polímero. De forma expeditiva, se pueden dejar en el polímero.

5 El funcionamiento a temperaturas mayores que la temperatura de disolución del polímero en el medio disolvente elegido, puede producir también un contenido mayor de sólidos polímeros en la solución. En esta realización, la temperatura debe ser lo suficientemente alta para permitir que el disolvente que se esté usando disuelva al me
10 nos 25 a 30% en peso de polímero. Por otra parte, la temperatura ha de ser lo suficientemente baja para evitar la destrucción térmica del polímero formado, y del catalizador concreto empleado. Así, el disolvente empleado se ha
15 de elegir teniendo en cuenta el catalizador de cromato de sililo elegido, para que no se sobrepasen los requisitos de temperatura para una disolución adecuada y existencia del catalizador. En general, para los diversos disolven-
20 tures comprendidas entre aproximadamente 100 y aproximadamente 200°C, y preferiblemente entre aproximadamente 130 y aproximadamente 170°C, han resultado generalmente ser óptimas para la práctica de tal polimerización en solución. Sin embargo, el polímero concreto que se esté produciendo tiene también un efecto significativo sobre la
25 temperatura óptima. Por ejemplo, los copolímeros de etileno-propileno producidos por el procedimiento son solubles en muchos de estos disolventes orgánicos a baja temperatura, y, por tanto, el uso de tales temperaturas es permisi-
30 ble en la invención, aunque tales temperaturas puedan no

326687

ser deseadas ni óptimas para producir polietileno u otros homopolímeros o copolímeros olefínicos.

Los disolventes constituyen una de las fuentes más significativas y discutidas de envenenamiento de catalizadores. Además, en los procedimientos de polimerización en solución de la técnica anterior empleando catalizadores que contienen metales de transición, se creía necesario el uso de grandes cantidades de disolvente, es decir, una relación disolvente: polímero del orden de 20:1. Tales grandes proporciones de disolvente aumentaban necesariamente mucho el problema de envenenamiento del catalizador. Sin embargo, en el presente procedimiento, la proporción de disolvente a polímero puede ser tan baja como 1:1, o incluso menor, manteniéndose así una productividad del catalizador y eficacia del sistema muy grandes.

Cuando el disolvente actúa como medio principal de reacción, es desde luego conveniente mantener el medio disolvente sustancialmente anhidro y exento de cualquier veneno posible del catalizador, redestilando o purificando de otra forma el disolvente, antes de su uso en el procedimiento. El tratamiento con un absorbente, tal como sílices de gran área superficial, alúminas, tamices moleculares, y materiales similares, es beneficioso para separar cantidades de trazas de contaminantes, que pueden reducir la velocidad de polimerización o envenenar el catalizador durante la reacción.

Sin embargo, también se puede efectuar la reacción de polimerización sin añadir medio de reacción disolvente, si se desea. Por ejemplo, el propio monómero líquido puede ser el medio de reacción, ya sea con los monóme-

326687^{10J}

ros normalmente líquidos como en la preparación de copolímeros de etileno-propileno usando propileno licuado, y otros monómeros normalmente líquidos similares, o trabajando a la presión suficiente para que se licúe un monómero normalmente gaseoso.

El hecho de que la velocidad de polimerización permanece elevada incluso a las grandes viscosidades que se encuentran a altos niveles de sólidos, es inesperado. Es particularmente sorprendente e inesperado el que la velocidad de reacción sigue siendo grande cuando se emplean monómeros gaseosos tales como etileno y propileno. Sin embargo, se ha hallado que las velocidades grandes de polimerización se mantienen aún cuando se usan estos monómeros gaseosos a presiones menores de 7 Kg/cm² manom., cuando la solución de reacción se agita mediante un agitador de gran velocidad y gran efecto de cizalla, particularmente uno accionado a velocidades mayores de 2000 rpm, y diseñado para que comunique a la solución una acción de cizalla considerable.

Otra ventaja particularmente importante que proporciona el presente procedimiento es que la solución de polímero de gran contenido de sólidos, una vez terminada la reacción de polimerización, es adecuada, sin más tratamiento, para aislar el polímero por técnicas de molienda, tales como las descritas en la Patente EE.UU 2.434.707, de W. A. Marshall. El "molino Marshall" funciona de la forma más ventajosa cuando la mezcla disolvente-polímero a tratar tiene gran contenido de polímero. El uso de tal molino cerrado permite también la recirculación de todo o parte del disolvente separado, al reactor de polimeriza-



ción, sin contacto con oxígeno ni vapor de agua de la atmósfera, que destruyen a muchos catalizadores que contienen metales de transición.

5 Todavía se proporciona otra ventaja del presente procedimiento manteniendo el catalizador y polímero, a medida que se forman, en solución homogénea en el medio disolvente. Al evitar la formación de una suspensión de polímero, la masa de reacción se comporta sorprendentemente como un fluido viscoso que se puede bombear y manipular por cualquiera de las técnicas normales para la manipulación de fluidos.

10

 Aún otra ventaja de tener al polímero soluble en el diluyente es que se pueden emplear altas temperaturas de reacción. Esto es ventajoso porque las altas temperaturas reducen la viscosidad de la solución, también hacen que la polimerización transcurra más deprisa, y permiten una separación más eficaz del calor de reacción, debido a la gran diferencia de temperaturas entre el reactor y el agua de enfriamiento, y también permiten el control del peso molecular del polímero, ya que las altas temperaturas de reacción producen generalmente la formación de polímeros de menor peso molecular. Este último factor es particularmente importante en la producción de ceras de gran índice de fluidez, como se expone más adelante, en las reivindicaciones adjuntas.

15

20

25

 La separación del polímero del medio disolvente no está limitada en la invención al uso de un molino Marshall, aunque se ha hallado que el molino Marshall es bien adecuado para su uso, y es preferido. Sin embargo, también se pueden emplear técnicas de precipitación y fil

30

326687



tración para recuperar el polímero, o concentrar la masa de polímero/disolvente por evaporación instantánea, u otro medio de separación de disolvente, seguido por mollienda con gran cizalla. Se dispone comercialmente de un
5 cierto número de otros molinos de gran cizalla adecuados, y, debido al bajo contenido de disolvente en la solución a tratar, también se pueden emplear con éxito, para realizar el aislamiento del producto polímero, otros dispositivos tales como extrusores con expulsión a la atmósfera,
10 molinos de rodillo para calandrado, molinos de rotor planetario, tal como el descrito en la Patente EE.UU 3.075.747, de W. L. Calvert, molinos Banbury, y similares. Por el término "molino de gran cizalla", tal como se usa en lo sucesivo, se quiere decir un molino que comprende rodillos
15 paralelos que tienen hilos de rosca entrelazados, y el término "condiciones de gran cizalla" significa aquellas condiciones que se consiguen en un molino de gran cizalla, o con mezcladores de gran velocidad accionados de forma adecuada, para materiales viscosos.

20 Se ha de entender que el sistema de gran cantidad de sólidos se puede emplear con el catalizador disuelto en el disolvente, o en estado sólido, como partículas finamente divididas, o depositado o adsorbido sobre un soporte, como se ha expuesto anteriormente, con tal de que
25 se mantengan las condiciones necesarias de agitación, presión, temperatura y similares, para proporcionar el contacto del monómero con el catalizador, y de que la presión y temperatura sean tales que inicien la polimerización de aquel monómero a polímero.

30 También se ha de entender que en la invención de

326687



que se trata se incluyen las técnicas para fluidizar el lecho de catalizador sólido en un sistema gaseoso, y ponerlo en contacto con una alimentación de olefina gaseosa, eliminando así el uso de disolventes líquidos y los consiguientes problemas de separación de disolvente y venenos del catalizador, como se ha mencionado antes.

La cantidad o concentración de cromato de sililo empleada en la invención no es crítica, y solo afecta primordialmente a la velocidad y rendimiento de polímeros obtenidos. Se puede variar de aproximadamente 1 a 25.000 ppm, basado en el peso de olefina cargada. Preferiblemente, y para mayor economía de la operación, la concentración se mantiene de aproximadamente 5 a 100 ppm. Evidentemente, cuanto menor sea el nivel de impurezas en el sistema de reacción, menor será la concentración de catalizador que se puede usar.

Según la experiencia con catalizadores soportados, se pueden obtener rendimientos mayores de 50.000 partes de polímero por parte de cromato de sililo. Se prefiere que el soporte sea de 10 a 100 veces la cantidad en peso del catalizador de cromato de sililo. Sin embargo, la relación no es crítica, y se puede variar mucho.

Entre las olefinas que se pueden polimerizar están aquellas que contienen de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Son ilustrativas entre ellas, aunque no limitativas, el etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 3-metilbuteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1, 3-etilbuteno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, 4,4-dimetilpenteno-1, 4,4-dietilhexeno-1, 3,4-dimetilhexeno-1, 4-butil-1-octeno, 5-etil-1-deceno, y similares. Tales compuestos

326687



se pueden polimerizar individualmente, para producir homopolímeros, o en combinación, para producir copolímeros de dos o más comonómeros. Las monoolefinas se pueden copolimerizar también, para producir copolímeros, con diolefinas tales como butadieno, dicitclopentadieno, y diolefinas similares, obteniendo así copolímeros insaturados reticulables. El polietileno es el homopolímero particularmente preferido. Son copolímeros preferidos aquellos que contienen una proporción principal de etileno, propileno o buteno interpolimerizados, junto con una pequeña proporción de cualquier otro monómero copolimerizable con los mismos. Los copolímeros particularmente preferidos son los copolímeros de etileno-propileno o etileno-buteno, que tienen hasta 50% en peso de propileno o buteno interpolimerizados.

En este sistema, las alfa-olefinas, en combinación con el etileno, parecen servir como agentes de transferencia de cadena, y sirven eficazmente para cierta medida de control del peso molecular. Así, se ha observado que los polímeros que contienen las mayores cantidades de alfa-olefina polimerizada en ellos, se caracterizan por unos índices de fluidez algo más altos. En consecuencia, la técnica se puede usar para preparar copolímeros de casi cualquier índice de fluidez que se desee.

Sirviendo también como lo que parece ser una capacidad de agente de transferencia de cadena, se encuentra el hidrógeno añadido junto con el monómero olefínico. Aunque la presencia de hidrógeno no es necesaria ni crítica en la invención, proporciona otra técnica para el control del peso molecular de los polímeros producidos, ob-

326687 10 JUN 1964



servándose el mayor aumento de los índices de fluidez para la mayor cantidad de hidrógeno añadido al sistema. Además, la adición de hidrógeno al sistema parece estrechar la distribución de pesos moleculares del polímero, lo que es deseable para ciertos usos finales. En la mayoría de los casos, el control adecuado del índice de fluidez se puede conseguir sin el uso de hidrógeno, por los métodos aquí mencionados; sin embargo, se desea a menudo su uso por su efecto sobre la distribución de pesos moleculares. Si se desea, las relaciones molares pueden variar libremente entre 0,001 hasta aproximadamente 10, o más, moles de hidrógeno por mol de olefina, obteniéndose aún polímeros sólidos muy útiles. Se usan preferiblemente hasta de 0,01 a 0,5 moles de hidrógeno por mol de olefina, para el control de la distribución de pesos moleculares y del índice de fluidez, aunque se pueden preferir cantidades mayores para obtener resultados específicamente deseados, como, por ejemplo, se expone en los ejemplos adjuntos.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la invención, pero no se han de considerar como limitadores de ninguna forma. Se presentan para ilustrar las varias realizaciones de la invención, y una forma conveniente de efectuar la polimerización. Sin embargo, como se ha indicado antes, hay numerosas variaciones del procedimiento, para obtener resultados que se puedan desear dentro de la invención. A no ser que se indique otra cosa, todas las partes y tantos por ciento son en peso. El índice de fluidez de la resina (IF) se midió por el método de ensayo ASTM D-1238-62T, y el índice de fluidez con gran carga (IFGC) se determinó por el mismo ensayo, pero con una carga de $30,8 \text{ kg/cm}^2$ en

326687



la prensa del medidor de índices de fluidez, en vez de la presión de $3,1 \text{ kg/cm}^2$ (1-P) requerida por el ensayo normal.

Control

5

En un autoclave de 1 litro, agitado, purgado continuamente con nitrógeno, se pusieron 500 ml de n-hexano seco y 0,4 g de sílice microesferoidal de densidad intermedia, que se había secado previamente por fluidización en nitrógeno a 200°C durante al menos 2 horas. Luego se añadió cromato de bis-trifenilsililo (10 mg), y el contenido del reactor se agitó durante 15 min. Al final de este período se introdujeron 0,2 milimoles (mmoles) de trietil-aluminio. Luego se cerró herméticamente el reactor, y se interrumpió la purga de nitrógeno. Después se calentó el reactor a 88°C , y luego se llevó a presión, con 28 kg/cm^2 manom. de etileno, y se introdujo el etileno necesario para mantener esta presión. Por enfriamiento exterior, se mantuvo la temperatura de polimerización a aproximadamente 95°C durante 2 horas. Al final de este período se interrumpió la alimentación de etileno, se enfrió el reactor a 70°C , se puso en comunicación con la atmósfera, y se desmontó. El rendimiento de polietileno blanco en partículas fue de 134 g (IF-1P = 0,008; IFGC = 2,9).

15
20
25

Ejemplo 1

Cuando se añadió etóxido de dietil-aluminio al catalizador, además de trietil-aluminio, el índice de fluidez del polímero resultante aumentó sustancialmente, como se muestra por los datos de la siguiente Tabla 1. En

30

326687

10 JUN 1961



estos experimentos, el etóxido se añadió al catalizador aproximadamente 1 min antes de la adición del trietil-aluminio, pero siguiendo por lo demás el método del control. En el segundo grupo de experimentos se siguió el mismo método, pero usando una presión de etileno igual a 42 kg/cm², y una sílice de densidad intermedia, en vez de la sílice microesferoidal, y en los dos últimos experimentos el tiempo de reacción fue de 1,75 horas y 1,5 horas, respectivamente. Como se muestra en la Tabla 1, la columna ADA son los milimoles de alcóxido de dietil-aluminio, TEA son los milimoles de trietil-aluminio, y la relación molar es la de etóxido a trietilo.

326687



TABLA 1

<u>ADA</u>	<u>TFA</u>	<u>Relación molar</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>	<u>Rendimiento, g</u>	<u>I-P</u>	<u>Indice de fluidez IFGC</u>
nada	0,26	Control	95	134	0,008	2,9
0,05	0,20	0,25	95	130	0,02	5,0
0,13	0,079	1,65	92	122	0,21	17,0
0,16	0,065	2,5	92	130	0,40	32,1
0,19	0,072	2,6	94	133	0,34	24,2
0,21	0,058	3,6	90	140	0,32	26,3
0,25	0,055	4,5	90	120	0,30	23,4
0,27	0,039	7,0	91	196	0,29	20,0
nada	0,18	Control	98	240	0,006	1,4
0,018	0,18	0,1	98	282	0,06	9,2
0,18	0,18	1,0	98	243	0,18	18,0
0,18	0,09	2,0	98	248	0,56	59
0,18	0,09	2,0	98	192	0,57	48

1 28 1

300149-01

326687

10



Ejemplo 2

Se siguió el mismo método que en el anterior Control, pero en vez de trietil-aluminio se usaron 0,1 mmoles de metóxido de dietil-aluminio y 0,2 mmoles de trietil-aluminio. La reacción produjo 141 g de polietileno (IF = 0,054; IFGC = 7,8).

Ejemplo 3

Se empleó el mismo método que en el Control, pero en vez de trietil-aluminio se añadieron 0,2 mmoles de dióxido de dietil-aluminio y 0,1 mmoles de trietil-aluminio. Se obtuvo un rendimiento de 134 g de polietileno (IF = 0,54; IFGC = 51,6).

Ejemplo 4

Se siguió el mismo método que en el Control, pero en vez de trietil-aluminio se usaron solo 0,2 mmoles de etóxido de dietil-aluminio. En un tiempo de reacción de 1,5 horas, se obtuvieron 195 g de polietileno (IF = 0,18; IFGC = 14,2). El polímero tenía una distribución más estrecha de pesos moleculares.

Ejemplo 5

Se empleó el mismo método del Ejemplo 4. En vez de cromato de bis-trifenilsililo, se usaron 10 mg de cromato de bis-trimetilsililo con 0,3 mmoles de etóxido de dietil-aluminio. En un tiempo de polimerización de 1 hora a de 90 a 92°C, se obtuvieron 85 g de polietileno (IF = 0,22; IFGC = 16).

326687



Ejemplo 6

5 Se usó el mismo método que en el Ejemplo 4. En vez de cromato de bis-trifenilsililo, se emplearon 10 mg de cromato de polidifenilsililo con 0,2 mmoles de etóxido de dietil-aluminio. En un tiempo de polimerización de 2 horas a 90°C se obtuvieron 117 g de polietileno (IF = 0,16; IFGC = 11,7).

Ejemplo 7

10 Se empleó el mismo método que en el Control, pero en vez de trietil-aluminio se usaron 0,1 mmoles de dietoxi-aluminio-etilo y 0,1 mmoles de trietil-aluminio. El rendimiento de polietileno fue de 30 g (IF = 0,30; IFGC = 24,0).

15

Ejemplo 8

20 Se siguió el mismo método que en el Control. En vez de trietil-aluminio se añadieron 0,4 mmoles de dietil-cinc. El rendimiento de polietileno fue de 29 g (IF = no hubo flujo; IFGC = 0,56). Cuando el alcoholo consistió en 0,2 mmoles de etóxido de dietil-aluminio y 0,2 mmoles de dietil-cinc, el rendimiento fue de 70 g de polietileno (IF = 0,096; IFGC = 13,3).

25

Ejemplo 9

30 Se siguió el método del Control, pero usando 0,24 mmoles de triisobutil-aluminio como control, en vez de trietil-aluminio. El rendimiento de polietileno fue de 151 g (IF = 0,02; IFGC = 3,7). Cuando el promotor consistió en 0,16 mmoles de isobutóxido de diisobutil-aluminio,

326687



con 0,14 mmoles de triisobutil-aluminio, el rendimiento fue de 160 g de polietileno (IF = 0,097; IFGC = 14,8).

Ejemplo 10

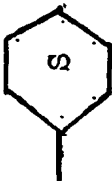


5 En una serie de experimentos para evaluar el efecto de los grupos alcóxido, se experimentó con diversos cocatalizadores (0,18 mmoles) con cromato de bis-trifenilsililo, en 500 ml de n-hexano seco, como se describe en el anterior Control, usando los mismos 10 mg de cromato de bis-trifenilsililo soportados sobre los 0,4 g de sílice microesferoidal de densidad intermedia, activada a 200°C. Para todas las experiencias se usó una presión de etileno de 21 kg/cm² manom. Los alcóxidos tenían la fórmula (C₂H₅)₂AlOR, donde R se varió de la forma indicada por la reacción del correspondiente alcohol con trietil-aluminio.

10

15

TABLA 2

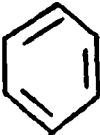
Influencia de diversos cocatalizadores de alcóxido

R Cocatalizador	T, °C	Rendimiento, g/hora	Indice de fluidez IP	Indice de fluidez IOP	η_{sp}	% de ciclohexano soluble a 80°C
CH ₃	89	181/1,5	0,08	9,3	3,5	3,8
C ₂ H ₅	90	195/1,5	0,18	14,2	3,0	3,7
C ₃ H ₇	91	136/1,0	0,13	9,1	3,0	3,8
C ₄ H ₉	91	140/1,0	0,11	11,1	3,4	3,2
C ₆ H ₁₃	90	134/1,0	0,06	8,0	3,4	3,0
isopropil	89	179/1,5	0,09	6,4	3,7	2,6
isobutil	90	110/1,0	0,18	15,9	3,0	3,6
isoamil	90	128/1,0	0,02	3,7	4,3	4,0
terc-butil	90	116/1,5	0,10	14,6	3,4	5,7
	90	139/1,0	0,04	4,4	4,2	3,2
CH ₂ - 	90	121/1,0	0,03	5,1	4,2	3,9
fenil	91	120/1,0	1,57	102,0	1,8	9,0
	89	50/1,5	0,02		4,5	4,0

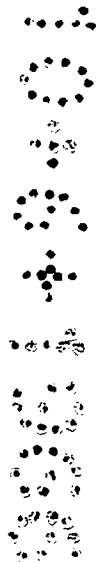
326687



TABLA 2 (Continuación)

Cocatalizador	T, °C	Rendimiento, g/hora	Indice de fluidez IP	Indice de fluidez IOP	[η]	% de ciclohexano soluble a 80°C
<chem>CH2CH2</chem> 	88	88/1,5	0,007	3,6	5,6	5,6
beta-naftil	90	115/1,0	0,14	15,2	3,2	11,1
<chem>CH2C(CH3)3</chem>	90	128/1,0	0,04	8,3	4,2	4,5
2-etilhexil	90	147/1,5	0,07	8,9	-	3,2
isooctil	90	117/1,0	0,15	12,2	-	-
pinilmetil	90	141/1,0	0,03	4,2	-	3,8
norbornilmetil	90	118/1,0	0,03	4,0	-	5,9

326687



326687

10



Ejemplo 11

En una serie de experimentos con diversos soportes de catalizador, se observan variaciones entre los diferentes soportes, tanto en rendimiento como en índice... de fluidez final del polímero obtenido. Empleando la técnica descrita en el anterior Control, usando una relación 1:1 entre EtOAlEt_2 y Et_3Al , a de 88 a 95°C, y con 21 kg/cm² manom. de etileno, se obtuvieron rendimientos que variaban entre 17 y 181 g de polímero.

10

TABLA 3

Soporte	Rendimiento, g/hora	Índice de fluidez	
		IF	IFGC
Sílice microesteroidal de densidad intermedia	181/2	0,23	21,5
Sílice de densidad intermedia	180/2	0,17	17,2
Sílice Cab-O-Sil (no porosa)	51/2	0,02	3,6
Sílice G-968	173/2	0,01	1,5
Sílice-alúmina G-966	59/1,5	0,00	0,36
Sílice-alúmina G-966 [■]	17/2	0,00	0,11

15

20

[■] Usando solo AlEt_3 como control

Ejemplo 12

Usando hidrógeno como agente de transferencia de cadena, para mayor control y ajuste del peso molecular, se efectuó una serie de experimentos con un sistema catalítico mixto, de cantidades equimolares de trietil-aluminio y etóxido de dietil-aluminio, soportados en una sílice microesferoidal de densidad intermedia, a aproximadamente 90°C, en hexano, de la misma forma que en el ante-

25

30

326687

10



rior ejemplo de Control, con etileno a presiones de 21 kg/cm², y las presiones de hidrógeno indicadas en la Tabla 4.

TABLA 4

Presión de H ₂ , kg/cm ²	Rendimiento, g/hora	Indice de fluidez	
		IF	IFGC
0	181/2	0,23	21,5
0,7	198/2	1,94	143
1,75	173/2	4,35	298
3,5	174/2	6,66	371

Como se ha discutido antes, el etileno se puede copolimerizar, en el procedimiento de la presente invención, con otras alfa-olefinas que contienen insaturación olefínica, como por ejemplo propileno, 1-buteno, hexeno, neohexeno, estireno, y compuestos similares que contienen el grupo insaturado $\text{>C}=\text{C}<$, incluyendo dienos conjugados y no conjugados.

Ejemplos 13 y 14

Para todos los experimentos de copolimerización se usó un reactor de 1 litro, con agitación. En el método usual, se introdujeron 500 ml de hexano seco en el reactor, mantenido bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se añadió a la reacción en soporte (0,5 g); después se introdujo cromato de bis-trifenilsililo (0,010 g), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 15 min, y luego se añadieron los agentes reductores, EtOAlEt₂/Et₃Al (0,3 mmoles). El sistema se cerró herméticamente, y se introdu



jo en el reactor una cantidad dada de alfa-olefina. Luego se calentó el reactor hasta la temperatura de polimerización deseada (15 min), y se elevó la presión con etileno a 28 kg/cm^2 . La presión de etileno se mantuvo constante por introducción adicional durante toda la polimerización.

Para probar si tuvo lugar algo de homopolimerización de la alfa-olefina, los copolímeros de etileno preparados se sometieron a extracción con éter dietílico hirviendo, durante 5 horas, el cual disuelve a los homopolímeros amorfos. La pequeña cantidad de extractos obtenida no presentó las características de absorción infrarroja de los polímeros amorfos; por tanto, se llega a la conclusión de que la homopolimerización es despreciable.

Todos los copolímeros que se muestran en el Ejemplo 12 (Tabla 5) y Ejemplo 13 (Tabla 5), a continuación, tienen densidades que varían entre 0,938 y 0,956, y se produjeron con diversos soportes de catalizador. En la Tabla 5 se determinó el efecto del soporte del catalizador, para cuatro diferentes soportes de sílice hasta ahora descritos. En la Tabla 6 se ilustra el efecto de la temperatura de activación del soporte.

La resistencia de estos copolímeros al cuarteamiento bajo tensión es superior a la de los copolímeros producidos por otros sistemas catalíticos; se obtuvieron los valores F_{50} , es decir, el tiempo requerido para un fallo del 50%, en Igepal, a de 300 a 500 horas, para polímeros de índice de fluidez de 0,1 a 0,2.

TABLA 5

Efecto del soporte (5,7% de α -olefina; relación molar EtOAlEt₂:Et₃Al = 2; temperatura, 82°C)

Soporte	Rendimiento, g/hora	Indice de fluidez	
		lP	lOP
Copolimerización con buteno-1			
MEDI	219/2	0,70	72,0
DI	186/2	0,40	42,0
G-968	212/2	0,47	66,1
G-966	61/2	0,60	21,0
Copolimerización con propileno			
MEDI	231/2	1,35	93,7
G-968	202/2	0,58	50,3
G-966	97/2	0,09	12,6

326687

10



TABLA 6

Efecto de la temperatura de activación del soporte (8,3% en peso de buteno-1; relación molar EtOAlEt₂: Et₃Al = 2, total de 0,3 mmoles; temp. de polimerización = 70°C.

Soporte	Temperatura de activación	Rendimiento, g/hora	Indice de fluidez	
			LP	LOP
MEDI	200°C.	265/2	0,37	33,2
MEDI	480°C.	196/2	0,33	19,8
MEDI	630°C.	93/2	0,24	30,0
G-968	200°C.	203/2	0,16	23,5
G-968	360°C.	165/2	0,05	11,2
G-968 [Ⓜ]	444°C.	112/2	0,06	16,2
G-968	630°C.	48/2	0,02	3,2

326687



[Ⓜ] Nada de Et₃Al; solo se usó 0,25 mmoles de EtOAlEt₂.

326687



Ejemplo 15

Se empleó el mismo método que en los ejemplos 13 y 14. El catalizador estuvo compuesto por 0,5 g. de sílice MEDI (secada a 200°C), 10 mg de cromato de bis-trifenilsililo, 0,1 mmoles de etóxido de dietil-aluminio; y 0,92 mmoles de trietil-aluminio. En vez de propileno, se introdujeron en el reactor 20 g de butadieno. En un tiempo de polimerización de 1 hora a 85°C, se obtuvieron 23 g de copolímero (IF = 0,023; IFGC = 9,0). El copolímero contenía aproximadamente 2,5% de butadieno combinado, según se determina por la insaturación residual del polímero, haciéndole fácilmente reticulable mediante catalizadores de radicales libres y/o compuestos de azufre.

Ejemplo 16

Usando el mismo método que en el anterior Control, pero añadiendo, en vez de solo trietil-aluminio, 0,30 mmoles de etóxido de dietil-aluminio y 0,068 mmoles de trietil-aluminio, seguido por 2,5 ml de dicitopentadieno. En 1,5 horas a 86°C, se obtuvieron 23 g de un copolímero que contenía 1,8% de dicitopentadieno combinado, según se determina por medida de la banda de 10,58 micras en un espectro infrarrojo.

Ejemplo 17

Para preparar el catalizador, en una botella de 200 ml se cargaron 100 ml de n-hexano seco, 0,200 g de cromato de bis-trifenilsililo y 8,2 g de sílice G-968, que se había secado a 520°C. La botella se cerró hermeticamente bajo atmósfera de nitrógeno, y el contenido se

326687



agitó durante 1 hora, para completar la adsorción del cro-
mato sobre la sílice. Al cabo de este tiempo, se añadie-
ron 5 mmoles de cocatalizador de ciclohexilmetóxido de
dietyl-aluminio, para completar la preparación del catali-
zador.

5

En un autoclave de acero, de 19 litros, se car-
garon 6,5 kg de n-hexano, que se había previamente purifi-
cado y desgasificado para separar el aire. El autoclave
se purgó con nitrógeno y se calentó a 85°C. Luego se aña-
dió propileno, para llevar la presión a 4,9 kg/cm² manom.,
y luego se añadió etileno, para llevar la presión total
a 9,45 kg/cm² manom. En este momento se añadió al reactor
la suspensión de catalizador antes preparada, a través de
un cierre de presión, y se añadió etileno para llevar la
presión total a 14 kg/cm² manom. Luego se introdujo etile-
no de acuerdo con la demanda, a una temperatura de reac-
ción de 90°C, para mantener esta presión durante 3,75 ho-
ras, momento en el que el polímero se descargó del reac-
tor y se secó. El rendimiento fue de 1957 g de copolímero
de etileno-propileno, que contenía 12% de propileno; índi-
ce de fluidez, 2,3; índice de fluidez bajo gran carga,
190,7.

10

15

20

Ejemplo 18

El catalizador se preparó como en el ejemplo
anterior, con 4,0 g de sílice microesferoidal de densidad
intermedia, 0,1 g de cromato de bis-trifenilsililo y 2,5
mmoles de ciclohexilmetóxido de dietyl-aluminio. En el
reactor de 19 litros se cargaron 6,5 kg de n-hexano, se
desgasificó para separar el aire, y se trató con 0,7 mmo-

25

30

326687

10 JUL



les de trietil-aluminio, para barrer las impurezas residuales. El reactor se calentó a 85°C, se cargó con hidrógeno a 3,5 kg/cm² manom., se añadió el catalizador preformado, y se añadió etileno hasta 21 kg/cm² manom. La temperatura se elevó rápidamente a de 96 a 98°C, y se mantuvo en este punto, con enfriamiento, durante toda la experiencia. Se añadió etileno según la demanda, para mantener los 21 kg/cm² manom. Al cabo de 3,25 horas se sacó del reactor el polímero blanco, en partículas, y se secó. El rendimiento fue de 5264 g; índice de fluidez, 0,18; índice de fluidez bajo gran carga, 21,6.

Sin ninguna operación de separación de catalizador, el cromo residual en esta muestra es de menos de 2 ppm.

Como se ha demostrado en la homopolimerización, la variación de la cantidad de alcóxido presente no solo cambia el rendimiento, sino también el índice de fluidez del copolímero resultante, como se demuestra en la siguiente serie de experimentos, en los que la relación molar de alcóxido se varía de 0,5 a 6 moles por mol de alcoxil-aluminio. El efecto sobre el rendimiento e índice de fluidez se observa fácilmente, obteniéndose los mejores rendimientos y mayores índices de fluidez en el experimento en el que solo se emplea etóxido de dietil-aluminio.

En estos experimentos indicados en la Tabla 7, la copolimerización de buteno fue con cromato de bis-trifenilsililo (0,01 g) soportado sobre una sílice G-968, mientras que para el propileno se soportó el mismo catalizador en una sílice MEDI.

TABLA 7

Efecto de la relación EtOAlEt₂:Et₃Al (5,7% en peso de alfa-olefina; temp. de polimerización = 80°C;
EtOAlEt₂ + Et₃Al = 0,3 mmoles)

	Relación molar EtOAlEt ₂ :Et ₃ Al	Rendimiento, g/hora	Indice de fluidez	
			LP	LOP
Copolimerización con buteno-1				
	0,5	116/2	0,19	31,2
	2,0	212/2	0,47	66,1
	6,0	252/2	1,2	179,0
	EtOAlEt ₂ solo	234/2	1,4	120,0
Copolimerización con propileno				
	0,5	157/2	0,76	66,7
	2,0	231/2	1,35	93,7
	4,0	194/1	1,05	80,8
	EtOAlEt ₂ solo	272/2	0,76	60,0

326687



326687



El uso de triisobutil-aluminio y alcóxidos de diisobutil-aluminio provoca un sorprendente aumento del índice de fluidez del copolímero, cuando se usan juntos o cuando el alcóxido de diisobutil-aluminio se usa con alcóxidos de dietil-aluminio o compuestos de trietil-aluminio, aumento que no se observa cuando se usan tales mezclas en la homopolimerización de etileno. Por otra parte, la productividad no cambia significativamente.

Las diolefinas, conjugadas o no conjugadas, que tienen hasta aproximadamente 8 átomos de carbono, se copolimerizan fácilmente con las monoolefinas de la invención, como se demuestra en los Ejemplos 15 y 16.

Por elección de la temperatura de reacción, modificación de transferencia de cadena, combinación de comonomero y/o cocatalizador, se pueden preparar productos de casi cualquier índice de fluidez que se desee. Pueden variar entre las resinas duras y resistentes, de índice de fluidez menor de 0,1, a las ceras cristalinas duras y resistentes, de índices de fluidez iguales a 3000 o más, y son posibles las altas densidades, como se demuestra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 19

En un autoclave de presión, de 19 litros, se cargaron 7,0 kg de n-hexano seco, y se calentó a 170°C. Se añadió al disolvente (bajo presión) un catalizador premezclado consistente en 100 ml de n-hexano, 0,2 g de cromato de bis-trifenilsililo, 9,8 g de SiO₂ MEDI (previamente secada a 200°C), 3,6 mmoles de etóxido de dietil-aluminio, y 0,34 mmoles de trietil-aluminio, combinados en es-

326687



te orden. Luego se añadió hidrógeno al reactor ($p = 7$
kg/cm² manom), seguido por etileno a 35 kg/cm² manom. La
polimerización se efectuó a esta presión y a 170°C duran-
te 4,75 horas, tras lo cual se descargó del reactor la so-
lución de polímero. Una vez exenta de disolvente, se ob-
tuvieron 1250 g de cera que tenía un índice de fluidez ma-
yor de 3000, y una viscosidad intrínseca de 0,37, en deca-
lina a 130°C. El % de vinilo fue 0,54.

5

Ejemplo 20

10

En un par de experiencias parejas, efectuadas
en 500 cc de hexano, en un reactor de laboratorio, usando
0,4 g de sílice MEDI y 0,01 g de cromato de bis-trifenilsil-
lilo, se compara a continuación el efecto del hidrógeno y
cocatalizadores de aluminio, al preparar ceras de índice
de fluidez intermedio.

15

TABLA 8a

Cocatalizador	Temp., °C	Rendimiento, g/hora	H ₂ , kg/cm ² manom.	kg/cm ² manom. totales	IF de la cera	% de vi- nilo
EtOAlEt ₂ , 0,18 mmoles, y Et ₃ Al, 0,06 mmoles	154	84/1,0	0	35	160	0,46
EtOAlEt ₂ , 0,18 mmoles, solo	162	94/1,0	3,5	35	1000	0,71

326687



326687

326687



Ejemplo 21

Efectuadas de forma similar, pero en equipo grande, se hicieron 3 experiencias adicionales, de forma
5 análoga, pero manteniendo el cocatalizador constantemente a 3,6 mmoles de EtOAlEt_2 y 0,34 mmoles de Et_3Al , en un reactor de 19 litros, en 10.000 cc de hexano, usando aproximadamente 9,5 g de sílice MEDI que contenía 0,2 g de cromato de trifenilsililo, a temperatura de reacción uniforme,
10 forme, igual a 170°C .

TABLA 8b

Rendimiento, g/hora	Presión de H ₂ , kg/cm ² manom.	Presión total, kg/cm ² manom.	$[\eta]$	Indice de fluidez	% de vi- nilo
1100/4,75	3,5	35	0,5	1500	0,74
1250/4,75	7	35	0,37	3000	0,54
1500/4,75	9,8	35	0,49	4000	0,61

326687



326687



Como se ha indicado antes, el alcóxido se puede preparar in situ en el sistema catalítico, por adición del alcohol o fenol que forma el alcóxido, al cromato de sililo, junto con, antes o después de añadir el triálcohil
 5 -aluminio para los mismos efectos, o similares, como se demuestra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 22

De forma similar a las experiencias anteriores,
 10 se efectuaron tres experimentos en 500 cc de hexano, usando 0,4 g de sílice MEDI secados a 200°C, y 10 mg de cromato de trifenilsililo. Se usó etileno a presión de 21 kg/cm² manom., a una temperatura de polimerización de 91°C. En la
 15 primera experiencia se usó solo etóxido de dietil-aluminio. En las otras dos experiencias se preparó in situ.

TABLA 9

	<u>EtOAlEt₂, mmoles</u>	<u>EtOH, mmoles</u>	<u>TEA, mmoles</u>	<u>Rendimiento, g/hora</u>	<u>Indice de fluidez</u>	
					<u>IP</u>	<u>IOP</u>
20	0,18	-	-	195/1,5	0,18	14,2
	-	0,19 ^{II}	0,20	116/1,0	0,16	13,0
	-	0,19	0,20 ^{II}	114/1,0	0,27	24,8

^{II} Primero que se añadió.

25

Ejemplo 23

Se empleó el mismo método que en el Control. En vez de trietil-aluminio se añadieron 0,19 mmoles de etanol y 0,20 mmoles de trietil-aluminio, el uno poco después del
 30 otro. En 1 hora se obtuvo un rendimiento de 116 g de polie

32668710



tileno (IF = 0,16; IFGC = 13,0).

Ejemplo 24

5 En el método usual, se introdujeron 500 ml de
hexano seco en un reactor de 1 litro, con agitación, y
se añadieron 0,5 g de sílice MEDI. Luego se añadieron
0,01 g de cromato de bis-trifenilsililo, y la mezcla se
agitó durante 15 min, tras lo cual se añadió el agente
reductor EtOAlEt_2 (0,3 mmoles). Luego se añadieron al
10 reactor 5 cc de hexeno-1. El reactor se calentó a la tem-
peratura de polimerización deseada, y se puso a presión
con etileno a 21 kg/cm^2 . Después de 1,5 horas a de 90 a
93°C, durante el cual tiempo se introdujo etileno para
mantener la presión, se obtuvo un rendimiento de 170 g de
15 polímero, con índice de fluidez de 1,20, y IFGC igual a
77,5. El contenido de metilo en el copolímero de etileno
-hexeno fue de 0,125%.

La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en los Estados Unidos de América, el 14 de Mayo
20 de 1.965, bajo el número 455.975, se acoge a los benefi-
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

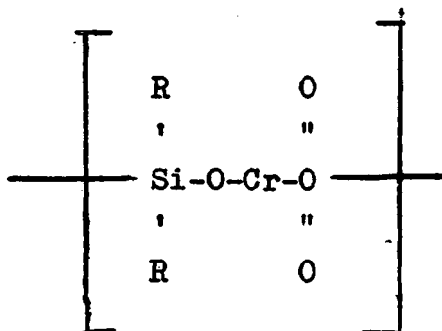
N O T A

24 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten



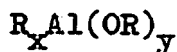
te de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para la polimerización de olefinas mono insaturadas que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, que comprende poner en contacto dicha olefina con una cantidad catalítica de un cromato de sililo que tiene un grupo de fórmula:



10 en la cual R es un radical hidrocarbilo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono, caracterizado porque un compuesto de organoaluminio que tiene por lo menos uno y no más de dos grupos oxihidrocarbilo unidos al átomo de aluminio, es añadido al sistema catalizador.

15 2.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual el compuesto de organoaluminio tiene la fórmula:

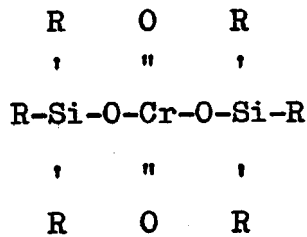


20 en la cual x e y son números enteros de 1 a 2 y en total conjuntamente 3, y R es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono.

3.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el cromato de sililo es un cromato de bis-trihidrocarbilsililo que



tiene la fórmula:



en la cual R es un radical hidrocarbilo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono.

5 4.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual el monómero olefínico tiene de 2 a 4 átomos de carbono.

5.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual el monómero olefínico contiene etileno.

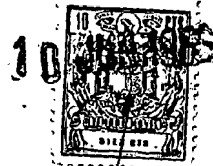
10 6.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual el monómero olefínico es una mezcla de etileno y un monómero olefínicamente insaturado copolimerizable con ella.

15 7.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual el cromato de bis-trihidrocarbilsililo es cromato de bis-trifenilsililo.

20 8.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual el catalizador es cromato de bis-trifenilsililo y el compuesto de organoaluminio es un alcóxido de dialcohol-aluminio.

24 9.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual el catalizador es cromato de bis-trifenilsililo y el compuesto de organoaluminio es un alcóxido de dietil-aluminio.

326687



10.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual el cromato de bis-trihidrocarbilsililo es adsorbido sobre un material inorgánico insoluble que tiene gran área superficial.

5 11.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 10, en el cual el material inorgánico insoluble es una sílice que tiene un área superficial de 50 a 1000 metros cuadrados por gramo.

10 12.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual está también presente un compuesto que tiene la fórmula $R_y M_e X_z$ en la cual R es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono, Me es aluminio o zinc, X se elige de entre hidrógeno o un halógeno, y es un número entero de 2 a 3 inclusive, y z es un número entero de 0 a 1, siendo la suma de y y z
15 igual a la valencia del metal Me.

13.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual el hidrógeno está presente en una cantidad de 0,001 a 10 moles por mol de olefina.

20 14.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual la polimerización se verifica en un medio orgánico inerte.

25 15.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 12, en el cual la polimerización se verifica en solución a una temperatura por encima de la temperatura de la disolución del polímero en el medio inerte.

30 16.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 12, en el cual la polimerización se verifica en una suspensión a una temperatura por debajo de la temperatura de disolución del polímero en el medio inerte.



10 JUN

17.- Un procedimiento como se reivindica en cualquier de los puntos 3 a 11 y 13 a 16 en el cual está presente un trialcohol-aluminio de fórmula AlR_3 en la cual R es como se define más arriba un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono.

5

18.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 17, en el cual el monómero olefínico contiene etileno.

19.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 17, en el cual el monómero olefínico es una mezcla de etileno y un monómero olefínicamente insaturado copolimerizable con ella.

10

20.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 17, en el cual el catalizador es una mezcla de cromato de bis-trifenilsililo, un alcóxido de dietil-aluminio y trietil-aluminio.

15

21.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 16, en el cual el hidrógeno está presente en una cantidad desde alrededor de 0,001 a 10 moles por mol de olefina.

20

22.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual el cromato de sililo es adsorbido sobre un material inorgánico insoluble de gran área superficial, el compuesto de organoaluminio es un alcóxido de dialquilaluminio en un medio orgánico inerte y la reacción está a una temperatura de desde 30°C. a 200°C. y a una presión suficiente para iniciar la polimerización de la olefina a polímero alto, y durante un tiempo suficiente para producir polímero sólido de por lo menos 25% de la masa de la reacción, estando dicho medio orgánico y dicha

25

30

10 JUN 1954



temperatura seleccionada de tal forma que los sólidos polímeros son sustancialmente insolubles en el medio orgánico a la temperatura de la reacción.

5 23.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 22, en el cual el cromato de bis-trihidrocárbilsililo es adsorbido sobre sílice de un área superficial de 50 a 1000 metros cuadrados por gramo.

10 24.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 23, en el cual el cromato de bis-trihidrocárbilsililo es cromato de bis-trifenilsililo.

 25.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 24 en el cual el hidrógeno está presente en una cantidad de desde 0,001 a 10 moles por mol de olefina.

15 26.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 24 en el cual el monómero olefínico contiene etileno.

 27.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 24, en el cual el monómero olefínico es una mezcla de etileno y un monómero olefínicamente insaturado copolimerizable con ella.

20 28.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 27, en el cual el monómero copolimerizable es propileno.

25 29.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 27, en el cual el monómero copolimerizable es buteno.

 30.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 27, en el cual el monómero copolimerizable es una diolefina.

30 31.- Un procedimiento para la polimerización de

326687



olefinas mono insaturadas que contienen de 2 a 10 átomos de carbono.

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

5 Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 JUN 1966

P. A.

Alberto de Elzaburu
For/Polen