

378916

378916

P.- 44.519

C7531-R  
(Div.)

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

**Memoria descriptiva**

22 AB



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entida / de nacionalidad norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE ALILCROMO PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO"

(Clase Internacional C08f)

9.4.70.

22 AB



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  $\alpha$ -olefinas y/o diolefinas.

5 La patente EE.UU. 3.379.706 expone que ciertos compuestos metálicos  $\pi$ -alílicos tienen actividad como catalizadores de polimerización, incluyendo oligomerización. Respecto a la polimerización de etileno, se expone, por ejemplo, que el tris- $\pi$ -alilcromo ( $\pi$ -alilcromo  
10 (III)) polimerizará 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  $\pi$ -alilcromo (III) que ha sido reducido,  
20 al menos en 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  
25 catalizador de compuesto de  $\pi$ -alilcromo, que tiene alto nivel de productividad, que comprende reducir al menos una porción de un compuesto de  $\pi$ -alilcromo (III) al estado de valencia de cromo (II), y depositar o adsorber el compuesto de  $\pi$ -alilcromo reducido, sobre un óxido inorgánico que tiene gran superficie específica.

30  
9.4.70.



Según la presente invención, la reducción de al menos una porción de compuesto de  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $-17^{\circ}\text{C}$ . 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  $-17^{\circ}\text{C}$ , pero a temperaturas mayores se transformarán en complejos que contienen cromo en un estado de valencia mayor.

Al considerar los complejos de  $\pi$ -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  $\pi$ -alilcromo fue absorbida en un soporte de gel de sílice, de gran superficie específica, que había sido previamente activado a  $580^{\circ}\text{C}$ , y el compuesto soportado fue usado como catalizador de polimerización de etileno, solo tuvo lugar esencialmente una dimerización del etileno a los butenos y algunas olefinas superiores.

30  
9.4.70.



res, a las temperaturas normales de polimerización de etileno, aún cuando el alilcromo (III) soportado fue expuesto a temperaturas de polimerización mayores de 70°C. Esto es algo significativo, ya que la dimerización de etileno solo ha sido ocasionada anteriormente por uso de alcohilos de aluminio como catalizadores, y no con compuestos de cromo orgánico como catalizadores.

Luego se dejó calentar la solución de reserva hasta temperatura ambiente, y permanecer a temperatura ambiente durante aproximadamente 10 min, y se observó que se formaba un precipitado que sugería la reducción del cromo a un estado de valencia menor. Luego se adsorbió una muestra de esta solución sobre un soporte de gel de sílice de gran área superficial, que había sido activado previamente a 350°C, y, muy inesperadamente, el compuesto de alil cromo soportado se hizo muy activo para la polimerización de etileno a polímeros de alto peso molecular, de alta densidad, que dieron espectros infrarrojos completamente distintos de los espectros infrarrojos de los llamados polietilenos Ziegler.

Aún fue más sorprendente el significativo aumento 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 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 soportados de la presente invención. Esto supone una mejora del orden de más de 1 millón por cien.

Aunque no se desea limitarse a ninguna teoría,

30  
9.4.70.



22

se cree que el  $\pi$ -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  $\pi$ -alilcromo (II), que es el primer complejo formado en la reducción de  $\pi$ -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  $\pi$ -alilcromo (II) existe con el  $\pi$ -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  $\pi$ -alilcromo (II). Esto fue indicado por la observación de que, una vez iniciada la reducción y calentada repetidamente la solución a aproximadamente 50°C durante cortos períodos de tiempo, para efectuar la toma de muestras con jeringa, para preparación del catalizador soportado, la solución, en un período de 2 semanas, pareció alcanzar un estado que produjo un catalizador soportado con un pico de productividad, seguido por un período 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  $\pi$ -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  $\pi$ -alilcromo (III) a las temperaturas elevadas usualmente asociadas con las polimerizaciones de etileno a baja presión, no produce polímeros de alto peso molecular. Más bien, la

30  
9.4.70.



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  $\pi$ -alilcromo (III) para deposición, para formar un catalizador activo, requiere solo un simple calentamiento a temperatura ambiente durante un período 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 sucedido esto, la solución puede usarse en su totalidad, o ser llevada de nuevo a una temperatura reducida, del orden de aproximadamente  $-78^{\circ}\text{C}$ , 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 aproximadamente unos 15 ciclos a temperaturas mayores que aproximadamente  $-17^{\circ}\text{C}$ , mínima temperatura de reducción corrientemente aceptada para el  $\pi$ -alilcromo (III), y probablemente también para los complejos de menor valencia.

15 Aunque la conversión de  $\pi$ -alilcromo (III) al complejo de  $\pi$ -alilcromo (II) tendrá lugar a temperatura ambiente durante un cierto período de tiempo, también se puede conseguir la conversión a otras temperaturas, desde aproximadamente  $-17^{\circ}\text{C}$  hasta aproximadamente  $80^{\circ}\text{C}$ , siempre que se proporcione un tiempo adecuado para que tenga lugar la reducción. De nuevo, se señala que la re-

30  
9.4.70.



22/000

ducción puede ser detectada observando la formación del precipitado.

5 Para preparar el catalizador completamente activo de la invención, el complejo reducido de  $\pi$ -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  $\pi$ -alilcromo. Para que sean eficaces, estos soportes han de tener gran superficie específica, para absorber una cantidad suficiente del complejo de  $\pi$ -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 m<sup>2</sup>/g. El tamaño de partícula de estos soportes no es particularmente crítico, con tal de que, sin embargo, el soporte tenga gran superficie específica.

15 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.

25 En este respecto, la temperatura de secado puede tener efecto sobre tanto el nivel relativo de pro-  
30  
9.4.70.

22 APR 1970



ductividad del catalizador como la distribución de pesos moleculares 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 período de tiempo 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  
10 de gas inerte por el soporte durante el secado ayuda de forma deseable al desplazamiento del agua absorbida. Las temperaturas de aproximadamente 200 a 900°C, durante un corto período de aproximadamente unas 6 horas, deben ser suficientes si se usa un gas inerte bien secado, y no se  
15 deja que la temperatura llegue a ser tan alta que elimine completamente los grupos hidroxilo unidos químicamente en la superficie 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 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poro de aproximadamente 200 angstroms, y la sílice de densidad intermedia (DI), que tiene la misma superficie pero un diámetro de poro de 164 angstroms. También son completamente satisfactorios otros grados, tales como la sílice G-968 y la sílice-alúmina G-966, según la designación de W.R. Grace and Co., que tienen superficies específicas de 700 y 500 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, y diámetros de poro de 50 a 70 angstroms. Se pueden esperar variaciones del control del índice de  
30 fluidez y del nivel de productividad de polímero entre  
9.4.70.



27A

diferentes grados de soportes, y también como resultado del uso de diferentes temperaturas de activación.

Tras haberse formado el catalizador de  $\pi$ -alil  
cromo soportado, la reacción de polimerización se efectúa  
poniendo en contacto etileno, sólo 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 diluyen-  
te, 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 olefí-  
nicos distintos del etileno que puedan estar presentes,  
la presión de gases modificadores que puedan estar presen-  
tes 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 pa-  
ra el polímero, dado que tal temperatura es, decididamen-  
te, un factor en el ajuste del peso molecular del políme-  
ro. Preferiblemente, la temperatura es de aproximadamente  
30°C a aproximadamente 100°C en la técnica usual de sus-  
pensión 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 "for-  
mación en partícula", si la temperatura de activación del

30  
9.4.70.



22 APR 1970

soporte es 580 a 420°C, si se han de preparar copolímeros  
de etileno. El control de temperatura en este procedimien  
to es deseable, como se describe más adelante de forma  
más completa, para proporcionar diversos efectos sobre el  
5 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 tie-  
ne como resultado la producción de polímeros de menor pe-  
so molecular peso medio, y, en consecuencia, de polímeros  
10 que tienen mayor índice de fusión.

La presión puede ser cualquier presión sufi-  
ciente para iniciar la polimerización del monómero a polí-  
mero de alto peso molecular. Por tanto, la polimerización  
puede efectuarse a desde una presión subatmosférica, usan-  
15 do un gas inerte como diluyente, hasta una presión supe-  
ratmosférica de hasta aproximadamente 70.000 kg/cm<sup>2</sup> manom.  
o más, pero la presión preferida es desde la atmosférica  
hasta aproximadamente 70 kg/cm<sup>2</sup> manom. Por regla general,  
se prefiere una presión de 1,4 a 56 kg/cm<sup>2</sup> manom. Sin em-  
20 bargo, como puede verse por la discusión y ejemplos adjun-  
tos, se puede emplear una amplia extensión de presiones  
para obtener los polímeros de alto peso molecular.

La elección del medio disolvente orgánico iner-  
te a emplear en el procedimiento de la invención no es es-  
25 trechamente crítica, pero el disolvente debe ser inerte  
para el catalizador soportado de  $\pi$ -alilcromo y para el  
polímero olefínico producido, y ser estable a la tempera-  
tura de reacción usada. Sin embargo, no es necesario que  
el medio disolvente orgánico inerte actúe también como  
30 disolvente del polímero producido. Entre los disolventes  
9.4.70.



orgánicos inertes aplicables para tal fin se pueden men-  
cionar los hidrocarburos alifáticos saturados, tales como  
hexano, heptano, pentano, isooctano, queroseno purifica-  
do, y similares, hidrocarburos cicloalifáticos saturados  
5 tales como ciclohexano, ciclopentano, dimetilciclopentano  
y metilciclohexano y similares, hidrocarburos aromáticos  
tales como benceno, tolueno, xileno y similares, e hidro-  
carburos clorados tales como clorobenceno, tetracloroeti-  
leno, ortodichlorobenceno y similares. Son medios disolven-  
tes particularmente preferidos el ciclohexano, pentano,  
10 hexano y heptano.

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  
15 la temperatura de reacción. Por ejemplo, trabajando a una  
temperatura menor que la temperatura de disolución del po-  
límero en el disolvente, el procedimiento puede ser esen-  
cialmente un procedimiento en suspensión, en el que el po-  
límero realmente se separa del medio líquido de reacción,  
20 por precipitación, y en el que el catalizador está suspen-  
dido en forma finamente dividida.

Desde luego, el sistema de suspensión depende  
del disolvente concretamente empleado en la polimeriza-  
ción, y de la temperatura de disolución del polímero pre-  
25 parado en el disolvente. En consecuencia, en la realiza-  
ción en "forma en 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 tempera-  
30 tura de disolución en ciclohexano de aproximadamente 90°C,  
9.4.70.

22A



mientras que en pentano su temperatura de disolución es aproximadamente 110°C. Es característico de este sistema de polimerización 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 monómero 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

378916

22 AB



5 el polímero es tan pequeña que generalmente se pueden con-  
seguir menos de 2 a 3 partes de cromo por millón de par-  
tes de polímero, y a tales niveles son inocuos y pasan  
desapercibidos en el polímero. Pueden ser dejados en el  
polímero, para mayor conveniencia.

10 El trabajo a temperaturas mayores que la tem-  
peratura de disolución del polímero en el medio disolven-  
te elegido también puede producir alto contenido de sólidos  
polímeros en solución, La temperatura empleada en es-  
ta realización de la invención ha de ser lo suficientemen-  
te 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 catali-  
15 zador. En general, para los diversos disolventes y el ca-  
talizador de  $\pi$ -alilcromo usados, se ha hallado que las  
temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100°C y  
aproximadamente 200°C, y preferiblemente entre aproxima-  
mente 120°C y aproximadamente 170°C, son generalmente op-  
20 timas para la práctica de tal polimerización en solución.  
Sin embargo, el polímero concreto que se esté produciendo  
tiene también efecto significativo sobre la temperatu-  
ra óptima. Por ejemplo, los copolímeros etileno-propileno  
producidos por este procedimiento son solubles en muchos  
25 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 de-  
seadas para la producción óptima de homopolímeros de eti-  
leno o de otros copolímeros.

30  
9.4.70.

Los disolventes constituyen una de las fuen-



22

tes 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 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-pro-

30  
9.4.70.



22

pileno usando propileno licuado y otros monómeros similares licuados en el comercio, o trabajando bajo una presión suficiente para licuar un monómero normalmente gaseoso.

5 El hecho de que la velocidad de polimerización 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  $7 \text{ kg/cm}^2$  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 po-  
30  
9.4.70.

22



límero, 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.

5                   Aún otra ventaja de que el polímero sea soluble en el diluyente es que se pueden emplear altas temperaturas 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  
10 reacción, debido a la gran diferencia de temperaturas entre el reactor y el agua de refrigeración, y también permiten el control del peso molecular del polímero, dado que las altas temperaturas de reacción causan generalmente la formación de polímeros de menor peso molecular.

15                   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  
20 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  
25 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  
30 rodillos de calandrado, molinos de rodillos planetarios

9.4.70.

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

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 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 consiguientes problemas de separación de disolvente y venenos del catalizador, como se ha mencionado antes.

La cantidad de concentración de catalizador soportado de  $\pi$ -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 ole



5 fina cargada. Preferiblemente, y para mayor economía de  
trabajo, la concentración de catalizador es mantenida en-  
tre aproximadamente 5 y 100 ppm. Evidentemente, cuanto me-  
nor sea el nivel de impurezas en el sistema de reacción  
10 menor será la concentración de catalizador que se puede  
usar. La experiencia ha mostrado que se pueden obtener  
rendimientos mayores que 400.000 g de polímero por gramo  
de cromo. Esto es significativo, ya que Wilke, en la pa-  
tente EE.UU. nº 3.379.706, registra solo rendimientos tan  
altos 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 sílice activada por encima de 400°C, y preferiblemente  
≥ 580°C, causará esencialmente la oligomerización de  
15 etileno a butenos y algunas olefinas superiores.

Entre las  $\alpha$ -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-  
20 pecto, el 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-dietilhexe-  
no-1, 3,4-dimetilhexeno-1, 4-butil-1-octeno, 5-etil-1-de-  
ceno, 3,3-dimetilbuteno-1, y similares. Tales compuestos  
25 pueden ser polimerizados en combinación con una cantidad  
principal de etileno, para producir interpolímeros normal-  
mente sólidos, de alto peso molecular, de etileno y una  
o más de tales  $\alpha$ -olefinas. El etileno (solo o con peque-  
ñas cantidades de otras  $\alpha$ -olefinas) puede ser también po-  
30 limerizado con diolefinas, para producir interpolímeros re-

9.4.70.

59 AGO.



5  
10  
15  
20  
25  
ticulables normalmente sólidos. Entre las diolefinas que se pueden usar se encuentra el butadieno, 1,5-hexadieno, dicitopentadieno, etilidén norborneno, y similares. Los homopolímeros de etileno son los polímeros particularmente preferidos. Los interpolímeros particularmente preferidos son los interpolímeros de etileno-propileno o etileno-buteno que tienen hasta aproximadamente 20% en peso de propileno o buteno interpolimerizado.

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

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  $\text{CH}_2$  primario, 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

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

9.4.70.

*JB*

378916

POOR  
QUALITY

22 AD



Indice de fusión (IF) ASTM D-1238-62T  
Flujo en fusión (FF) ASTM D-1238-62T a 31 kg/cm<sup>2</sup> y 190°C  
Densidad ASTM D-1505

#### Ejemplo 1

5 Empleado las indicaciones de Kurras y Klimsch,  
Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin, 6, 736 (1964), se  
preparó un suministro de complejo de alil cromo (III) ha-  
ciendo reaccionar bromuro de alil magnesio con tricloru-  
ro de cromo a -20°C, bajo ligera presión de argon. El ex-  
10 ceso de bromuro de alil magnesio fue destruido purgando  
luego la solución con dióxido de carbono seco, exento de  
oxígeno. Las sales inorgánicas de magnesio fueron separa-  
das por filtración a -20°C, y el éter fue separado por  
destilación bajo vacío, a -20°C, y reemplazado por hexano  
15 seco. La solución resultante, que contenía alilcromo en  
concentración aproximadamente 0,5 Molar, fue enfriada in-  
mediatamente a -78°C para ser almacenada.

#### Control A

20 Se dejó calentar hasta aproximadamente 5°C la  
solución de reserva preparada en el ejemplo 1, y se reti-  
ró una muestra de 0,5 ml con una jeringa, y fue inyectada  
inmediatamente en una suspensión de 400 mg de gel de síli-  
ce previamente activado a 580°C, en aproximadamente 400  
ml de hexano seco exento de aire. La solución de reserva  
25 fue enfriada después rápidamente hasta -78°C, y manteni-  
da a esta temperatura de almacenamiento. Cuando fue pue-  
ta en contacto con etileno a de 75 a 100°C y 21 kg/cm<sup>2</sup>,  
el alilcromo soportado dimerizó al etileno en una reacción  
muy exotérmica, formando butenos, hexenos, algunos aceites  
30 hidrocarbonosos superiores, y algunas trazas de polímero

9.4.70.

27 ABR 1970

de densidad 0,91 e índice de fusión de 6 a 50.

Ejemplo 2

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 complejo sobre el soporte fue inmediata, y tuvo como resultado la formación de una arena rojo-parda. La solución de reserva fue devuelta inmediatamente al almacenamiento frío a -78°C. La arena de catalizador fue cargada en un autoclave agitado que contenía aproximadamente 500 ml de hexano seco exento de aire, mantenido a aproximadamente 50°C. El sistema fue calentado a de 72 a 75°C y puesto a presión con etileno, a una presión de 21 kg/cm<sup>2</sup>. 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 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, comonó

30  
9.4.70.



22A

meros y agentes modificadores. En cada caso se llevó a 500 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.

5

A medida que envejecía la solución (aproximadamente ejemplo 9) se observó una reducción de actividad y se aumentó la cantidad de solución usada en la preparación del catalizador, alcanzando un máximo de 8 ml en los últimos ejemplos.

10

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

15

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.

20

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

25

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 producido en el ejemplo 11 tenía una densidad de 0,942.

30  
9.4.70.

Se formó buteno-1, como producto secundario oligómero,



22

en las reacciones de los ejemplos 4 a 10. No se formó buteno-1 durante la reacción del ejemplo 3.

Parece que el alil cromo soportado es catalizador de polimerización tanto de etileno como de etileno y  $\alpha$ -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 predomina la polimerización, y por encima de una activación 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  $\alpha$ -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.

9.4.70.



9 AG

Tabla 1

Condiciones de polimerización

Ejemplo	Catalizador		Condiciones de polimerización					Propiedades del Polímero				
	Alilcromo, mmoles	Soporte	Temp. °C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , kg/cm <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> , kg/cm <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , g. M polim.	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , g. M polim.	Tiempo, min	Resistencia, tot. C	Productividad g/E Cr-Nr	IF	SF
3	<0,7	SiO <sub>2</sub> -MEDI	75-80	21,0	0	-	-	30	126	50.000	SF	0,10
4	<0,7	"	83-94	21,0	0	-	-	28	174	53.000	SF	0,7
5	<0,6	"	75-126	19,4	1,8	-	-	23	26	---	0,6	91
6	<0,2	"	85-90	19,0	2,0	-	-	36	86	400.000	0,01	1,8
7	<0,3	SiO <sub>2</sub> -II	84-92	19,4	1,8	-	-	25	195	> 22.000	0,02	2,4
8	<0,6	"	86-90	17,6	3,5	-	-	20	62	> 6.000	0,01	3,6
9	<0,7	SiO <sub>2</sub> -MEDI	83-94	21,0	0	-	-	20	92	> 7.600	SF	1,0
10	<1,4	"	90-94	14,1	7,0	-	-	30	133	> 3.700	0,10	7,2
11	<1,9	SiO <sub>2</sub> -II	88-90	21,0	0	10	3,4	50	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 3500g

SF = sin flujo

POOR QUALITY

9.4.70.

378910

Tabla 1

Datos de polimerización

Ejemplo	Catalizador		Condiciones				
	Alilcromo, mmoles	Soporte <sup>o</sup>	Temp., °C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , kg/cm <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> , kg/cm <sup>2</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , g	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , % polim.
3	<0,7	SiO <sub>2</sub> -MIBI	75-80	21,0	0	-	-
4	<0,7	"	88-94	21,0	0	-	-
5	<0,6	"	75-126	19,4	1,8	-	-
6	<0,2	"	86-90	19,0	2,0	-	-
7	<0,3	SiO <sub>2</sub> -PI	84-92	19,4	1,8	-	-
8	<0,6	"	86-90	17,6	3,5	-	-
9	<0,7	SiO <sub>2</sub> -MIBI	83-94	21,0	0	-	-
10	<1,4	"	90-94	14,1	7,0	-	-
11	<1,9	SiO <sub>2</sub> -PI	88-90	21,0	0	10	3,4
Control B	3,4	ninguno	20	52,0	0	-	-
Control C	3,4	ninguno	43	51,8	0	-	-

<sup>o</sup> Activado en argon a 350°C

SF = sin flujo

9.4.70.

POOR  
QUALITY

9 AGO 1953

la 1

polimerización

Condiciones de polimerización					Propiedades del polímero	
$C_2H_6$ g	$C_2H_6$ g polim.	Tiempo, min	Rendimien- to, %	Productividad g/g Cr-ir	IF	PF
-	-	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	90	37	> 250	0,03	7,1
-	-	300	5	5	---	SF
-	-	300	32	36	---	---

378916

**POOR  
QUALITY**



La presente solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, 17 de Diciembre de 1.968, bajo el número 784.478 y 20 de Noviembre de 1.969, número 878.566, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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:

1.- Un procedimiento para preparar un catalizador de alilcromo para la polimerización de etileno, que comprende reducir al menos una porción de un complejo de pi-alilcromo (III) al estado de valencia (II) de cromo y depositar el complejo de alilcromo reducido en un soporte de gran superficie específica.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual el complejo de alilcromo (III) es reducido al estado de valencia (II) de cromo a una temperatura por encima de -17°C.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el cual sustancialmente todo el complejo de pi-alilcromo (III) es reducido al estado de valencia (II) de cromo.

Handwritten signature and date: 24 9.4.70.



4.- Un procedimiento según la reivindicación  
1, en el cual el soporte es un ácido inorgánico.

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

10 6.- Un procedimiento según la reivindicación  
2, en el cual el complejo de alilcromo es sometido a una  
temperatura de entre -17 a 80°C, aproximadamente, durante  
uno a treinta minutos, aproximadamente, antes de deposi-  
tar sobre el soporte.

7.- Un procedimiento para preparar un cataliza-  
dor de alilcromo para la polimerización de etileno.

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

Esta Memoria consta de veintiséis hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 ABR. 1970

P. A.

Alberio de Alupuru  
Por Poder

E.D.S.  
9.4.70.