

P.- 44.144

C-7670-R

SECCION ECONOMICA
COMERCIALIZACION S. C.
CLASE <u>CO8</u>
SUBCLASE <u>F</u>



Memoria descriptiva

378003

378003

para solicitar **PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA** por 20 años

a nombre de **UNION CARBIDE CORPORATION**

entidad / de nacionalidad **norteamericana**

con domicilio en **270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América**

por: **"PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR UNA O MAS OLEFINAS"**

(Clase Internacional CO8f)

=====

17.3.70.



Es bien sabido ahora que el etileno puede ser polimerizado con sistemas catalíticos complejos consistentes en dos o más componentes.

5 Uno de tales sistemas es el sistema catalítico de óxido de cromo hexavalente soportado, expuesto en la patente EE.UU. 2.825.721 de Hogan. Este sistema ha conseguido amplia aceptación comercial debido a que no es corrosivo y puede ser dejado en el producto, evitando así las caras operaciones de recuperación de catalizador re-
10 queridas para los sistemas catalíticos más corrosivos. Igual que con todos los sistemas catalíticos, los polímeros de etileno producidos usando el catalizador de óxido de cromo hexavalente poseen características sin igual. Una característica es que los polímeros tienen generalmen
15 te distribuciones estrechas de pesos moleculares. Aunque esto es bueno para aplicaciones de moldeo por soplado, se desean polímeros que tengan distribuciones de pesos moleculares más amplias, para aplicaciones tales como revesti
20 miento de alambre. Aunque se puede recurrir a mezclar, existe la necesidad de disponer de sistemas catalíticos no corrosivos que causen directamente la formación de polímeros que tengan distribuciones más amplias de pesos mo
leculares, desplazadas hacia el alto peso molecular, y de tales aplicaciones de uso final.

25 Se ha hallado ahora que se pueden obtener directamente polímeros de etileno que tienen distribuciones amplias de pesos moleculares, por un procedimiento de polimerización en el que un sistema olefínico polimerizable, que contiene etileno, es puesto en contacto con una cantidad catalítica de un catalizador que comprende un éster
30

17.3.70.

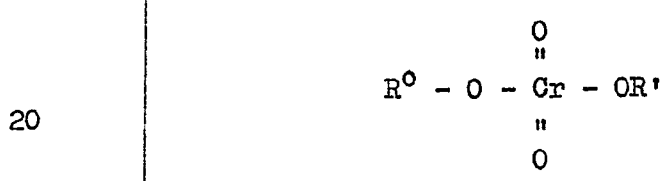
378003



5 cromato polialicíclico di-terciario con impedimento esté-
rico, tratado con un compuesto organometálico, soportado
en un óxido inorgánico inerte. El sistema catalítico es
sensible al hidrógeno y a la temperatura, como caminos in-
dependientes y cooperativos para controlar el índice de
fusión de los polímeros producidos.

10 Según la presente invención, los ésteres cro-
mato polialicíclico di-terciario con impedimento estérico,
soportados en óxido inorgánico, cuando son tratados con
un agente reductor organometálico, se convierten en cata-
lizadores muy estables activos para la producción de polí-
meros de etileno de alta densidad, de amplia distribución
de pesos moleculares.

15 Los ésteres cromato polialicíclico di-tercia-
rio usados en la práctica de la invención son, en general,
ésteres de alcoholes polialicíclicos terciarios con puen-
te, y tienen la fórmula general:



25 donde R⁰ y R' son grupos polialicíclicos con impedimento
estérico, iguales o distintos, que contienen dos o más an-
illos saturados que tienen impedimento estérico por la pre-
sencia de estructuras de anillo con puente.

Los ésteres cromato polialicíclico di-tercia-
rio con impedimento estérico de la presente invención pue-
den ser preparados haciendo reaccionar el alcohol o alcoh-
les correspondientes con trióxido de cromo, en un disolven

26 MAR.

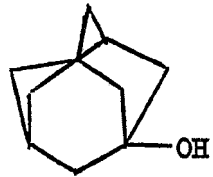


te no reductor, no solvolítico, del alcohol. Entre los di solventes adecuados se incluyen los más comunes de los hi drocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, éteres, ésteres, cetonas y similares, todos los cuales son normall mente compatibles con los alcoholes. La reacción se efectúa preferiblemente bajo atmósfera inerte seca, a temperaturas de aproximadamente -100°C a aproximadamente 150°C, y se ha hallado que transcurre rápidamente, dando como resultado ésteres muy estables, fácilmente solubles.

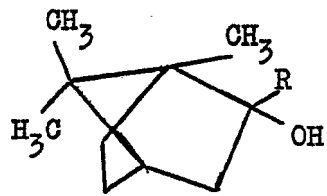
5

10

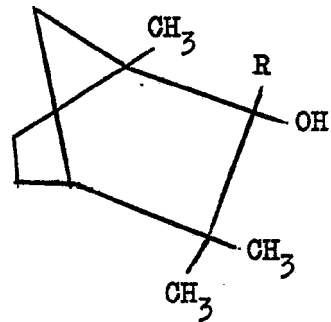
Los siguientes son ilustrativos, pero en ninguna manera limitativos, de los alcoholes genéricos que pueden ser usados para formar los ésteres polialicíclicos di-terciarios con impedimento estérico:



1-adamantanol



2-alcohol-2-borneol

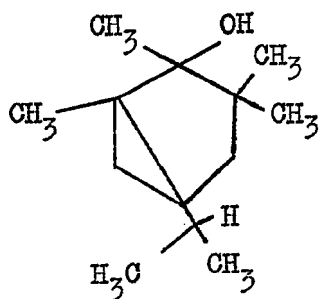


2-alcohol-2-fenchol

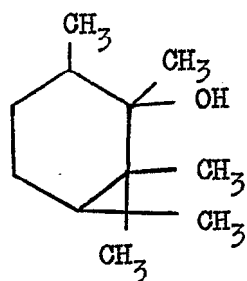
17.3.70.

378003

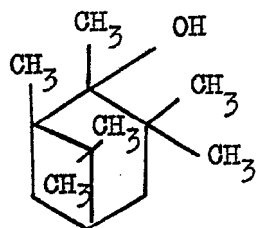
27



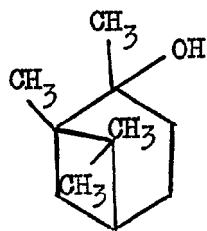
1,3,5-trimetil-2-tujanol



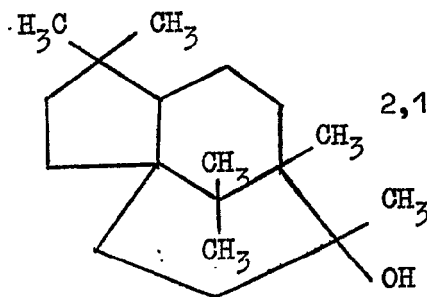
2,3-dimetil-3-caranol



1,3,3-trimetil-2-pinol



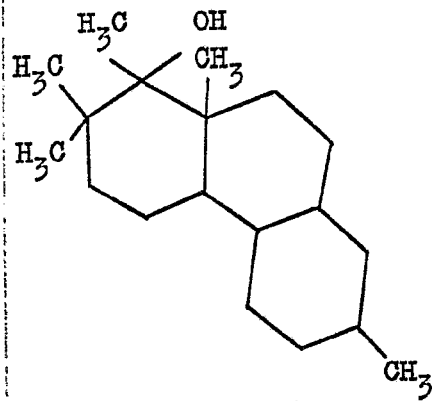
1-metil-2-pinol



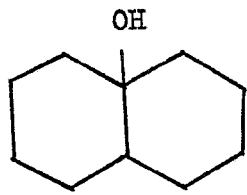
2,13,13-trimetil-2-clovanol

19.11.71.

27 NOV 1954



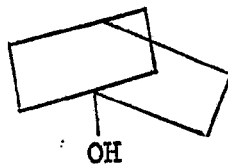
perhidro-1,3,3-trimetil-2-pimantrol



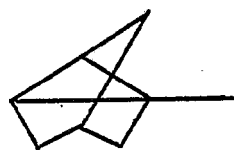
9-decalol



biciclo(2.2.1)heptanol-1

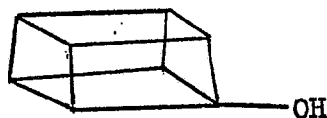


biciclo(2.2.2)octanol-1



OH

nortricyclanol-2



cubanol-1

19.11.71.

378003

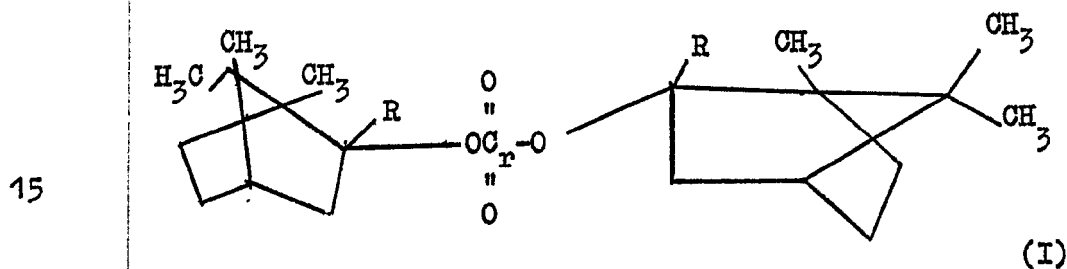
27 NOV 1971



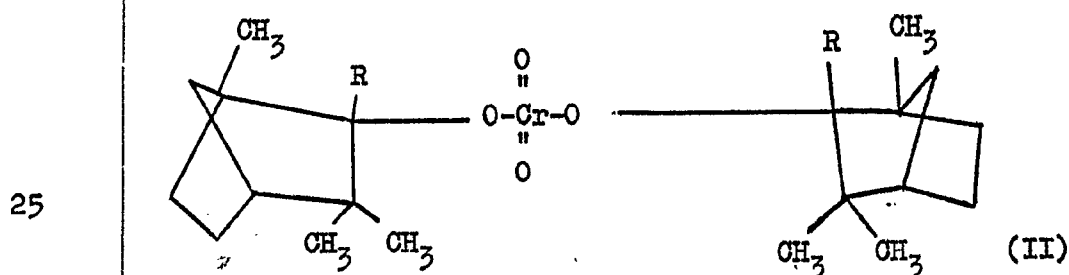
donde R es un grupo alcoholo, y alcoholes terciarios con impedimento estérico similares.

La reacción con trióxido de cromo conduce a la formación de ésteres terciarios muy estables, resultantes de una unión alicíclico-alcohólica o una cabeza de puente alicíclica.

Los ésteres cromato de di-2-alcoholbornilo y de di-2-alcoholfenchilo, por ejemplo, pueden ser usados para ilustrar una unión alicíclico-alcohólica. Los ésteres cromato de di-2-alcoholbornilo tienen la estructura general (I):



donde R es un grupo alcoholo, mientras que los ésteres cromato de di-2-alcoholfenchilo tienen la estructura general (II):

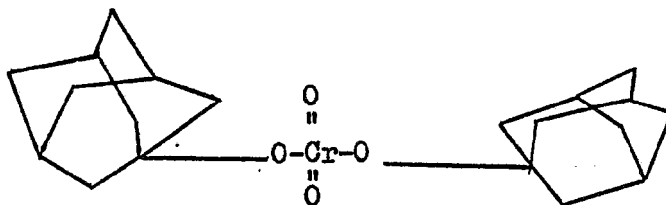


donde R es un grupo alcoholo.

El cromato de adamantilo (III) sirve como buena ilustración de una unión de cabeza de puente alicíclica:

19.11.71.

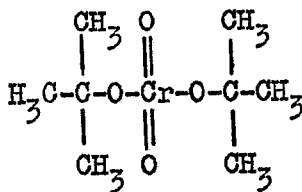
378003



(III)

5

A diferencia de los ésteres más simples, como el cromato de di-terc-butilo (IV):



(IV)

10

15

que son muy inestables y potencialmente explosivos, estos ésteres con impedimento estérico son extremadamente estables. Aunque sin limitarse a la teoría, se postula que la regla de Bredt referente a las estructuras en puente vale para sustanciar su estabilidad, en comparación con los ésteres cromato sin impedimento estérico.

20

Sin embargo, los ésteres cromato polialicíclico di-terciario con impedimento estérico no parecen poseer inherentemente actividad catalítica para las olefinas, sino que han de ser soportados en una base de óxido inorgánico, y tratados adecuadamente con un compuesto organometálico.

25

Los soportes de óxido inorgánico para los ésteres cromato polialicíclico di-terciario con impedimento estérico son típicamente soportes porosos de gran área superficial. En general, son útiles los soportes de óxido

19.11.71.

26 MA 

inorgánico que tienen un área superficial de aproximadamente 50 a aproximadamente 800 m²/g y más, y un tamaño de poro de aproximadamente 60 a aproximadamente 600 angstroms y más grandes, tendiendo los soportes de mayor tamaño de poro a producir la formación de polímeros de mayor índice de fusión.

Entre los diversos óxidos inorgánicos que se pueden usar como soporte están la sílice, alúmina, mezclas de sílice-alúmina, óxido de torio, óxido de circonio, y óxidos comparables que sean inertes respecto a los ésteres cromato polialicíclico di-terciario. Los soportes preferidos son los soportes de sílice y sílice-alúmina.

Entre los grados comerciales de los soportes útiles en la práctica de la invención se encuentran la sílice G-MSID, que tiene un área superficial de 350 m²/g y un tamaño medio de poro de 200 angstroms; el gel de sílice G-968, que tiene un área superficial de 600 m²/g y un tamaño medio de poro de 67 angstroms; y el G-969-ID, que tiene un área superficial de 285 m²/g y un tamaño medio de poro de 168 angstroms, según designaciones de W.R. Grace and Company.

El soporte del catalizador debe ser secado completamente antes de su uso. Esto se hace normalmente por simple calentamiento o secado previo del soporte del catalizador, con un gas inerte, antes de su uso. Se ha hallado, sorprendentemente, que la temperatura de secado o activación tiene también un efecto apreciable sobre el índice de fusión del polímero producido, ya que el índice de fusión disminuye acusadamente al aumentar la temperatura de activación.

30
17.3.70.

26 MAR 1970



El secado o activación del soporte pueden efectuarse a casi cualquier temperatura de hasta aproximadamente su temperatura de sinterización, durante un período de tiempo al menos suficiente para eliminar el agua adsorbida, pero evitando un contacto que elimine toda el agua químicamente unida. El paso de una corriente de gas inerte a través del soporte, durante el secado, ayuda al desplazamiento. Las temperaturas de aproximadamente 100 a 900°C, durante un período corto, de aproximadamente unas 6 horas, deben ser suficientes si se usa un gas inerte bien seco, y no se deja que la temperatura se eleve tanto que se eliminen todos los grupos hidroxilo químicamente unidos sobre la superficie del soporte.

Entre los compuestos organometálicos útiles para tratar los ésteres cromato alicíclico di-terciario de la presente invención se incluyen los compuestos de alcoholaluminio, compuestos de alcoholboro, compuestos de organoaluminio y compuestos de organozinc.

Los compuestos de alcoholaluminio que se pueden usar son los compuestos de trialcoholaluminio, los haluros de alcoholaluminio y los hidruros de alcoholaluminio. En estos compuestos, el grupo alcohol puede contener de 1 a aproximadamente 14 átomos de carbono, y el halógeno puede ser cloro, bromo, fluor o yodo. Como ilustrativos de los mismos pueden mencionarse el trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, tridecilaluminio, tridodecilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, bromuro de dibutilaluminio, yoduro de dibutilaluminio, fluoruro de dibutilaluminio, cloruro de dihexilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dibromuro de

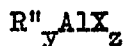
30
17.3.70.

378003



etilaluminio, dicloruro de butilaluminio, dicloruro de pentilaluminio, y similares, que son bien conocidos en la técnica. Pueden ser clasificados genéricamente como compuestos de fórmula:

5



donde R'' es un grupo alcoholo según se ha definido antes, X es hidrógeno o un halógeno, e y es un entero de 1 a 3 inclusive, y z es un entero de 0 a 2 inclusive, siendo la suma de y más z igual a 3.

10

Los compuestos de alcoholboro que se pueden usar en la práctica de la invención son compuestos de fórmula general



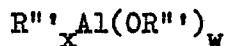
15

donde R'' es un grupo alcoholo que contiene de 1 a aproximadamente 14 átomos de carbono, según se ha definido antes. Como ilustrativos de los mismos se pueden mencionar el trimetilborano, trietilborano, triisobutilborano, tributilborano y similares. El trietilborano es el agente mo dificador preferido de esta clase.

20

Los compuestos de organoaluminio que se denominan comúnmente "alcóxidos de aluminio" son compuestos de fórmula general:

25



donde x y w son enteros de 1 a 2 inclusive, y juntos suman 3, y R'' es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a aproximadamente 14 átomos de carbono. El grupo hidrocarbilo R'' no es crítico, y puede ser cualquier grupo hidrocarbilo nado elegido, tal como alcoholo, aralcoholo, arilo, alca-

30
17.3.70.

26 MAR 1977

5 rilo, hidrocarburos alicíclicos, bicíclicos y similares. Son ilustrativos de los mismos el 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, tolilo, xililo, naftilo, etilfenilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo, norbornilo, norbornilmetilo, o cualquiera de

10 tales grupos hidrocarburo similares. Los grupos R'' unidos directamente al átomo de aluminio y que contienen de 1 a 8 átomos de carbono son los menos caros y más fácilmente disponibles de estos compuestos. Evidentemente, los grupos R'' pueden ser iguales o diferentes.

15 Los uno o dos grupos oxihidrocarbilo también unidos al átomo de aluminio se obtienen preferiblemente por interacción directa entre el alcohol o fenol de hidrocarburo correspondiente a los grupos oxihidrocarbilo deseados, y un trihidrocarbiloaluminio correspondiente al

20 grupo hidrocarbilo deseado en el compuesto. La interacción es rápida y completa por simple mezcla de la cantidad estequiométrica del alcohol. No se requiere catalizador ni calentamiento.

25 Si se desea, los compuestos de oxihidrocarbiloaluminio pueden ser incluso generados in situ en el sistema, por presencia de una cantidad pequeña, pero calculada estequiométricamente, del alcohol deseado con el trihidrocarbiloaluminio, inmediatamente antes de la polimerización, como se muestra más adelante.

30
17.3.70.

Los compuestos de organozinc son otro grupo



26

de compuestos organometálicos que pueden ser usados independientemente o conjuntamente con los compuestos de alcoholaluminio, compuestos de alcoholboro o compuestos de organoaluminio. Entre tales compuestos de organozinc se incluyen el dietilzinc, diisopropilzinc y similares. Además de actuar como activadores, los compuestos de organozinc sirven también como limpiadores de cualquier impureza del sistema.

También está incluido en el ámbito de la invención el uso de mezclas de compuestos de alcoholaluminio, mezclas de compuestos de alcoholboro, mezclas de compuestos de organoaluminio, y mezclas de compuestos de organozinc.

La cantidad de compuestos organometálicos usados conjuntamente con los ésteres cromato polialicíclico di-terciario soportados no es estrechamente crítica, y solo necesitan estar presentes en cantidad suficiente para reducir los ésteres cromato polialicíclico di-terciario a la forma catalítica activa. Se pueden usar incluso cantidades tan pequeñas como 0,1 moles de aluminio o boro por mol de cromo, aunque un intervalo más preferido es de aproximadamente 1 a aproximadamente 16 moles de aluminio, boro o zinc por mol de cromo, con cantidades mayores incluidas como exceso de agente reductor organometálico, que no afectarán adversamente a la actividad catalítica.

Igualmente, la cantidad de soporte de óxido inorgánico no es estrictamente crítica. Generalmente, una cantidad de soporte de aproximadamente 20 g o más por milimol de cromo proporcionará un sistema catalítico eficaz.

30
17.3.70.

El sistema catalítico de la presente invención

378003



5 puede ser preparado fácilmente mezclando el éster cromato polialicíclico di-terciario, compuesto organometálico y soporte, en un disolvente adecuado del éster. Entre los disolventes adecuados se incluyen, entre otros, hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, heptano, pentano, isooctano, queroseno purificado, y similares, hidrocarburos cicloalifáticos saturados, tales como ciclohexano, ciclopentano, dimetilciclopentano y metilciclohexano, y similares, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, 10 tolueno, 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. El sistema puede ser preparado también por adición directa de 15 los compuestos catalíticos en el sistema de polimerización, antes de la introducción de etileno.

Las reacciones de polimerización usando el sistema catalítico de la invención se llevan a cabo a temperaturas de aproximadamente 30°C o menos hasta aproximadamente 200°C o más, dependiendo en gran parte de la presión de trabajo, del monómero olefínico, del catalizador concreto y de su concentración. Naturalmente, la temperatura de trabajo puede ser elegida para producir el índice de fusión deseado para el polímero, ya que la temperatura es decididamente un factor del ajuste del peso molecular del polímero. Preferiblemente, la temperatura es de aproximadamente 30°C a aproximadamente 110°C en la técnica de suspensión o "formación en partícula", y de 100°C a 200°C en la "formación en solución". El control de temperatura en este procedimiento es deseable, como se describe más 25 30

17.3.70.



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. Como sucede con la mayoría de los sistemas catalíticos, las temperaturas mayores producen polímeros de menor peso molecular peso medio, y en consecuencia de mayor índice de fusión.

5

Independientemente de que se empleen las bajas temperaturas de "formación en partícula" o las altas temperaturas de "formación en solución", una facultad sin igual de este sistema catalítico es la capacidad de efectuar la polimerización hasta un contenido de sólidos polímeros muy alto, sustancialmente mayor que el que se puede obtener con cualquier otro sistema catalítico sin ensuciamiento del equipo.

10

15

La presión puede ser cualquier presión suficiente para iniciar la polimerización del monómero a polímero, y puede efectuarse a desde una presión subatmosférica, usando un gas inerte como diluyente, hasta una presión superatmosférica de hasta aproximadamente 70.000 kg/cm^2 manom. o más, pero la presión preferida es desde la atmosférica hasta aproximadamente 70 kg/cm^2 manom., prefiriéndose particularmente las presiones de 1,4 a 35 kg/cm^2 manom. Sin embargo, como puede verse por la discusión y los ejemplos adjuntos, se puede emplear una amplia gama de presiones para conseguir los altos polímeros.

20

25

Cuando se emplea en esta invención, un medio disolvente orgánico inerte, no es estrictamente crítico, pero debe ser inerte para el catalizador y el polímero olefínico producido, y estable a la temperatura de reacción usada. Sin embargo, no es necesario que el medio di-

30

17.3.70.

26 MAR



solvente 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, pentano, isooctano, quero seno purificado y similares, hidrocarburos cicloalifáticos saturados tales como ciclohexano, ciclopentano, dimetilci clo pentano y metilciclohexano y similares, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y similares, e hidrocarburos clorados tales como clorobenceno, te tra cloro etileno, ortodichlorobenceno y similares. Son medios disolventes particularmente preferidos el ciclohexano, isopentano, hexano y heptano.

Quando se desea efectuar la polimerización hasta 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 po lí me ro en el disolvente, el procedimiento puede ser esencialmente un procedimiento de polimerización en suspensión, pastosa o no, en el que el polímero está realmente suspen dido por agitación en el medio de reacción líquido, y en el que el catalizador está suspendido en forma de masa finamente dividida, como se ha expuesto antes.

El sistema de suspensión depende, desde luego, del disolvente concretamente empleado en la polimerización y de la temperatura de disolución del polímero preparado. En consecuencia, en la realización en "forma de partícula", es muy deseable trabajar a una temperatura menor que la temperatura de disolución normal de aquel po lí me ro en el

30
17.3.70.

378003

26 MAR.



disolvente elegido. Como ejemplo, el polietileno aquí
preparado tiene una temperatura de disolución en ciclohe-
xano de aproximadamente 90°C, mientras que en pentano su
temperatura de disolución es de aproximadamente 110°C. Es
5 característico de este sistema de polimerización en "for-
ma de partícula" que es posible un alto contenido de sólidos
polímeros incluso a temperaturas bajas, con tal de
que haya agitación para permitir una mezcla adecuada del
monómero con la masa en polimerización. Parece que aunque
10 la velocidad de polimerización puede ser ligeramente me-
nor a las temperaturas menores, el monómero es más solu-
ble en el medio disolvente, contrarrestando así cualquier
tendencia a bajas velocidades y/o bajos rendimientos.

También es característico que el monómero pa-
15 rece tener sustanciales características de solubilidad in-
cluso en la porción de sólido de la suspensión, de manera
que, siempre que se proporcione agitación y se mantenga
la temperatura de polimerización, se puede proporcionar
amplio intervalo de tamaños de partículas sólidas en la
20 suspensión. Ha sido la experiencia de los autores de la
invención que la técnica de suspensión puede producir un
sistema con más de 50% de sólidos, con tal de que se man-
tengan suficientes condiciones de fluidización y agita-
ción. Se prefiere muy particularmente hacer funcionar el
25 procedimiento de suspensión en el intervalo de 30 a 40%
en peso de sólidos polímeros.

La recuperación del polímero del medio disol-
vente se simplifica en esta realización hasta una simple
operación de filtración y secado, y no se necesita gastar
30 esfuerzos en limpieza del polímero y separación del cata-

17.3.70.



lizador o purificación, ya que la concentración residual de catalizador en el polímero es inocua y pasa desapercibida.

Trabajando a temperaturas mayores que la temperatura de disolución del polímero en el medio disolvente elegido también se puede producir alto contenido de sólidos polímeros en solución. En esta realización, la temperatura ha de ser suficientemente alta para permitir que el disolvente usado disuelva al menos de 25 a 30% en peso del 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 ha de ser elegido respecto al catalizador elegido, para que no se sobrepasen los requisitos de temperatura para una solvatación adecuada y existencia del catalizador. En general, para los diversos disolventes y catalizadores usados, se ha hallado que las temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 200°C, y preferiblemente entre aproximadamente 130°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 de 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 u óptimas para producir polietileno u otros homopolímeros o copolímeros de olefina.

30
17.3.70.

378003

25 MAR



Cuando el disolvente actúa como medio de reacción principal, es desde luego deseable mantener al medio disolvente sustancialmente anhidro y exento de cualquier posible veneno del catalizador, por destilación u otro tipo de purificación del disolvente antes de su uso en el procedimiento. El tratamiento con absorbentes tales como sílices, alúminas, tamices moleculares y materiales similares, de gran área superficial, es beneficioso para eliminar cantidades de traza de contaminantes que pueden reducir la velocidad de polimerización o envenenar el catalizador durante la reacción.

Sin embargo, también se puede hacer funcionar 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 monómeros normalmente líquidos, tal como en la fabricación de copolímeros de etileno-propileno usando propileno licuado y otros monómeros similares normalmente líquidos, o trabajando bajo la presión suficiente para licuar un monómero normalmente gaseoso.

Aún se proporciona otra ventaja del presente procedimiento manteniendo el catalizador y 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 comparte, sorprendentemente, como líquido viscoso que puede ser bombeado y manipulado por cualquiera de las técnicas normales de manipulación de fluidos.

Aún otra ventaja de tener un polímero soluble en el diluyente es que se pueden emplear altas temperaturas.

17.3.70.

378003



raturas de reacción. Esto es ventajoso debido a que las altas temperaturas reducen la viscosidad de la solución, hacen también que la polimerización transcurra más deprisa, y permiten una eliminación más eficaz del calor de reacción, debido a la mayor diferencia de temperatura entre el reactor y el agua de refrigeración, y también permiten controlar el peso molecular del polímero, ya que las altas temperaturas de reacción causan generalmente la formación de polímero de bajo peso molecular. Este último factor es particularmente importante en la producción de ceras de alto índice de fusión, como se demuestra más adelante en los ejemplos adjuntos.

La separación de polímero del medio disolvente puede efectuarse por uso de un molino, tal como un molino Marshall. También se pueden emplear técnicas de precipitación y 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 adecuados y, debido al bajo contenido de disolvente en la solución a tratar, también se pueden emplear con éxito, para efectuar el aislamiento del polímero producido, otros dispositivos tales como extrusores con purga a atmósfera, rodillos de calandrar, molinos de rotor planetario, molinos Banbury, y similares.

Se debe entender que el sistema con muchos sólidos puede ser empleado con el catalizador disuelto en el disolvente, o en estado sólido en forma de partículas finamente divididas, o depositado o absorbido sobre

30
17.3.70.



un soporte, como se ha expuesto antes, con tal de que se mantengan las condiciones de agitación, presión, temperatura y similares necesarias para proporcionar contacto del monómero con el catalizador, y de que la presión y temperatura sean tales que se inicie la polimerización del monómero a polímero.

También se debe entender que en la invención aquí considerada se incluyen las técnicas de fluidizar el lecho catalítico 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 del disolvente y de venenos del catalizador, como se ha mencionado antes.

La cantidad o concentración de cromato polialicíclico di-terciario empleada en la invención no es crítica, y solo afecta primordialmente a la velocidad y rendimiento de polímero conseguidos. Puede hacerse variar entre aproximadamente 1 a 25.000 ppm, basado en el peso de olefina cargada. Preferiblemente, y para mayor economía de la operación, la concentración es mantenida 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 puede usarse.

Entre las monoolefinas que se pueden polimerizar con el etileno están aquellas que contienen de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Son ilustrativas de ellas, pero sin limitación, 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,

30
17.3.70.



4-butil-1-octeno, 5-etil-1-deceno, y similares. Tales com-
puestos pueden ser polimerizados en combinación, produ-
ciendo copolímeros de dos o más comonómeros. Las monoole-
finas pueden ser copolimerizadas también, produciendo co-
5 polímeros con diolefinas tales como butadieno, dicitropen-
tadieno, y diolefinas similares, consiguiendo así copolí-
meros insaturados reticulables. El polietileno es el homo-
polímero particularmente preferido. Los copolímeros prefe-
ridos son aquellos que contienen una proporción principal
10 de etileno, propileno o buteno interpolimerizado, junto
con una pequeña proporción de cualquier otro monómero co-
polimerizable con él. Los copolímeros particularmente pre-
feridos son los copolímeros de etileno-propileno o etile-
no-buteno que tienen hasta 50% en peso del propileno o
15 buteno interpolimerizado.

El hidrógeno, como componente del sistema de
polimerización, tiene significativa utilidad como sistema
para controlar el índice de fusión. A igualdad de todos
los demás factores, el índice de fusión del polímero au-
20 mentará con la concentración de hidrógeno. En particular,
la copolimerización a aproximadamente 75°C, en presencia
de hidrógeno, parece conducir a copolímeros de caracterís-
ticas de fractura en masa fundida grandemente mejoradas.
Como componente útil de los sistemas de polimerización de
25 la invención, el hidrógeno puede estar presente en canti-
dad de hasta aproximadamente 10% en peso, preferiblemente
2% en peso o menos, basado en el peso total de monómeros
olefínicos.

Aunque en modo alguno limitativos, los si-
30 guientes ejemplos están destinados a establecer la utili-
17.3.70.



27

dad de los sistemas de ésteres cromato polialicíclico di-terciario de la invención como catalizadores de polimerización, y muestran la naturaleza general de las propiedades del polímero obtenido mediante su uso.

5 Se usaron las siguientes normas para medir las propiedades físicas:

- Densidad ASTM D-1505-57T
- Indice de fusión (IF) (3,1 kg/cm², 190°C) ASTM D-1238-65T
- Flujo de fusión (FF) (31 kg/cm², 190°C) ASTM D-1238-65T

10

Preparación de cromatos polialicíclicos

Ejemplo 1

Se añadieron a un matraz erlenmeyer de 1000 ml, provisto de condensador y agitador magnético, a 55°C, 216 g de tetracloruro de carbono, 6,7 g de sulfato de magnesio seco, 20 g (0,131 moles) de 1-adamantanol y 10 g (0,1 moles) de trióxido de cromo, siendo añadido el óxido crómico en incrementos, para controlar la formación de espuma. La mezcla, que era oscura, fue agitada a 55°C durante 4 horas. A la mezcla resultante, solución de color rojo oscuro y sólidos negros, se añadieron, con agitación, 3 g de carbón vegetal y 2 g de un coadyuvante de filtración inerte. La mezcla fue filtrada por gravedad, y los sólidos fueron lavados con tetracloruro de carbono, dejando que los lavados se combinaran con el filtrado principal.

20 Luego se concentró el filtrado hasta un jarabe rojo, bajo vacío, a 50°C, y se le dejó durante la noche a 20°C en una estufa de vacío. El sólido marrón oscuro que quedó pesó 28,1 g (siendo 25,3 g el rendimiento teórico de cromato de adamantilo). Para obtener más purificación, se añadieron al sólido 75 g de tetracloruro de carbono, 3 g de

30
19.11.71.

378003

26 MAR 1970



carbón vegetal y 2 g de un coadyuvante de filtración inerte, y la mezcla fue calentada ligeramente y filtrada, dando una solución de color rojo brillante. Tras eliminar el tetracloruro de carbono por evaporación bajo vacío, se obtuvieron sin descomposición 22,6 g de un sólido de color naranja brillante, que tenía un punto de fusión de 168°C. El análisis de carbono e hidrógeno reveló lo siguiente:

	<u>Elemento</u>	<u>Calculado, %</u>	<u>Hallado</u>
	Carbono	62,3	62,25 y 62,16
10	Hidrógeno	7,83	8,07 y 8,02

El espectro infrarrojo mostró una fuerte absorción a 10,4 micras, que era característica del grupo éster cromato, y a 10,8 micras, característica del grupo adamantilo.

Ejemplo 2

15 Se añadieron al aparato descrito en el ejemplo 1 50 ml de tetracloruro de carbono, 3,6 g (0,0214 moles) de 2-metil-2-borneol, 2,53 g de sulfato de magnesio y 1,19 g (0,0119 moles) de trióxido de cromo. La mezcla fue agitada durante 1,5 horas, con un aumento consiguiente de temperatura hasta 35°C. Tras enfriar y filtrar, el filtrado fue evaporado a sequedad, dejando 3,3 g de un material sólido que fue disuelto en acetona, tratado con carbón vegetal activado y filtrado. El enfriamiento del filtrado en un baño de hielo produjo 0,73 g de cristales de color naranja brillante, que tenían un punto de fusión de 109°C. El análisis de carbono e hidrógeno reveló lo siguiente:

	<u>Elemento</u>	<u>Calculado, %</u>	<u>Hallado, %</u>
	Carbono	63,13	63,21
30	Hidrógeno	9,15	9,12

17.3.70.

378003

28



Ejemplo 3

Siguiendo el método general expuesto en el ejemplo 2, se hicieron reaccionar 3,6 g (0,0214 moles) de 2-metil-2-fenchol con 12 g de trióxido de cromo (0,07 moles), durante 3 horas, a de 25 a 35°C. Tras lavados adecuados, se obtuvieron 2,5 g de cristales de color rojo brillante que tenían un punto de fusión de 120°C. El análisis de carbono e hidrógeno reveló lo siguiente:

	<u>Elemento</u>	<u>Calculado, %</u>	<u>Hallado, %</u>
10	Carbono	63,13	63,18
	Hidrógeno	9,15	8,94

Homopolimerización de etileno

Ejemplo 4

Se añadieron a un reactor de 1 litro, de baja presión, agitado, provisto de camisa de calentamiento llena de agua, y que contenía 500 ml de n-hexano seco bajo una capa protectora de nitrógeno, 0,4 g de sílice que había sido activada térmicamente a 450°C, y 0,006 g del cromato de bis-adamantilo preparado en el ejemplo 1. La mezcla fue agitada durante 15 min a temperatura ambiente bajo nitrógeno, y se añadieron 0,5 ml de solución de etóxido de dietilaluminio/n-hexano que contenía 0,7 moles de etóxido de dietilaluminio por mililitro. El reactor fue calentado a 90°C, y puesto a presión con etileno, hasta una presión total de 21 kg/cm² manom. La reacción fue continuada durante 1 hora a 90°C, enfriada, y el disolvente fue eliminado por evaporación. Se obtuvieron 90 g de un polietileno que tenía una densidad de 0,9572, índice de fusión de 0,018 dg/min, y flujo de fusión de 2,05 dg/min.

17.3.70.



Ejemplo 5

Usando un aparato similar y el método general expuesto en el ejemplo 4, se hizo una serie de experimentos para establecer el efecto de las propiedades del soporte y del hidrógeno como componente de la carga gaseosa, sobre la productividad y las propiedades del polímero. En todos los casos, el n-hexano sirvió como disolvente, la presión total fue 21 kg/cm² manom., y el catalizador soportado consistió en de 0,04 a 0,06 milimoles de cromato de adamantilo por 0,63 milimoles de etóxido de dietilaluminio por gramo de soporte de sílice.

Para los ejemplos 5 a 12, el aparato y método fueron idénticos a los indicados en el ejemplo 4.

Para los ejemplos 13 a 19 se usó un reactor agitado mayor, de 19 litros, y un método ligeramente modificado para introducir catalizador en el reactor. Para introducir catalizador en el sistema mayor, una botella tapada de suero, de 227 g, fue llenada a medias con n-hexano seco exento de oxígeno, y se añadió y disolvió cromato de adamantilo en la oscuridad, bajo atmósfera de argon. Luego se añadió el soporte de sílice seca, protegido por una atmósfera de argon. Después de que la deposición pareció total, es decir, tras aproximadamente 1 min, se añadió el etóxido de dietilaluminio usando una jeringa, y el catalizador soportado resultante fue bombeado al reactor a 50°C. Generalmente, en el reactor se cargaron aproximadamente 12 litros de n-hexano por cada polimerización.

Los datos pertinentes para los estudios se presentan en la tabla I.

17.3.70.

Tabla I

Ejemplo	Propiedades del soporte de sílice			Condiciones de polimerización			Propiedades del polímero			
	Tamaño medio de poro, angstroms	Area m ² /g	Temp. de activación, °C	H ₂ kg/cm ² horas	Tiempo horas	Temp. °C	Productividad*	IF	FF	FF/IF
5	200	350	110	0	1,75	95	344	0,21	17,0	87
6	200	350	110	0	0,5	95	254	0,17	17,7	104
7	200	350	350	0	0,5	95	526	0	5,9	-
8	200	350	450	0	0,5	90	334	0	1,6	-
9	200	350	450	0	0,5	95	155	0	4,2	-
10	168	285	300	0	0,5	95	260	0	1,2	-
11	200	350	320	3,5	0,5	90	210	0,84	53	63
12	200	350	320	3,5	0,5	95	414	1,5	78	54
13	67	600	530	0	1,0	93	250	0	0,52	-
14	200	350	300	3,5	1,25	95	668	1,5	85	56
15	200	350	300	7	2,0	93	265	1,8	95	54
16	200	350	300	7	2,0	95	362	2,2	132	61
17	200	350	300	10,5	2,0	90	304	3,4	223	65
18	168	285	580	3,5	2,0	93	372	1,0	62	62
19	168	285	580	7	1,75	93	201	3,8	164	44
20	200	350	320	3,5	0,5	92	112	0,5	41	88
21	200	350	320	3,5	0,5	95	477	1,9	88	55

* Productividad = g de polímero por g de catalizador por hora.

26 MAR.



26 MAR 1970



Ejemplo 22

Se añadieron al aparato descrito en el ejemplo 4, que contenía 50 ml de n-hexano bajo una capa protectora de nitrógeno, 0,016 milimoles de cromato de adamantilo y 0,4 g de una sílice que tenía un tamaño medio de poro de 200 angstroms y un área superficial de 350 m²/g, que había sido activada a 350°C. La mezcla fue agitada, y se añadieron 0,256 milimoles de trietilaluminio como agente reductor. El sistema de reacción fue calentado a 92°C y puesto a presión con etileno hasta una presión total de 21 kg/cm² manom. Tras 45 min se obtuvieron 25 g de un homopolímero de etileno.

Ejemplo 23

Se repitió el método del ejemplo 22, salvo en que se usó trietilborano en vez de trietilaluminio, como agente reductor, y la polimerización se efectuó a 93°C. Tras 30 min se obtuvieron 27 g de un homopolímero de etileno que tenía un flujo de fusión de 0,705 dg/min.

Ejemplo 24

Se añadieron a 100 ml de n-hexano, contenidos en una botella de 227 g purgada con nitrógeno, 0,007 g de cromato de di-2-metilbornilo, preparado en el ejemplo 2. Tras agitar durante 5 min, se añadieron 0,4 g de un soporte de sílice que tenía un tamaño medio de poro de 200 angstroms y un área superficial de 350 m²/g, que había sido activado a 350°C, y se agitó continuamente bajo nitrógeno durante 0,5 horas. Luego se redujo el catalizador por adición de 0,5 ml de una solución de etóxido de dietilaluminio/n-hexano, que contenía 0,432 moles de etóxido de dietilaluminio por mililitro. La mezcla fue añadida a

17.3.70.

378003

28 MAR.



un reactor de 1 litro, agitado, de baja presión, que contenía 500 ml de n-hexano. El reactor fue puesto a presión con etileno, hasta una presión de 14 kg/cm² manom., y fue calentado a 92°C. Tras 0,75 horas se obtuvieron 27 g de un homopolímero de etileno que tenía un índice de fusión de 0,108 dg/min, y un flujo de fusión de 0,0108 dg/min.

Ejemplo 25

Se añadieron a 100 ml de n-hexano, contenidos en una botella de 227 g purgada con nitrógeno, 0,006 g de cromato de di-2-metilfenchilo preparado en el ejemplo 2. Tras agitar durante 5 min, se añadieron 0,4 g de soporte de sílice que tenía un tamaño medio de poro de 200 angstroms y un área superficial de 350 m²/g, que había sido activado a 350°C, y se agitó continuamente bajo nitrógeno durante 10 min. Luego se redujo el catalizador por adición de 0,6 ml de solución de etóxido de dietilaluminio/n-hexano, que contenía 0,407 moles de etóxido de dietilaluminio por mililitro. La mezcla fue añadida a un reactor de 1 litro, agitado, de baja presión, que contenía 500 ml de n-hexano. El reactor fue puesto a presión con etileno, hasta una presión de 14 kg/cm² manom., y fue calentado a 95°C. Tras 1 hora se obtuvieron 45 g de un homopolímero de etileno que tenía un índice de fluidez de 0,014 dg/min y un flujo de fundido de 1,758 dg/min.

Copolimerización de etileno

Ejemplos 26-40

Para establecer la utilidad del cromato de bis-adamantilo como catalizador de polimerización, se hizo una serie de estudios que implicaban la polimerización de etileno y propileno. Cada reacción fue efectuada usando

30
17.3.70.

378003

27 NOV 1971



do n-hexano como disolvente, en un aparato sustancialmente como el descrito en el ejemplo 4 y bajo una presión total de 21 Kg/cm². En todos los casos, el catalizador soportado contenía de aproximadamente 0,04 a 0,06 milimoles de cromato de bis-adamantilo por gramo de soporte de sílice, y una cantidad de cocatalizador suficiente para proporcionar una relación entre aluminio y cromo igual a 16:1. El cocatalizador de los ejemplos 26-33 fue etóxido de dietilaluminio. El cocatalizador de los ejemplos 34-38 fue 2-7,7-dimetil3,1,1bicicloheptil-2-etóxido de dietilaluminio, mientras que el cocatalizador de los ejemplos 39 y 40 fue isopropóxido de dietilaluminio.

19.11.71.

378003

Tabla II

Ejemplo	Propiedades del soporte de sílice			Condiciones de polimerización			Propiedades del polímero					
	Tamaño medio de poro, angstroms	Area m ² /g	Temp. de activación, °C	C ₃ H ₆ kg/cm ²	H ₂ kg/cm ²	Temp. °C	Produktividad	IF	FF	FF/IF	Densidad	% de contenido de propileno
26	200	350	200	0,7	0	92	350	0,17	12,7	74	0,959	0,83
27	200	350	200	3,5	0	94	173	0,88	59	67	0,946	2,62
28	200	350	200	7,0	0	94	163	0,75	48	64	0,939	--
29	168	285	400	1,1	0	82	690	0,06	4,8	80	--	--
30	168	285	400	2,1	0	86	717	0,19	12,8	68	0,950	1,97
31	168	285	400	2,5	0	92	462	0,6	37	62	--	--
32	168	285	400	3,5	0	80	445	0,28	30,9	111	0,943	--
33	168	285	400	3,5	0	85	391	0,42	40,9	98	--	--
34	168	285	400	2,1	0	85	310	0,04	60,0	150	--	--
35	168	285	400	2,5	0	90	269	0,14	12,2	87	--	--
36	168	285	400	1,8	0	95	488	0,50	54	108	--	2,48
37	168	285	400	2,5	1,1	76	256	0,28	22,7	81	--	--
38	168	285	400	1,8	1,8	83	416	1,3	79	61	--	--
39	168	285	400	1,8	1,1	73	447	0,21	11,6	55	--	1,79
40	168	285	400	2,1	0	92	-	0,47	30,8	66	--	2,40

26 MAR



26 MAR 1970



Ejemplo 41

Para establecer que los polímeros producidos usando sistemas catalíticos de éster cromato polialicíclico di-terciario tienen una distribución de pesos moleculares más amplia que la de los polímeros preparados usando catalizadores de óxido de cromo hexavalente, las propiedades moleculares de polímeros producidos en varios de los ejemplos anteriores fueron comparadas a las de polímeros típicos producidos usando catalizadores de óxido de cromo hexavalente. Los datos comparativos se presentan en la tabla III, en la que los polímeros producidos usando un catalizador de óxido de cromo hexavalente son los controles A hasta C, y las abreviaturas que no han sido definidas antes tienen los siguientes significados:

15 VI = viscosidad intrínseca determinada en decalina a 130°C

% Ext. = % soluble en ciclohexano hirviendo tras 24 horas

20 % Hinchamiento = hinchamiento de equilibrio en boquilla, donde un material extruido a una velocidad de cizalla de 78,5 seg^{-1} y 156 seg^{-1} es hinchado de nuevo a 150°C en aceite de silicona. Luego se compara el diámetro con el de la boquilla usada. La media de los dos se presenta como tanto por ciento de hinchamiento.

25 PM/NM = relación entre el peso molecular peso medio y el peso molecular número medio, según se determina por cromatografía de permeación en gel.

17.3.70.

378003

Tabla III
Distribución de pesos moleculares en función del tipo de catalizador

Fuente	Comonómero	Densidad	IF	VI	% Ext.	% hinchamiento	PM/NM
A: ésteres cromato polialifático di-terciario							
Ejemplo 5	ninguno	-	0,2	3,4	9	330	-
Ejemplo 20	hidrógeno	-	0,5	2,3	6	-	-
Ejemplo 21	hidrógeno	-	1,9	1,6	6	320	21
Ejemplo 26	propileno	0,958	0,2	3,0	8	-	-
Ejemplo 30	propileno	0,950	0,2	3,4	13	-	-
Ejemplo 31	propileno	-	0,6	-	-	330	-
Ejemplo 36	propileno	0,950	0,2	3,5	25	-	-
Ejemplo 39	propileno	0,951	0,3	3,0	6,4	310	-
B: óxido de cromo hexavalente							
Control A	ninguno	-	0,8	2,1	2,1	-	8
Control B	ninguno	-	0,2	2,7	4,4	210	18
Control C	buteno-1	0,955	0,2	2,3	-	220	16



26 MAR 1970



Se puede usar una comparación entre índice de fusión y viscosidad para hacer una comparación de la distribución relativa de pesos moleculares; en general, cuanto menor es la viscosidad intrínseca, para un índice de fusión dado, más estrecha es la distribución de pesos moleculares. Una comparación de los datos presentados antes revela que los polímeros preparados con un sistema catalítico de éster cromato polialicíclico di-terciario tienen una viscosidad intrínseca significativamente mayor, y por tanto una distribución más amplia de pesos moleculares. Esto es corroborado por la proporción PM/NM, dado que el índice de fusión depende en gran parte del número medio, y la viscosidad intrínseca del peso medio. De nuevo, una proporción PM/NM alta indica amplia distribución de pesos moleculares.

Un mayor tanto por ciento de hinchamiento en boquilla es también indicación clara de una distribución de pesos moleculares más amplia. Esta propiedad es deseada en aplicaciones de revestimiento de alambre, ya que predice buena resistencia al agrietamiento bajo tensiones. Por lo que antecede se llegó a la conclusión de que los polímeros preparados con sistemas catalíticos de éster cromato polialicíclico di-terciario tendrán, a constancia de todos los demás factores, distribuciones de pesos moleculares más amplias que las de los polímeros preparados con un sistema catalítico de óxido de cromo hexavalente.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 27 de Marzo de 1.969, bajo el número 811.210, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-

30
17.3.70.

dad Industrial.

26 MAR.



REIVINDICACIONES

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

5

1.- Procedimiento para polimerizar una o más olefinas, que comprende poner en contacto la carga de olefina con una cantidad catalítica de un éster cromato polialicíclico di-terciario con impedimento estérico, soportado en un óxido inorgánico y tratado con un compuesto organometálico, a una temperatura y a una presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde se homopolimeriza etileno hasta formar un polímero de alto peso molecular, normalmente sólido.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde se interpolimerizan una cantidad principal de etileno y una pequeña cantidad de al menos otra alfa-olefina, hasta formar un interpolímero de alto peso molecular, normalmente sólido.

20

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el éster cromato polialicíclico di-terciario con impedimento estérico es cromato de bis-adamantilo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1,

24
17.3.70.

8 JUN 1972

donde el éster cromato polialicíclico di-terciario con impedimento estérico es un cromato de di-2-alcoholbornilo.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el éster cromato polialicíclico di-terciario con impedimento estérico es un cromato de di-2-alcoholfenohilo.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto organometálico es un compuesto de alcoholaluminio, compuesto de alcoholboro, compuesto de organoaluminio o compuesto de organozinc.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde la reacción de polimerización se efectúa en presencia de hidrógeno.

9.- Procedimiento para polimerizar una o más olefinas.

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

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

8 JUN 1972

Madrid,

P.A.

Alcance de Libertad
F. A. G. G.

378003

5.6.72 IFG