



La presente invención se refiere a un sistema catalítico mejorado para la polimerización de etileno, para formar homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno y otras α -olefinas y/o diolefinas.

5 La patente EE.UU. 3.379.706 expone que ciertos compuestos metálicos π -alílicos tienen actividad como catalizadores de polimerización, incluyendo oligomerización. Respecto a la polimerización de etileno, se expone, por ejemplo, que el tris- π -alilcromo (π -alilcromo (III)) po-
10 limerizará etileno formando polietilenos lineales que tienen espectros infrarrojos idénticos a los espectros de los llamados polietilenos Ziegler, sin embargo a un nivel de productividad del orden de solo 5 a 36 gramos de polímero por gramo de cromo por hora.

15 Se ha hallado ahora que, en la polimerización catalítica de etileno usando un compuesto de alil cromo como catalizador, la productividad puede ser aumentada en tanto como 1 millón por cien, usando como catalizador un complejo de π -alilcromo (III) que ha sido reducido, al menos en
20 parte, al estado de valencia de cromo (II), y que está soportado o depositado en un óxido inorgánico que tenga gran superficie.

Tomando como base este descubrimiento, se proporciona también un procedimiento mejorado para formar un catalizador de compuesto de π -alilcromo, que tiene alto nivel
25 de productividad, que comprende reducir al menos una porción de un compuesto de π -alilcromo (III) al estado de valencia de cromo (II), y depositar o adsorber el compuesto π -alilcromo reducido, sobre un óxido inorgánico que tiene
30 gran superficie específica.

374607



Según la presente invención, la reducción de al menos una porción de compuesto de π -alilcromo (III) a un estado de valencia de cromo (II), y el hecho de soportar el compuesto de alilcromo reducido sobre un óxido inorgánico que tenga gran superficie específica, proporcionan un catalizador para polimerización de etileno que tiene un nivel de productividad desusadamente alto.

Los complejos de π -alilcromo usados en la preparación de los catalizadores de la invención se obtienen generalmente haciendo reaccionar tricloruro de cromo y bromuro de alilmagnesio, a temperaturas menores que aproximadamente -17°C . Un método conveniente para su preparación está expuesto en Kurras y Klimsch, Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin, 6, 736 (1964), la cual exposición se incorpora aquí por referencia. Los complejos de alilcromo (III) así formados son estables en solución a temperaturas menores que aproximadamente -17°C , pero a temperaturas mayores se transformarán en complejos que contienen cromo en un estado de valencia mayor.

Al considerar los complejos de π -alilcromo como catalizadores de polimerización de etileno, se decidió determinar el efecto de usar como soporte un óxido inorgánico inerte, sobre la actividad catalítica. Cuando una muestra procedente de una solución de reserva, bastante reciente, de π -alilcromo fué absorbida en un soporte de gel de sílice, de gran superficie específica, que había sido previamente activado a 580°C , y el compuesto soportado fué usado como catalizador de polimerización de etileno, solo tuvo lugar esencialmente una dimerización del etileno a los butenos y algunas olefinas superiores, a las temperaturas



normales de polimerización de etileno, aún cuando el alil-
 cromo (III) soportado fué expuesto a temperaturas de poli-
 merización mayores de 70°C. Esto es algo significativo,
 ya que la dimerización de etileno solo ha sido ocasionada
 5 anteriormente por uso de alcoholos de aluminio como cata-
 lizadores, y no con compuestos de cromo orgánico como ca-
 talizadores.

Luego se dejó calentar la solución de reserva
 hasta temperatura ambiente, y permanecer a temperatura
 10 ambiente durante aproximadamente 10 min, y se observó que
 se formaba un precipitado que sugería la reducción del cro-
 mo a un estado de valencia menor. Luego se adsorbió una
 muestra de esta solución sobre un soporte de gel de síli-
 ce de gran área superficial, que había sido activado pre-
 15 viamente a 350°C, y, muy inesperadamente, el compuesto de
 alil cromo soportado se hizo muy activado para la polimeri-
 zación de etileno a polímeros de alto peso molecular, de
 alta densidad, que dieron espectros infrarrojos completa-
 mente distintos de los espectros infrarrojos de los llama-
 20 dos polietilenos Ziegler.

Aún fué más sorprendente el significativo aumen-
 to del nivel de productividad del catalizador soportado.
 En comparación con el mayor nivel de productividad, 36 g
 de polímero por gramo de cromo por hora, registrado por
 25 Wilke en la patente EE.UU. nº 3.379.706, se pudo conseguir
 una productividad de aproximadamente 400.000 g de polímero
 por gramo de cromo por hora, con los catalizadores sopor-
 tados de la presente invención. Esto supone una mejora
 del orden de más de 1 millón por cien.

30 Aunque no se desea limitarse a ninguna teoría,

28.1.70



se cree que el π -alilcromo (III) es reducido en solución a una especie activa que ha de estar presente cuando tenga lugar la absorción sobre el óxido inorgánico. Se cree que esta especie activa es π -alilcromo (II), que es el primer complejo formado en la reducción de π -alilcromo (III), y del que además se cree que existe como dímero consistente en dos átomos de cromo y cuatro grupos alilo. Además, la solución parecía estar en algún estado transitorio en el que el complejo de π -alilcromo (II) existe con el π -alilcromo (III) en algún equilibrio dinámico con complejos en los que el cromo está en un estado de valencia aún menor, tal como el que se supone causado por una nueva reducción del π -alilcromo (II). Esto fué indicado por la observación de que, una vez iniciada la reducción y calentada repetidamente la solución a aproximadamente 50°C durante cortos periodos de tiempo, para efectuar la toma de muestras con jeringa, para preparación del catalizador soportado, la solución, en un periodo de 2 semanas, pareció alcanzar un estado que produjo un catalizador soportado con un pico de productividad, seguido por un periodo en el que se obtuvieron catalizadores soportados de productividad progresivamente en disminución.

Lo que es igualmente significativo es que la simple absorción de un complejo de π -alilcromo sobre un soporte no es la vía hacia un catalizador de polimerización de etileno de gran productividad, ya que se ha observado que sometiendo un compuesto absorbido de π -alilcromo (III) a las temperaturas alevadas usualmente asociadas con las polimerizaciones de etileno a baja presión, no produce polímeros de alto peso molecular. Más bien, la



formación de un catalizador activo que tenga alto nivel de productividad requiere la operación de reducir antes o después de la deposición del compuesto sobre el soporte.

5 Como se ha sugerido antes, el acondicionamiento de un π -alilcromo (III) para deposición, para formar un catalizador activo, requiere solo un simple calentamiento a temperatura ambiente durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 min. La reducción a la forma activa está generalmente indicada por la formación de un precipitado de producto secundario inactivo. una vez
10 sucedido esto, la solución puede usarse en su totalidad, o ser llevada de nuevo a una temperatura reducida, del orden de aproximadamente -78°C , para ser conservada. En este caso, en que la solución es consumida de forma discontinua, usando técnicas que requieren un aumento de temperatura para evitar la condensación de humedad, se ha observado que el envejecimiento continúa, y tiene finalmente como resultado una pérdida eventual de actividad, tras
15 aproximadamente unos 15 ciclos a temperaturas mayores que aproximadamente -17°C , mínima temperatura de reducción corrientemente aceptada para el π -alilcromo (III), y probablemente también para los complejos de menor valencia.

20 Aunque la conversión de π -alilcromo (III) al complejo de π -alilcromo (II) tendrá lugar a temperatura ambiente durante un cierto periodo de tiempo, también se puede conseguir la conversión a otras temperaturas, desde aproximadamente -17°C hasta aproximadamente 80°C , siempre que se proporcione un tiempo adecuado para que tenga lugar la reducción. De nuevo, se señala que la reducción puede ser
25
30

374607



detectada observando la formación del precipitado.

Para preparar el catalizador completamente activo de la invención, el complejo reducido de π -alilcromo es puesto en contacto con, y soportado sobre o adsorbido por un óxido inorgánico sustancialmente anhidro. Entre los diversos óxidos inorgánicos que se pueden usar para formar el catalizador soportado se encuentran la sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de circonio, y óxidos similares, y mezclas de ellos, particularmente mezclas de sílice-alúmina, todos los cuales soportes son químicamente inertes respecto a la reducción de la actividad del complejo de π -alilcromo. Para que sean eficaces, estos soportes han de tener gran superficie específica, para absorber una cantidad suficiente de complejo de π -alilcromo y proporcionar un contacto suficiente entre el catalizador y el monómero. Como regla general, se deben emplear como soporte del catalizador óxidos inorgánicos que tengan una superficie específica comprendida entre aproximadamente 50 y aproximadamente 1000 m²/g. El tamaño de partícula de estos soportes no es particularmente crítico, con tal de que, sin embargo, el soporte tenga gran superficie específica.

Para preparar un catalizador adecuado, el soporte debe ser secado completamente antes de ser puesto en contacto con el compuesto de cromo orgánico. Esto se hace normalmente por simple calentamiento o secado previo del soporte, con un gas inerte, antes de su uso.

En este respecto, la temperatura de secado puede tener efecto sobre tanto el nivel relativo de productividad del catalizador como la distribución de pesos molecula-



res y el índice de fluidez del polímero producido.

5 El secado o activación del soporte se pueden
efectuar a casi cualquier temperatura, hasta aproximadamente
su temperatura de sinterización, durante un periodo de tiem
10 po al menos suficiente para eliminar el agua absorbida, al
tiempo que se evita un calentamiento que elimine toda el
agua unida químicamente. El paso de una corriente de gas
inerte por el soporte durante el secado ayuda de forma de-
seable al desplazamiento del agua absorbida. Las tempera-
15 turas de aproximadamente 200 a 900°C, durante un corto pe-
riodo de aproximadamente unas 6 horas, deben ser suficien-
tes si se usa un gas inerte bien secado, y no se deja que
la temperatura llegue a ser tan alta que elimine completa-
mente los grupos hidróxilo unidos químicamente en la super-
ficie del soporte.

Se puede usar aquí cualquier grado de soporte,
pero se prefieren la sílice microesferoidal de densidad
intermedia (MEDI), que tiene una superficie específica de
258 m²/g y un diámetro de poro de aproximadamente 200 ang-
20stroms, y la sílice de densidad intermedia (DI), que tiene
la misma superficie pero un diámetro de poro de 164 ang-
stroms. También son completamente satisfactorios otros gra-
dos, tales como la sílice G-968 y la sílice-alúmina G-966
según la designación de W.R. Grace and Co., que tienen su-
25perficies específicas de 700 y 500 m²/g, respectivamente,
y diámetros de poro de 50 a 70 angstroms. Se pueden espe-
rar variaciones del control de índice de fluidez y del nivel
de productividad de polímero entre diferentes grados de so-
portes, y también como resultado del uso de diferentes tem-
30peraturas de activación.

374607



Tras haberse formado el catalizador de π -alil-cromo soportado, la reacción de polimerización se efectúa poniendo en contacto etileno, solo o con otras olefinas que se estén copolimerizando con él, sustancialmente en ausencia de humedad y aire, con una cantidad catalítica del catalizador, a una temperatura y presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización. Si se desea, se puede usar un disolvente orgánico inerte como diluyente, y para facilitar la manipulación de materiales.

La reacción de polimerización se lleva a cabo a temperaturas desde aproximadamente 30°C o menos hasta aproximadamente 200°C o más, dependiendo en gran medida de la presión de trabajo, la presión de monómeros olefínicos distintos del etileno que pueden estar presentes, la presión de gases modificadores que puedan estar presentes en el sistema, así como del catalizador concreto y de su concentración. Naturalmente, la temperatura de trabajo elegida depende también del índice de fluidez deseado para el polímero, dado que tal temperatura es, decididamente, un factor en el ajuste del peso molecular del polímero. Preferiblemente, la temperatura es de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C en la técnica usual de suspensión o "formación en partícula", y de 100 a 200°C en la "formación en solución". Los polímeros de etileno de baja densidad se hacen usando el procedimiento de "formación en solución". También se pueden preparar homopolímeros de etileno de baja densidad usando el procedimiento de "formación de partícula", si la temperatura de activación del soporte es 580 a 420°C, si se han de preparar copolímeros de etileno. El control de temperatura en este pro-

374607



cedimiento 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 hacen. Igual que con la mayoría de los sistemas catalíticos, el uso de mayores temperaturas tiene como resultado la producción de polímeros de menor peso molecular peso medio, y, en consecuencia, de polímeros que tienen mayor índice de fusión.

La presión puede ser cualquier presión suficiente para iniciar la polimerización del monómero de polímero del alto peso molecular. Por tanto, la polimerización puede efectuarse a desde una presión subatmosférica, usando un gas inerte como diluyente, hasta una presión superatmosférica de hasta aproximadamente 70.000 kg/cm² manom. o más, pero la presión preferida es desde la atmosférica hasta aproximadamente 70 kg/cm² manom. Por regla general, se prefiere una presión de 1,4 a 56 kg/cm² manom. Sin embargo, como puede verse por la discusión y ejemplos adjuntos, se puede emplear una amplia extensión de presiones para obtener los polímeros de alto peso molecular.

La elección del medio disolvente orgánico inerte a emplear en el procedimiento de la invención no es estrechamente crítica, pero el disolvente debe ser inerte para el catalizador soportado de π -alilcromo y para el polímero olefínico producido, y ser estable a la temperatura de reacción usada. Sin embargo, no es necesario que el medio disolvente orgánico inerte actúe también como disolvente del polímero producido. Entre los disolventes orgánicos inertes aplicables para tal fin se pueden mencionar los hidrocarburos alifáticos saturados, tales como hexano,

374607



5 heptano, pentano, isooctano, queroseno purificado, y similares, hidrocarburos cicloalifáticos saturados tales como ciclohexano, ciclopentano, dimetilciclopentano y metilciclohexano y similares, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y similares, e hidrocarburos clorados tales como clorobenceno, tetracloroetileno, ortodichlorobenceno y similares. Son medios disolventes particularmente preferidos el ciclohexano, pentano, hexano y heptano.

10 Cuando se desea efectuar la polimerización hasta un alto nivel de sólidos, como se ha expuesto antes, desde luego es deseable que el disolvente sea líquido a la temperatura de reacción. Por ejemplo, trabajando a una temperatura menor que la temperatura de disolución del polímero en el disolvente, el procedimiento puede ser esencialmente un procedimiento en suspensión, en el que el polímero realmente se separa del medio líquido de reacción por precipitación, y en el que el catalizador está suspendido en forma finamente dividida.

20 Desde luego, el sistema de suspensión depende del disolvente concretamente empleado en la polimerización, y de la temperatura de disolución del polímero preparado en el disolvente. En consecuencia, en la realización en "forma de partícula" es muy deseable trabajar a una temperatura que sea menor que la temperatura normal de disolución del polímero en el disolvente elegido. Por ejemplo, el polietileno preparado aquí tiene una temperatura de disolución en ciclohexano de aproximadamente 90°C, mientras que en pentano su temperatura de disolución es aproximadamente 110°C. Es característico de este sistema de polime-

374607



rización en "forma en partícula" el que se puede conseguir un alto contenido de sólidos polímeros, incluso a bajas temperaturas, con tal de que haya agitación presente que permita la mezcla adecuada del polímero con la masa de polimerización. Parece que aunque la velocidad de polimerización puede ser ligeramente menor a las temperaturas menores, el monómero es más soluble en el medio disolvente, contrarrestando así cualquier tendencia a bajas velocidades de polimerización y/o bajos rendimientos de polímero.

También es característico que el monómero parece tener sustanciales características de solubilidad, incluso en la porción de sólidos de la suspensión, de manera que, siempre que se proporcione agitación y se mantengan las temperaturas de polimerización, se puede proporcionar amplio intervalo de tamaños de partículas sólidas en la suspensión. La experiencia muestra que la técnica en suspensión puede producir un sistema mejor que con 50% de sólidos, con tal de que se mantengan suficientes condiciones de fluidización y agitación. Es particularmente preferible hacer trabajar el procedimiento en suspensión en el intervalo de 30 a 40% en peso de sólidos polímeros.

La recuperación del polímero a partir del medio disolvente está simplificada a una simple operación de filtración y secado, y no se necesita gastar esfuerzos en limpieza del polímero y separación o purificación del catalizador. La concentración residual de catalizador en el polímero es tan pequeña que generalmente se pueden conseguir menos de 2 a 3 partes de cromo por millón de partes de polímero, y a tales niveles son inocuos y pasan desapercibidos en el polímero. Pueden ser dejados en el polímero, para ma-

374607



por conveniencia.

5 El trabajo a temperaturas mayores que la temperatura de disolución del polímero en el medio disolvente elegido también puede producir alto contenido de sólidos polímeros en solución. La temperatura empleada en esta realización de la invención ha de ser lo suficientemente alta para permitir que el disolvente a usar disuelva al menos de 25 a 30% en peso del polímero. Por otra parte, la temperatura ha de ser suficientemente baja para evitar la destrucción térmica del polímero formado y del catalizador. En general, para los diversos disolventes y el catalizador de π -alilcromo usados, se ha hallado que las temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 200°C, y preferiblemente entre aproximadamente 120°C y aproximadamente 170°C, son generalmente óptimas para la práctica de tal polimerización en solución. Sin embargo, el polímero concreto que se esté produciendo tiene también efecto significativo sobre la temperatura óptima. Por ejemplo, los copolímeros etileno-propileno producidos por este procedimiento son solubles en muchos de estos disolventes orgánicos a bajas temperaturas, y por tanto el uso de tales temperaturas es permisible en la invención, aunque tales temperaturas puedan no ser deseadas para la producción óptima de homopolímeros de etileno o de otros copolímeros.

15
20
25
30 Los disolventes constituyen una de las fuentes más significativas y vehatorias de envenenamiento del catalizador. Además, en los procedimientos anteriores de polimerización en solución, empleando catalizadores que contienen metal de transición, se creía necesario el uso

374607



de grandes cantidades de disolvente, es decir, de una relación en peso entre disolvente y polímero del orden de 20:1. Tales grandes proporciones de disolvente aumentaron mucho, necesariamente, el problema de envenenamiento del catalizador. En el presente procedimiento, sin embargo, la proporción entre disolvente y polímero puede ser tan baja como 1:1, o incluso menos, manteniendo así un nivel muy alto de productividad y eficacia del catalizador en el sistema.

Cuando el disolvente actúa como medio principal de reacción, es, desde luego, deseable mantener el medio disolvente sustancialmente anhidro y exento de cualquier posible veneno del catalizador, por redestilación u otra forma de purificación del disolvente antes de su uso en el procedimiento. El tratamiento con un absorbente tal como sílices de gran superficie específica, alúminas, tamices moleculares y materiales similares es beneficioso para eliminar las cantidades de traza de contaminantes que pueden reducir la velocidad de polimerización o envenenar el catalizador durante la reacción.

Sin embargo, también es posible hacer funcionar la reacción de polimerización sin añadir medio disolvente de reacción, si se desea. Por ejemplo, el propio monómero líquido puede ser el medio de reacción, ya sea con los monómeros que normalmente son líquidos en el comercio, tal como en la fabricación de copolímeros de etileno-propileno usando propileno licuado y otros monómeros similares licuados en el comercio, o trabajando bajo una presión suficiente para licuar un monómero normalmente gaseoso.

El hecho de que la velocidad de polimerización

374607



5 siga siendo alta, incluso con las altas viscosidades que se encuentran al alto nivel de sólidos, es inesperado. Es particularmente sorprendente e inesperado el que la velocidad de reacción siga siendo alta cuando se emplean monómeros normalmente gaseosos, tales como etileno y propileno. Sin embargo, se ha hallado que se mantienen altas velocidades de polimerización aún cuando se usen estos monómeros gaseosos a presiones menores de 7 kg/cm^2 manom., cuando la solución de reacción es agitada mediante un agitador de alta velocidad y alta cizalla, particularmente uno accionado a velocidades mayores de 2000 rpm y diseñado para que comunique a la solución una considerable acción de cizalla.

10 Otra ventaja particularmente importante proporcionada por el presente procedimiento es que la solución de polímero con gran contenido de sólidos, una vez completada la reacción de polimerización, es adecuada, sin más tratamiento adicional, para aislar el polímero por técnicas de molienda tales como las descritas en la patente EE.UU. nº 2.434.707 de W.A. Marshall, patente que se incorpora aquí por referencia.

15 Aún otra ventaja del presente procedimiento es proporcionada manteniendo el catalizador y el polímero, según se forma, en solución homogénea en el medio disolvente. Al evitar la formación de una suspensión de polímero, la masa de reacción se comporta, sorprendentemente, como fluido viscoso que puede ser bombeado y manipulado por cualquiera de las técnicas normales de manipulación de fluidos.

20 Aún otra ventaja de que el polímero sea soluble en el diluyente es que se pueden emplear altas temperaturas

374607



de reacción. Esto es ventajoso debido a que las altas temperaturas reducen la viscosidad de la solución. También hacen que la polimerización transcurra más aprisa, y permiten una eliminación más eficaz del calor de reacción, debido a la gran diferencia de temperaturas entre el reactor y el agua de refrigeración, y también permiten el control de peso molecular del polímero, dado que las altas temperaturas de reacción causan generalmente la formación de polímeros de menor peso molecular.

La separación de polímero del medio disolvente no está limitada en la invención al uso de un molino de alta cizalla, aunque se ha hallado que un molino Marshall es bien adecuado para ser usado aquí, y es preferido. Sin embargo, también se pueden emplear técnicas de filtración para recuperar el polímero, o concentrar la masa polímero-disolvente por evaporación instantánea, u otros medios de eliminación de disolvente, seguido por molienda con alta cizalla. Se dispone comercialmente de un cierto número de otros molinos de alta cizalla, y, debido al bajo contenido de disolvente en la solución a tratar, también se pueden emplear con éxito, para efectuar el aislamiento del producto polímero, otros dispositivos tales como extrusores con puesta a atmósfera, molinos de rodillos de calandrado, molinos de rodillos planetarios tales como el descrito en la patente EE.UU. nº 3.075.747 de W.L. Calvert, molinos Banbury, y similares. Con el término "molino de alta cizalla", tal como se usa en lo sucesivo, se quiere decir un molino que comprende rodillos paralelos que tienen roscas que se interaccionan, y el término "condiciones de alta cizalla" son aquellas condiciones que se consiguen

374607

3FE



en un molino de alta cizalla, o mediante mezcladores de alta velocidad, con accionamiento adecuado, para materiales viscosos.

5 Se debe entender que los sistemas con muchos sólidos pueden ser empleados con el catalizador suspendido en el disolvente, con tal de que se mantengan las condiciones necesarias de agitación, presión, temperatura y similares para proporcionar contacto entre el monómero y el catalizador, y que la presión y temperatura sean tales
10 que inicien la polimerización de aquel monómero al polímero deseado.

También se debe entender que en la invención aquí considerada se incluyen las técnicas de fluidizar el lecho catalítico sólido en un sistema gaseoso, fluidizando el lecho con una alimentación de olefina gaseosa, eliminando así el uso de disolventes líquidos y los consi-
15 guientes problemas de separación de disolvente y venenos del catalizador, como se ha mencionado antes.

La cantidad de concentración de catalizador soportado de π -alilcromo empleado en la invención no es crítica, y generalmente afecta solo a la velocidad y rendimiento del polímero conseguido. Puede variar entre aproximadamente 1 y 100.000, preferiblemente entre 1 y 25.000 partes por millón de catalizador, basado en el peso de olefina cargada. Preferiblemente, y para mayor economía de trabajo, la concentración de catalizador es mantenida
25 entre aproximadamente 5 y 100 ppm. Evidentemente, cuanto menor sea el nivel de impurezas en el sistema de reacción menor será la concentración de catalizador que se puede
30 usar. La experiencia ha mostrado que se pueden obtener

374607

3F



rendimientos mayores que 400.000 g de polímero por gramo de cromo. Esto es significativo, ya que Wilke, en la patente EE.UU. nº 3.379.706, registra solo rendimientos tan
5 latos como 36 g de polímero por gramo de cromo, y como se
mostrará, un catalizador soportado hecho partiendo de una
mezcla de alil cromo II y III, depositado sobre gel de sí-
lice activada por encima de 400°C, y preferiblemente
≥ 580°C, causará esencialmente la oligomerización de etileno a butenos y algunas olefinas superiores.

10 Entre las α-olefinas que se pueden polimerizar
con etileno según la invención están aquellas que contie-
nen de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Son ilus
trativas de las mismas, pero no limitativas en este res-
pecto, el propileno, buteno-1, penteno-1, 3-metilbuteno-1,
15 hexeno-1, 4-metilpenteno-1, 3-etilbuteno-1, hepteno-1, oc-
teno-1, deceno-1, 4,4-dimetilpenteno-1, 4,4-dietilhexeno-1,
3,4-dimetilhexeno-1, 4-butil-1-octeno, 5-etil-1-deceno,
3,3-dimetilbuteno-1, y similares. Tales compuestos pue-
den ser polimerizados en combinación con una cantidad prin-
20 cipal de etileno, para producir interpolímeros normalmen-
te sólidos, de alto peso molecular, de etileno y una o más
de tales α-olefinas. El etileno (solo o con pequeñas can-
tidades de otras α-olefinas) puede ser también polimeri-
zado con diolefinas, para producir interpolímeros reticu-
25 lables normalmente sólidos. Entre las diolefinas que se
pueden usar se encuentra el butadieno, 1,5-hexadieno, di-
ciclopentadieno, etilidén norborneno, y similares. Los
homopolímeros de etileno son los polímeros particularmen-
te preferidos. Los interpolímeros particularmente prefe-
30 ridos son los interpolímeros de etileno-propileno o etile-

374607

3 FEB



no-buteno que tienen hasta aproximadamente 20% en peso de propileno o buteno interpolimerizado.

5 Durante la polimerización se debe tener cuidado de evitar la introducción de humedad y aire (oxígeno), que son venenos del catalizador.

10 Los polímeros de etileno preparados con el catalizador de la invención pueden clasificarse generalmente como polímeros de alto peso molecular de densidad alta (0,94-0,97) o baja (0,91-0,92). Sin embargo, difieren en espectro infrarrojo de los polímeros llamados Ziegler y Phillips, y representan una nueva familia de polímeros cuya formación no tiene igual en cuanto a la naturaleza de las cadenas polímeras en crecimiento. Las cadenas en crecimiento pueden ser del tipo lineal usual, donde el cromo está siempre unido a un átomo de carbono de CH₂ primario, 15 o del tipo ramificado, donde el cromo queda unido a un carbono secundario por una reacción de isomerización que tiene lugar concomitantemente con la polimerización.

Los ejemplos

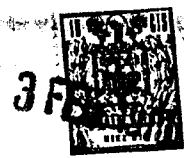
20 En los ejemplos se determinaron ciertas propiedades usando las siguientes normas:

- Indice de fusión (IF) ASTM D-1238-62T
- Flujo en fusión (FF) ASTM D-1238-62T a 31 kg/cm² y 190°C
- Densidad ASTM D-1505

25 Ejemplo 1

Empleando las indicaciones de Kurras y Klimsch, Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin, 6, 736 (1964), se preparó un suministro de complejo de alil cromo (III) haciendo reaccionar bromuro de alil magnesio con tricloruro 30

374607



de cromo a -20°C , bajo ligera presión de argon. El exceso de bromuro de alil magnesio fué destruido purgando luego la solución con dióxido de carbono seco, exento de oxígeno. Las sales inorgánicas de magnesio fueron separadas por filtración a -20°C , y el éter fué separado por destilación bajo vacío, a -20°C , y reemplazado por hexano seco. La solución resultante, que contenía alilcromo en concentración aproximadamente 0,5 Molar, fué enfriada inmediatamente a -78°C para ser almacenada.

10 Control A

Se dejó calentar hasta aproximadamente 5°C la solución de reserva preparada en el ejemplo 1, y se retiró una muestra de 0,5 ml con una jeringa, y fué inyectada inmediatamente en una suspensión de 400 mg de gel de sílice previamente activado a 580°C , en aproximadamente 400 ml de hexano seco exento de aire. La solución de reserva fué enfriada después rápidamente hasta -78°C , y mantenida a esta temperatura de almacenamiento. Cuando fué puesta en contacto con etileno a de 75 a 100°C y 21 kg/cm^2 , el alilcromo soportado dimerizó al etileno en una reacción muy exotérmica, formando butenos, hexenos, algunos aceites hidrocarbonosos superiores, y algunas trazas de polímero de densidad 0,91 e índice de fusión de 6 a 50.

Se dejó después calentar la solución de reserva, preparada en el ejemplo 1, hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y permanecer en reposo durante aproximadamente 20 min, antes de retirar una segunda muestra de 0,5 ml e inyectarla en una suspensión de 400 mg de gel de sílice, previamente activado a 350°C , en aproximadamente 100 ml de hexano seco exento de aire. La deposición del

374607



complejo sobre el soporte fué inmediata, y tuvo como resultado la formación de una arena rojo-parda. La solución de reserva fué devuelta inmediatamente al almacenamiento frío a -78°C . La arena de catalizador fué cargada en un autoclave agitado que contenía aproximadamente 500 ml de hexeno seco exento de aire, mantenido a aproximadamente 50°C . El sistema fué calentado a de 72 a 75°C y puesto a presión con etileno, a una presión de 21 kg/cm^2 . La polimerización empezó inmediatamente, y se introdujo más etileno según demanda. Tras 35 min se obtuvieron 126 g de un polímero que tenía un flujo de fundido igual a $0,1 \text{ dg/min}$ y una densidad de $0,957$. Se halló que el espectro infrarrojo del polímero de etileno, en la región de 10 a $11,3$ micras, difería de los espectros infrarrojos de las llamadas resinas Ziegler. Se halló que el nivel de productividad del catalizador era mayor que 6000 g de polímero por gramo de cromo por hora.

Ejemplos 3 a 11

Usando la solución de reserva preparada en el ejemplo 1 se efectuó una serie de polimerizaciones durante un período de 2 semanas, usando otros soportes, comonomeros y agentes modificadores. En cada caso se llevó a 5°C o más la temperatura de la solución de reserva, para retirar la muestra de catalizador, y después se llevó de nuevo la solución de reserva a almacenamiento frío. Durante esta serie de experimentos de polimerización se obtuvo un nivel de productividad máximo, mayor que 400.000 g de polímero por gramo de cromo por hora.

A medida que envejecía la solución (aproximadamente ejemplo 9) se observó una reducción de actividad y

374607



se aumentó la cantidad de solución usada en la preparación del catalizador, alcanzando un máximo de 8 ml en los últimos ejemplos.

5 Los resultados de esta serie de experimentos de polimerización se resumen en la tabla 1.

Controles B y C

Se incluyen con fines comparativos los datos derivados de los ejemplos 1 y 2 de la patente EE.UU. nº 3.379.705 de Wilke.

10 En el ejemplo 11 se preparó un copolímero de etileno-propileno. En los otros ejemplos se prepararon homopolímeros de etileno.

15 El polímero producido en el ejemplo 3 tenía una densidad de 0,955. El polímero producido en el ejemplo 4 tenía una densidad de 0,945 y un contenido de metilo de 0,24%. El polímero producido en el ejemplo 5 tenía una densidad de 0,933 y un contenido de metilo del 1,14%. El polímero producido en el ejemplo 10 tenía una densidad de 0,950 y un contenido de metilo del 0,16%. El polímero
20 producido en el ejemplo 11 tenía una densidad de 0,942. Se formó buteno-1, como producto secundario oligómero, en las reacciones de los ejemplos 4 a 10. No se formó buteno-1 durante la reacción del ejemplo 3.

25 Parece que el alil cromo soportado es catalizador de polimerización tanto de etileno como de etileno y α -olefina, así como catalizador de isomerización del etileno. La isomerización se hace relativamente más importante a medida que aumenta la temperatura de activación del soporte. Por debajo de una temperatura de activación de 400°C
30 predomina la polimerización, y por encima de una activación

374607



a 500°C la isomerización es más importante; el intervalo de 400 a 500°C representa la región de transición. El alil cromo soportado no solo polimeriza etileno hasta homopolímero de alto peso molecular, sino que también le oligomeriza hasta olefinas de peso molecular relativamente bajo. La oligomerización se hace también relativamente más importante a medida que se aumentan tanto la temperatura de activación del soporte como las temperaturas de polimerización. El alil cromo soportado es un catalizador eficaz de copolimerización de etileno y α -olefina, originando copolímeros con densidades en el intervalo de densidades medias (0,94) si la temperatura de polimerización es menor de aproximadamente 100°C, y en el de densidad baja (0,91 a 0,92) si se usa el procedimiento en solución (temperaturas mayores). Alternativamente, se puede preparar polietileno de "baja densidad", con bajo rendimiento, por el procedimiento en forma en partícula, si la temperatura de activación del soporte es aproximadamente 580°C.

374607



POOR QUALITY

Tabla 1
Datos de polimerización

Ejemplo	Catalizador		Temp., °C	Condiciones de			Polimerización		Propiedades del		
	mmoles	Soporte #		C ₂ H ₄ , kg/cm ²	H ₂ , kg/cm ²	C ₃ H ₆ , g % Polim.	tiempo, min	Rendi- miento, g	Productividad g/g Cr-Hr	IF	polímero FF
3	<0,7	SiO ₂ -MEDI	75-80	21,0	0	-	20	126	50.000	SF	0,10
4	<0,7	"	88-94	21,0	0	-	28	134	53.000	SF	0,7
5	<0,6	"	75-126	19,4	1,8	-	23	26	---	0,6	9L
6	<0,2	"	86-90	19,0	2,0	-	36	86	400.000	0,01	1,8
7	<0,3	SiO ₂ -DI	84-92	19,4	1,8	-	25	106	> 22.000	0,02	2,4
8	<0,6	"	86-90	17,6	3,5	-	30	62	> 6.000	0,01	3,6
9	<0,7	SiO ₂ -MEDI	83-94	21,0	0	-	20	92	> 7.600	SF	1,0
10	<1,4	"	90-94	14,1	7,0	-	50	133	> 3.700	0,10	7,2
11	<1,9	SiO ₂ -DI	88-90	21,0	0	10	30	37	> 250	0,03	7,1
Control B	3,4	ninguno	20	52,0	0	-	300	5	5	---	SF
Control C	3,4	ninguno	43	51,8	0	-	300	32	36	---	---

* Activado en argon a 350°C
SF = sin flujo

374607

374607

Tabla 1
Datos de polimerización

Ejemplo	Catalizador		Temp., °C	Condiciones de				Polimeri tiempo, min
	Alilcromo, mmoles	Soporte [⊛]		C ₂ H ₄ , kg/cm ²	H ₂ , kg/cm ²	C ₃ H ₆ , g	C ₃ H ₆ , % polim.	
3	<0,7	SiO ₂ -MEDI	75-80	21,0	0	-	-	30
4	<0,7	"	88-94	21,0	0	-	-	28
5	<0,6	"	75-126	19,4	1,8	-	-	23
6	<0,2	"	86-90	19,0	2,0	-	-	36
7	<0,3	SiO ₂ -DI	84-92	19,4	1,8	-	-	25
8	<0,6	"	86-90	17,6	3,5	-	-	20
9	<0,7	SiO ₂ -MEDI	83-94	21,0	0	-	-	20
10	<1,4	"	90-94	14,1	7,0	-	-	30
11	<1,9	SiO ₂ -DI	88-90	21,0	0	10	3,4	90
Control B	3,4	ninguno	20	52,0	0	-	-	300
Control C	3,4	ninguno	43	51,8	0	-	-	300

⊛ Activado en argon a 350°C

SF = sin flujo

374607



Condiciones de		Polimerización			- Propiedades del	
C_3H_6 , g	C_3H_6 , % polim.	Tiempo, min	Rendi- miento, g	Productividad g/g Cr-Hr	IF	FF
-	-	30	126	50.000	SF	0,10
-	-	28	134	53.000	SF	0,7
-	-	23	26	---	0,6	91
-	-	36	86	400.000	0,01	1,8
-	-	25	106	> 22.000	0,02	2,4
-	-	20	62	> 6.000	0,01	3,6
-	-	20	92	> 7.600	SF	1,0
-	-	30	133	> 3.700	0,10	7,2
10	3,4	30	37	> 250	0,03	7,1
-	-	300	5	5	--	SF
-	-	300	32	36	--	--

374607

POOR
QUALITY



5 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América, con fecha 17 de
Diciembre de 1969, bajo el número 784.478, y 20 de Noviem-
bre de 1969, número 878.566, se acoge a los beneficios
del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

10 -REIVINDICACIONES-

15 Los puntos de Invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

20 1.-Un procedimiento para la polimerización de
dos o más unidades de etileno, usando un complejo de pi-
alilcromo como catalizador, que comprende la mejora de -
utilizar como catalizador un complejo de pi-alil-cromo
en el cual al menos una porción de complejo está al me-
nos en el estado de valencia $\lfloor \text{II} \rfloor$ de cromo y el comple-
jo es depositado en un soporte de gran superficie especí-
fica,.

25 2.-Un procedimiento según la reivindicación 1
en el cual sustancialmente todo el complejo de alilcromo
está en el estado de valencia $\lfloor \text{II} \rfloor$ de cromo.

30 3.-Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el cual es polimerizado etileno en presencia de una
cantidad interpolimerizable de al menos otra alfa - olefina.



4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.

5.-Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el soporte de un óxido inorgánico.

5 6.-Un procedimiento según la reivindicación 5, en el cual el soporte es seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de torio y óxido de zirconio.

10 7.-Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la polimerización es efectuada a una temperatura de unos 30 a unos 200º, y a una presión de 0,14 a 56 kg/cm², aproximadamente.

15 8.-Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende poner en contacto etileno con una cantidad catalítica de complejo de pi-alicromo [III], soportado en un soporte de gran área superficial, a una temperatura de 30 a 200ºC, aproximadamente, y a una presión de 0,14 a 56 Kg/cm², aproximadamente.

20 9.-Un procedimiento para la polimerización de dos o más unidades de etileno, usando un complejo de pi-alil-cromo como catalizador.

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

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

Madrid, 22 ABR. 1970

P.A. Alberto de Eizaburu
Por Poder *[Signature]*

374607