

380113

30 SE



P.- 44.606

C-7734-R

MEMORIA DESCRIPTIVA

REGISTRACION
C08
SUBCLASE F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UNA
CARGA DE MONOMERO QUE INCLUYE AL MENOS UNA OLE
FINA"

(Clase Internacional C08f)

24-9-72



Se ha establecido ya que los compuestos metálicos de diareno (bisareno) son catalíticamente activos para la polimerización de olefinas. Inicialmente se determinó que la actividad de algunos de estos compuestos era baja. En las Patentes de los EE.UU. Nos. 3.123.571 y 3.157.712 se expone un procedimiento para aumentar la actividad de estos catalizadores, empleándolos sobre un soporte tal como sílice, alúmina, o sílice-alúmina.

Cuando se investigaron compuestos de diareno-cromo sobre soporte como catalizadores de la polimerización de etileno, se determinó que existían ciertos problemas inherentes. Aunque catalíticamente activos, se comprobó que eran muy insensibles al hidrógeno, que constituye un medio convencional de controlar el índice de fluidez en estado fundido de los polímeros de olefinas.

Como los compuestos de diareno-cromo sobre soporte son catalizadores potencialmente atractivos de la polimerización de olefinas, se emprendió una investigación para determinar si su respuesta o sensibilidad al hidrógeno podía mejorarse, con el fin de controlar el índice de fluidez en fusión de los polímeros de olefinas fabricados con ellos.

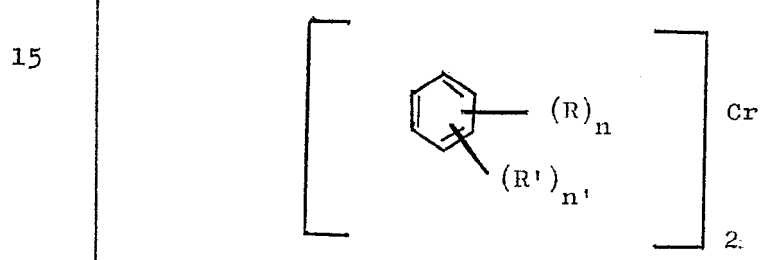
Se ha comprobado ahora que, en un procedimiento para la polimerización catalítica de olefinas en que se utilizan compuestos de diareno-cromo sobre soporte como catalizador, la respuesta del catalizador al hidrógeno, como medio de controlar el peso molecular del polímero, es aumentada por adición de ciclopentadieno al compuesto de diareno-cromo sobre soporte. Además de aumentar la respuesta o sensibilidad del catalizador a este agente de control



del índice de fluidez en estado fundido, la adición de ciclopentadieno causa un cambio en las propiedades moleculares de los polímeros resultantes.

Según la presente invención, el comportamiento de los compuestos de diareno-cromo sobre soporte, cuando se modifican con trazas de ciclopentadieno, mejora en su respuesta al hidrógeno como agente de control del índice de fluidez, y también mejora la naturaleza molecular de los polímeros de olefinas obtenidos.

Los compuestos organometálicos que son útiles en la práctica de esta invención como catalizadores de la polimerización de olefinas son compuestos de areno-cromo que tienen la estructura



20 en la que R es hidrógeno, n es un número entero de 1 a 6, R' es un grupo de alcohol que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, n' es un número entero de 0 a 3, y n + n' = 6. Una enumeración no exhaustiva de estos compuestos comprende el dibenceno-cromo, ditolueno-cromo, di-o-xileno-cromo, di-p-xileno-cromo, dicumeno-cromo, dimesitileno-cromo, di(n-propilbenceno)cromo, di(1,3,5-trietilbenceno)cromo, di(1,3-dietil-4-hexilbenceno)cromo, di(1,3-dipentil benceno)cromo, di(1,4-dihexilbenceno)cromo, di(1,3,5-trihexilbenceno)cromo, di(1-(2-metilbutil)benceno)cromo, y



similares.

Los monómeros de olefinas que pueden polimerizar se según la presente invención incluyen las monoolefinas tales como el etileno y otras alfa olefinas que contienen de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tales como 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-dietilhexeno-1, 3,4-dimetilhexeno-1, 4-butil-1-octeno, 5-etil-1-deceno, 3,3-dimetilbuteno-1, y similares. Estos compuestos pueden polimerizarse individualmente o en combinación con otro. Las monoolefinas pueden polimerizarse también con una o más diolefinas para producir interpolímeros reticulables. Entre las diolefinas que pueden utilizarse a este respecto están el butadieno, 1,5-hexadieno, dicitropentadieno, etilideno norborneno y similares. El polietileno es el homopolímero preferido. Los interpolímeros preferidos son los que contienen una proporción principal (es decir, igual o mayor al 50% en peso) de etileno, y una proporción más pequeña (es decir, menos del 50% en peso) de uno o más monómeros distintos interpolimerizables con él. Los interpolímeros particularmente preferidos son los de etileno-propileno y etileno-buteno que contienen al menos 80 por ciento en peso de etileno y hasta 20 por ciento en peso de propileno o buteno. Los polímeros preferidos son todos materiales sólidos a una temperatura de 25°C.

Los catalizadores de esta invención se preparan adsorbiendo primero el compuesto de diareno-cromo seleccionado sobre un óxido inorgánico de elevada área superficial. La adsorción se consigue por deposición del compuesto sobre el soporte por adsorción a partir de un disolvente hidrocar



bonado, o por deposición en fase vapor (sublimación) en ausencia de un disolvente. Entre los varios óxidos inorgánicos que pueden emplearse para formar el catalizador de diareno cromo sobre soporte se encuentran la sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de circonio, y los óxidos inorgánicos similares, y las mezclas de estos óxidos. El soporte preferido es una mezcla de sílice-alúmina. Para que el catalizador sea altamente efectivo, estos soportes han de tener un área superficial lo bastante alta para permitirles que adsorban una cantidad suficiente del compuesto de diareno-cromo que proporcione un contacto suficiente entre el catalizador y el monómero reactivo. Como regla general, - han de emplearse como soporte del catalizador óxidos inorgánicos con un área superficial en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 metros cuadrados por gramo, aunque el tamaño de partícula de estos soportes no es particularmente crítico.

Preferiblemente, el soporte del catalizador es secado completamente antes de ponerlo en contacto con el compuesto de diareno-cromo. En general, el secado se consigue simplemente calentando el soporte del catalizador con un gas inerte antes de su empleo. El secado o la activación del soporte puede conseguirse a casi cualquier temperatura comprendida hasta su temperatura de sinterización, durante un período de tiempo suficiente para eliminar el agua adsorbida, pero no tan prolongado que cause la eliminación de toda el agua unida químicamente. Para ayudar al desplazamiento del agua, es deseable emplear una corriente de gas inerte que circula a través del soporte durante la operación de secado. Deben bastar temperaturas de secado de des



de aproximadamente 200° a 900°C, durante un corto período de aproximadamente seis horas, si se utiliza un gas inerte bien seco, y no se permite que la temperatura llegue a un valor tan alto que elimine los grupos hidroxílicos unidos químicamente sobre la superficie del soporte. Los tipos preferidos de soportes incluyen la sílice-alúmina G-966, como la denomina la W.R. Grace and Co., que tiene un área superficial de aproximadamente 500 metros cuadrados por gramo y un diámetro de poros de 50 a 70 angstroms.

Una vez que el compuesto de diareno-cromo ha sido depositado sobre el soporte, se añade una cantidad modificadora de ciclopentadieno. La cantidad de ciclopentadieno añadido no es muy crítica, y esta proporción puede variar desde simples trazas hasta aproximadamente 15 moles, y preferiblemente de aproximadamente 0'004 a aproximadamente 12 moles, y más preferiblemente desde aproximadamente 0'04 a aproximadamente 4 moles, por mol de diareno-cromo. La adición del ciclopentadieno al compuesto de diareno cromo se efectúa preferiblemente en un disolvente de los dos compuestos, bajo atmósfera inerte y con suficiente agitación para facilitar la modificación deseada del compuesto de diareno-cromo.

Una vez formados los sistemas de catalizador modificados y sobre soporte de esta invención, la reacción de polimerización se lleva a cabo poniendo en contacto una carga de monómero de olefina, en ausencia sustancial de humedad, aire y cualquier otro veneno del catalizador, con una cantidad catalítica del diareno-cromo sobre soporte y modificado con ciclopentadieno, a una temperatura y una presión suficientes para iniciar la reacción de polimeriza



ción. Si se desea, en el sistema de reacción puede emplearse un disolvente orgánico inerte como diluyente y para facilitar el manejo de los materiales.

5 La reacción de polimerización es llevada a cabo a temperaturas de desde aproximadamente 30°C o menos hasta aproximadamente 200°C o más, que dependen en gran proporción de la presión de trabajo, la presión de los demás monómeros, del catalizador particular y de su concentración. Naturalmente, la temperatura de trabajo seleccionada depende también del índice de fluidez en fusión que se desee en el polímero resultante, ya que la temperatura es también un factor que interviene en el ajuste del peso molecular del polímero, y el índice de fluidez en estado fundido es una medida del peso molecular. Preferiblemente, la temperatura empleada es desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 100°C en los procedimientos en suspensión o "de formación de partículas", y desde 100°C a 200°C en los procedimientos de "formación de una disolución". Así pues, es deseable el control de la temperatura en estos procedimientos, para provocar varios efectos en el peso molecular de los polímeros, así como para controlar la fase en la que se producen. Como con la mayoría de los sistemas catalíticos, el empleo de temperaturas superiores produce polímeros de inferior peso molecular promedio en peso, y por consiguiente polímeros de alto índice de fluidez en estado fundido. De hecho, trabajando a las temperaturas más altas de polimerización, por el procedimiento de la presente invención pueden fabricarse polímeros con un índice de fluidez en estado fundido de 100 a 1000 o más. Estos polímeros de alto índice de fluidez pueden caracterizarse como parafinas, aun



cuando aún tienen una alta densidad.

La presión puede ser cualquiera suficiente para iniciar la polimerización de la carga de monómeros para producir los polímeros deseados. Así pues, la reacción puede efectuarse a presiones desde inferiores a la atmosférica, empleando un gas inerte como diluyente, hasta presiones superiores a la atmosférica, de hasta aproximadamente 70.000 kg/cm² manométricos o más, pero la presión preferida está comprendida entre la atmosférica y aproximadamente 70 kg/cm² manométricos. Como norma general, se prefiere una presión de 1'4 a 56 kg/cm² manométricos.

En esta invención puede emplearse una amplia gama de medios disolventes orgánicos inertes. Estos medios disolventes han de ser inertes para el monómero o monómeros, el catalizador sobre soporte, y para el polímero de olefina resultante, y han de ser estables en las condiciones de reacción, temperatura y presión, que se empleen. No es necesario, sin embargo, que el medio disolvente orgánico inerte sirva también como disolvente del polímero producido.

Entre los disolventes orgánicos inertes aplicables a este objeto pueden citarse los hidrocarburos alifáticos saturados, tales como el hexano, heptano, pentano, isooctano, que roseno purificado y similares; los hidrocarburos cicloalifáticos saturados, tales como el ciclohexano, ciclopentano, dimetilciclopentano, metilciclohexano, y similares; los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, tolueno, xileno, y similares; y los hidrocarburos clorados, tales como el clorobenceno, tetracloroetileno, ortodichlorobenceno, y similares. Los medios disolventes particularmente preferidos son el ciclohexano, pentano, hexano y heptano.



5 Cuando se desea llevar a cabo la polimerización de modo que se consiga un alto nivel de sólidos en el sistema de polimerización, es naturalmente deseable que el disolvente sea líquido a la temperatura de reacción. Por ejemplo, cuando se trabaja a una temperatura que es inferior a la temperatura de disolución del polímero en el disolvente, el procedimiento puede ser esencialmente un procedimiento de polimerización en suspensión, en el que el polímero se separa realmente por precipitación del medio líquido de reacción, y en el que el catalizador de arenocromo sobre soporte y modificado con ciclopentadieno está en suspensión en forma finamente dividida.

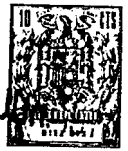
10 Este sistema de suspensión depende naturalmente del disolvente particular empleado en la reacción de polimerización, y de la temperatura de disolución del polímero preparado. Por consiguiente, en la realización "en forma de partículas", lo más deseable es trabajar a una temperatura inferior a la temperatura normal de disolución del polímero en el disolvente seleccionado. Como ejemplo, el polietileno preparado en la presente Memoria tiene una temperatura de disolución en ciclohexano de aproximadamente 90°C, mientras que en pentano su temperatura de disolución es de aproximadamente 110°C. Es característico de este sistema de polimerización "en forma de partículas" el que es posible un alto contenido de sólidos de polímero, incluso a bajas temperaturas, si se dispone una agitación suficiente para conseguir una mezcla adecuada del monómero con la masa en polimerización. Aun cuando la velocidad de polimerización puede ser ligeramente más baja a las temperaturas inferiores, el monómero es más soluble en el medio



disolvente, lo que contrarresta cualquier posible tendencia a las bajas velocidades de polimerización y/o a las bajas producciones de polímero.

5 También es característico del procedimiento en suspensión el que el monómero tiene características sustanciales de solubilidad incluso en la parte de sólidos de la suspensión, de modo que siempre que se proporcione la agitación necesaria y se mantengan las temperaturas de polimerización, puede conseguirse en la suspensión una amplia gama en el tamaño de las partículas resultantes de polímero. La experiencia ha demostrado que la técnica de suspensión puede producir un sistema de polimerización con un contenido de sólidos de más del cincuenta por ciento, siempre que se mantengan condiciones suficientes de fluidización y agitación. Es particularmente preferible 15 hacer trabajar al procedimiento de suspensión de modo que se proporcione un sistema con un contenido de sólidos en el intervalo de 30-40 por ciento en peso de sólidos de polímero.

20 El trabajar a temperaturas superiores a la temperatura de disolución del polímero en el medio disolvente seleccionado también puede producir un alto contenido de sólidos de polímero en disolución. En esta realización, la temperatura ha de ser suficientemente alta para permitir que el disolvente utilizado disuelva al menos un 25- 25 30 por ciento en peso del polímero. Por otro lado, la temperatura ha de ser lo bastante baja para evitar la destrucción térmica del polímero formado y del compuesto particular de diareno-cromo empleado. En general, para los diversos 30 disolventes, se ha comprobado que las temperaturas en



4

el intervalo de aproximadamente 100° a aproximadamente -
 200°C, y preferiblemente de aproximadamente 120°C a apro-
 ximadamente 170°C son generalmente óptimas para la prác-
 tica de estas reacciones de polimerización en disolución.
 5 No obstante, el polímero particular que se produce tiene
 también un efecto importante en la temperatura óptima. Por
 ejemplo, los copolímeros de etileno-propileno producidos
 por este procedimiento son solubles en muchos de estos di-
 solventes orgánicos a bajas temperaturas, y por tanto en
 10 esta invención es permisible el empleo de estas temperatu-
 ras, aun cuando las mismas puedan no ser deseables para la
 producción óptima de homopolímeros de etileno u otros co-
 polímeros.

Los disolventes constituyen una de las más impor-
 15 tantes y molestas causas de envenenamiento del catalizador.
 Además, en los procedimientos anteriores de polimerización
 en disolución en los que se emplean catalizadores que con-
 tienen metales de transición, se consideraba necesario el
 empleo de grandes cantidades de disolvente, es decir, una
 20 relación en peso de disolvente a polímero del orden de 20:
 1. Estas proporciones tan grandes de disolvente agudizan
 mucho, necesariamente, el problema de envenenamiento del
 catalizador. Sin embargo, en el procedimiento de la presen-
 te invención la proporción de disolvente a polímero puede
 25 ser tan baja como de 1:1 ó incluso menor, lo que mantiene
 niveles muy altos de productividad y eficiencia del catali-
 zador en el sistema.

Cuando el disolvente sirve como medio principal
 de reacción, es deseable naturalmente mantener al medio di-
 30 solvente sustancialmente anhidro y exento de cualquier po-

31-5-70

380113



sible veneno del catalizador, redestilando o purificando de otro modo el disolvente antes de su empleo en el procedimiento. El tratamiento con un material adsorbente, tal como sílices, alúminas, tamices moleculares y materiales similares de alta área superficial, es beneficioso para eliminar las trazas de contaminantes que pueden reducir la velocidad de polimerización o envenenar el catalizador durante la reacción.

No obstante, también es posible poner en práctica la reacción de polimerización sin añadir un medio disolvente de reacción, si se desea. Por ejemplo, el propio monómero líquido puede ser el medio de reacción, bien con monómeros licuados obtenibles en el comercio, como en la fabricación de copolímeros de etileno-propileno empleando propileno licuado y otros monómeros similares licuados del comercio, o bien trabajando bajo una presión suficiente para que se licúe un monómero normalmente gaseoso.

Se consigue otra ventaja más del procedimiento de la presente invención manteniendo el catalizador y el polímero, tal como se forma, en disolución homogénea en el medio disolvente. Impidiendo la formación de una suspensión de polímero, la masa de reacción se comporta, sorprendentemente, como un fluido viscoso que puede ser bombeado y manejado por cualquiera de las técnicas convencionales de manejo de fluidos.

Otra ventaja más de hacer que el polímero sea soluble en el diluyente es que pueden emplearse altas temperaturas de reacción. Esto es ventajoso porque las altas temperaturas reducen la viscosidad de la disolución. También hacen que la polimerización tenga lugar más rápidamente.

te, y permiten una eliminación más eficiente del calor de reacción gracias a la gran diferencia de temperatura entre el dispositivo de reacción y el agua de enfriamiento, y permiten también controlar el peso molecular del polímero ya que las altas temperaturas de reacción causen generalmente la formación de polímeros de peso molecular más bajo.

Para separar el polímero del medio disolvente, también se pueden emplear técnicas de precipitación y filtración para recuperar el polímero, o concentrar la masa de polímero/disolvente por evaporación instantánea u otros medios de extracción del disolvente, seguidos de un tratamiento a alta cizalla. En el comercio se dispone de cierto número de molinos adecuados de alta cizalladura, y, gracias al bajo contenido de disolvente de la disolución que se ha de tratar, pueden emplearse con éxito otros aparatos tales como extrusoras con ventilación o comunicación con la atmósfera, molinos de rodillos de calandrado, molinos de rotor planetarios, molinos Banbury, y similares, para conseguir el aislamiento del producto de polímero. La expresión "molino de alto esfuerzo de cizalla" tal como se utiliza en adelante, quiere decir un molino que comprende cilindros o rodillos paralelos que tienen roscas que engranan, y la expresión "condiciones de alta cizalladura" significan las condiciones que se consiguen en un molino de alta cizalladura o por medio de mezcladoras de alta velocidad, con la potencia adecuada, para materiales viscosos.

Ha de entenderse que el sistema de alto contenido de sólidos puede emplearse con el catalizador en suspensión en el disolvente, siempre que se mantengan las condi-

380113



ciones necesarias de agitación, presión, temperatura y si-
milares para conseguir el contacto del monómero con el ca-
talizador, y que la presión y la temperatura sean tales -
que inicien la polimerización de ese monómero a polímero.

5 Ha de entenderse que la invención que se estudia
en la Memoria incluye las técnicas de fluidización del le-
cho de catalizador sólido en un sistema gaseoso y el con-
tacto del mismo con un material de alimentación gaseoso de
olefinas, eliminando así el empleo de disolventes líquidos
10 y los problemas consiguientes de la separación del disol-
vente y los venenos del catalizador, ya citados anterior-
mente.

La concentración del catalizador de diareno-cro-
mo sobre soporte y modificado con ciclopentadieno emplea-
15 do en esta invención no es crítica, y primordialmente afec-
ta sólo a la velocidad de producción y al rendimiento de
polímero. Puede estar comprendida entre aproximadamente 1
y 25.000 partes por millón de catalizador, con respecto al
peso de la carga de olefina. Preferiblemente, y para con-
20 seguir la mayor economía de trabajo, la concentración de
catalizador se mantiene en un valor de desde aproximadamen-
te 5 a 100 partes por millón. Evidentemente, cuanto más ba-
jo es el nivel de impurezas en el sistema de reacción, me-
nor es la concentración de catalizador que puede emplearse.
25 En estos catalizadores, el peso del soporte es en general
de 10 a 100 veces el peso del compuesto de diareno-cromo.
No obstante, esta relación no es crítica y puede variar en-
tre amplios límites.

Durante la polimerización ha de tenerse cuidado
30 de evitar la introducción de humedad y aire (oxígeno), que



son venenos para el catalizador.

Llevando a cabo la reacción de polimerización en presencia de hidrógeno, que parece actuar como agente de transferencia de cadenas, puede controlarse el peso molecular del polímero. La experiencia ha demostrado que en la reacción de polimerización puede emplearse hidrógeno en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0'001 a aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de olefina. En la mayoría de las reacciones de polimerización, puede obtenerse una distribución estrecha de pesos moleculares empleando desde aproximadamente 0'01 a aproximadamente 0'5 moles de hidrógeno por mol de olefina. Dicho de otro modo, el intervalo preferido de hidrógeno está comprendido entre aproximadamente 0'001 a aproximadamente 5 moles por ciento, con respecto al contenido total del dispositivo de reacción.

Como se ha indicado anteriormente, los compuestos de diareno-cromo sobre soporte son catalizadores activos de la polimerización de olefinas. A no ser que estén modificados por adición de ciclopentadieno, su flexibilidad es limitada. Por ejemplo, como se mostrará más adelante, los polímeros de etileno que se obtienen a temperaturas de polimerización por debajo de 100°C, con un catalizador que no ha sido modificado según la presente invención, tienen en general un índice muy bajo de fluidez en estado fundido, fundamentalmente inferior a 0'01, que típicamente es el índice de fluidez más bajo aceptable comercialmente. Al emplear hidrógeno para controlar el índice de fluidez en fusión con los catalizadores no modificados no se encontró respuesta apreciable. Se observó también que los polímeros así producidos tenían un valor elevado de la propor-



ción de flujo, lo que indica una distribución amplia de pesos moleculares, y el análisis molecular indicaba un alto grado de insaturación en estos polímeros.

5 Por el contrario, y como se mostrará en los ejemplos anexos, la adición de ciclopentadieno aumenta notablemente la sensibilidad o respuesta al hidrógeno, de tal modo que se facilita mucho el control del índice de fluidez del producto. Se observó también que los polímeros -
10 eran mucho más saturados y tenían distribuciones más estrechas de pesos moleculares, como indicaban los bajos valores de la proporción de flujo. Se dedujo por tanto que podía conseguirse un cambio in situ importante e inesperado en el comportamiento catalítico de un compuesto de diareno-cromo sobre soporte, por adición al mismo de ciclopentadieno.
15

Las propiedades de los polímeros producidos en los Ejemplos que se exponen más adelante se determinaron por medio de los siguientes métodos de ensayo:

20 Densidad - ASTM D-1505

Índice de fusión - ASTM D-1238

Flujo en estado fundido - ASTM D-1238 (a 190°C y

$3'1 \frac{\text{kg.}}{\text{cm}^2}$

25 Proporción de flujo - $\frac{\text{Flujo en estado fundido}}{\text{Índice de fusión}}$

30 Análisis de grupos metilo y de insaturación - Se midieron las densidades ópticas de las bandas infrarrojas adecuadas y se emplearon en las ecuaciones siguientes:



$$\%CH_3 = \frac{(A 7'25/\mu) (33'8) (25'4)}{t \text{ (milésimas de mm.)}}$$

$$\% \text{ de insaturación trans} = \frac{(A 10'40/\mu) (11'1) (25'4)}{t \text{ (milésimas de mm.)}}$$

5

$$\% \text{ de insaturación vinílica} = \frac{(A 11'02/\mu) (7'8) (25'4)}{t \text{ (milésimas de mm.)}}$$

10

$$\% \text{ de insaturación de metileno en ramificación, o colgante} = \frac{(A 11'27/\mu) (9'13) (25'4)}{t \text{ (milésimas de mm.)}}$$

en las que A es la densidad óptica definida como el log (I_0/I) , siendo I_0 la luz incidente e I la luz transmitida, y t es el espesor de la muestra de película.

15

CONTROLES A a Q

Se llevó a cabo una serie de diecisiete reacciones de polimerización de etileno, indicadas en la Memoria Controles A a Q, empleando un catalizador de dicumeno-cromo sobre soporte que no fué modificado con ciclopentadieno.

El catalizador empleado en cada una de las reacciones se preparó por adición de un soporte preactivado de sílice-alúmina a hexano exento de humedad y oxígeno, bajo una atmósfera inerte, seguida de la adición de dicumeno-cromo con fines de deposición. La mezcla fué agitada durante 15-30 minutos para conseguir una deposición máxima del compuesto de dicumeno-cromo sobre el soporte, y el sistema resultante fué almacenado en hexano bajo atmósfera de argón



entre empleo y empleo. El soporte fué activado calentándolo a 500°C. Se emplearon aproximadamente 0.940-0.145 gramos del soporte como base del dicumeno-cromo utilizado en cada reacción. Si no se indica otra cosa, las reacciones se efectuaron a 91-93°C en 500 ml. de hexano exento de humedad y oxígeno, en condiciones de disolución y bajo una presión manométrica total de 21 kg/cm².

En los Controles A a E, cuyos detalles se indican en la Tabla I, se muestra el efecto del hidrógeno y de ciertos agentes reductores en el índice de fusión, una medida del peso molecular, de los polímeros de etileno resultantes.

En los Controles F a K, cuyos detalles se dan en la Tabla II, se muestra el efecto de la temperatura sobre el índice de fusión de los polímeros de etileno resultantes, en ausencia de hidrógeno.

En los Controles L a Q, cuyos detalles se indican en la Tabla III, se muestra el efecto de la temperatura en la estructura del polímero, y una indicación de la naturaleza del polímero que puede preverse con un catalizador de dicumeno-cromo sobre soporte, pero no modificado.

380113



TABLA I

Reactivos

Control	Dicromeno-cromo mg.	Agente reductor Naturaleza	M. moles
A	43	-	-
B	22	óxido de dióxido de aluminio	0.26
C	22	trioxil aluminio	0.25
D	43	-	-
E	43	-	-

5

10

TABLA II

Propiedades del polímero

Control	Temperatura de reacción °C	Producción, g/h
F	71	113
G	93	164
H	118	123
I	137	92
J	150	45
K	167	69

15

20

25

Propiedades del polímero

H ₂ , kg/cm ² manométricos	Índice de fusión	Flujo en fusión	Densidad g/cc
-	N.F.	0.8	0.947
-	0.007	1.45	-
-	0.002	1.57	-
315	0.05	12	-
7	0.09	21	0.944

Índice de fusión	Flujo en fusión	Densidad g/cc.
N.F.	0.05	0.947
N.F.	0.8	0.947
2.21	184	0.946
10.8	-	0.934
5.02	982	0.943
33	-	0.952

380113

380113

TABLA I

		<u>Reactivos</u>		$\eta_{sp}, \text{cc/}$ <u>manómet</u>
	<u>Control</u>	<u>Bicumeno-cromo</u> mg	<u>Agente reductor</u> <u>Naturaleza</u> <u>m. moles</u>	
5	A	43	-	-
	B	22	etóxido de diethyl aluminio	0.26
	C	22	triethyl aluminio	0.25
	D	43	-	-
10	E	43	-	-
				3'5
				7

TABLA II

15

Propiedades del polímero

	<u>Control</u>	<u>Temperatura de</u> <u>reacción °C</u>	<u>Producción,</u> <u>g/h</u>	<u>Índice</u>
	F	71	113	
20	G	93	164	
	H	118	123	
	I	137	92	
	J	150	45	
	K	167	69	

25

380113



Propiedades del polímero

η n. moles	η_{sp} , kg/cm ² manométricos	Indice de fusión	Flujo en fusión	Densidad g/cc
-	-	N.F.	0.8	0.947
0.26	-	0.007	1.45	-
0.25	-	0.002	1.57	-
-	3'5	0.05	12	-
-	7	0.09	21	0.944

ímero

Indice de fusión	Flujo en fusión	Densidad g/cc.
N.F.	0.05	0.947
N.F.	0.8	0.947
2.21	184	0.946
10.8	-	0.934
5.02	382	0.943
33	-	0.952

380113

**POOR
QUALITY**



TABLA III

Propiedades del polímero

Control	Condiciones de reacción	% de metilo	% de vinilo
L	Véase control F	trazas	0.21
M	"	0.51	0.48
N	"	0.75	0.72
O	"	1.5	0.80
P	"	0.89	0.65
Q	"	0.61	0.66

% de trans	% de metileno coligante
-	0.02
0.03	0.01
0.07	trazas
0.16	0.04
0.04	trazas
0.05	0.02

380113

380113

TABLA III

Propiedades del polímero

	Control	Condiciones de reacción		% de metilo	% de vinilo
5	L	Véase control F		trazas	0.21
	M	" "	G	0.51	0.48
	N	" "	H	0.75	0.72
	O	" "	I	1.3	0.80
10	P	" "	J	0.89	0.63
	Q	" "	K	0.61	0.66

380113

**POOR
QUALITY**

III



olimer

<u>% de</u> <u>trans</u>	<u>% de metileno</u> <u>colgante</u>
-	0.02
0.03	0.01
0.07	trazas
0.16	0.04
0.04	trazas
0.05	0.02

380113



Los datos indicados en la Tabla I anterior muestran que cuando el catalizador sobre soporte y no modificado se emplea a temperaturas inferiores a 100°C, y en ausencia de hidrógeno (Control A), el polímero resultante no presentaba flujo (N.F.), índice de fusión. El empleo de una presión de hidrógeno de 3'5-7 kg/cm² manométricos (Controles D y E) sólo aumentó el índice de fusión de los polímeros resultantes a 0'05 a 0'09. El empleo de agentes reductores de organoaluminio (Controles B y C) no produjo un cambio significativo en el índice de fusión de los polímeros resultantes.

Los datos que se dan en la Tabla II demuestran que es necesario emplear temperaturas superiores a 100°C (Controles H-K) para producir polímeros con índices de fusión capaz de ser tratados, cuando se emplea dicumeno-cromo sobre soporte, pero no modificado, en ausencia de hidrógeno.

Se ha comprobado también que el catalizador de dicumeno-cromo sobre soporte pero no modificado sólo da polímeros con un índice de fusión capaz de ser tratado - cuando este catalizador se emplea en los procedimientos en disolución más caros de poner en práctica, y no en procedimientos menos caros como los procedimientos en suspensión.

EJEMPLOS 1 a 9

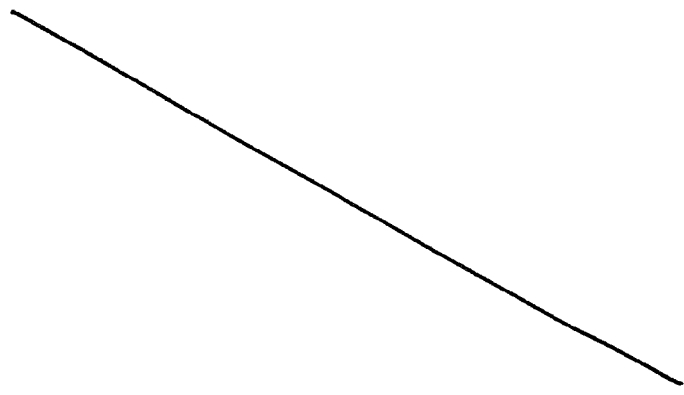
Se realizó una serie de nueve reacciones de polimerización de etileno, en las que como catalizador se empleó dicumeno-cromo sobre soporte y modificado por adición



de ciclopentadieno. El soporte fué activado a 530°C, y el dicumeno-cromo sobre soporte fué preparado, por lo demás, de la misma manera expuesta para los Controles. Para preparar el catalizador modificado, se añadió ciclopentadieno
 5 bajo atmósfera de argón, aproximadamente 15 a 30 minutos después de la adición del dicumeno-cromo a la suspensión de aluminio-sílice en hexano exento de humedad y oxígeno.

El tipo de la actividad de los catalizadores de dicumeno-cromo sobre soporte modificados con ciclopentadieno, y las propiedades de los polímeros de etileno producidos con ellos se muestran en las Tablas IV y V siguientes, respectivamente.
 10

Cada una de las nueve reacciones fué efectuada en condiciones de suspensión en 500 ml. de hexano exento de humedad y oxígeno, a una temperatura de 92-93°C, y bajo una presión total de 21 kg/cm² manométricos, aplicada por medio de etileno e hidrógeno. En el Ejemplo 5 la presión de hidrógeno era de 7 kg/cm² manométricos, y en los demás ejemplos era de 3.5 kg/cm² manométricos. El catalizador empleado en el Ejemplo 3 fué modificado además por
 15
 20 adición de 0.24 moles de trietilaluminio.



380113



TABLA IV

Condiciones del catalizador

ciclopentadieno dicumeno-crotono

5

Propiedades del polímero

Ejemplo	Nº	ml	(A) moles x 10 ⁵	mg	(B) moles x 10 ⁴	A/B	Rendimiento g/h	Índice de fusión g/min	Proporción de flujo
	1	0.0005	0.6	40	1.4	0.04	136	0.03	-
	2	0.001	1.2	40	1.4	0.08	33	0.86	41
10	3	0.001	1.2	20	0.7	0.17	42	0.87	41
	4	0.001	1.2	40	1.4	0.08	25	0.79	42
	5	0.001	1.2	40	1.4	0.08	50	6.6	49
	6	0.005	6.0	40	1.4	0.40	20	3.4	37
	7	0.01	12.0	40	1.4	0.80	12	2.2	33
15	8	0.05	60.0	40	1.4	4.0	11	3.2	37
	9	0.10	120	40	1.4	8.0	11	3.5	33

~~380113~~

~~380113~~

TABLA IV

Componentes del catalizador

Ejemplo	<u>ciclohexadieno</u>		<u>dicumeno-cromo</u>		<u>Promie</u>	
	Nº	ml	(A) moles x 10 ⁵	(B) mg	moles x 10 ⁴	A/B
5	1	0.0005	0.6	40	1.4	0.04
	2	0.001	1.2	40	1.4	0.08
10	3	0.001	1.2	20	0.7	0.17
	4	0.001	1.2	40	1.4	0.08
	5	0.001	1.2	40	1.4	0.08
	6	0.005	6.0	40	1.4	0.40
	7	0.01	12.0	40	1.4	0.80
15	8	0.05	60.0	40	1.4	4.0
	9	0.10	120	40	1.4	8.0

380113

A IV



onio

Propiedades del polímero

10^4	A/B	Rendimiento g/h	Indice de fusión g/min	Proporción de flujo
	0.04	136	0.03	-
	0.08	33	0.86	41
	0.17	42	0.87	41
	0.08	25	0.79	42
	0.08	50	6.6	49
	0.40	20	2.4	37
	0.80	12	2.2	33
	4.0	11	3.2	37
	8.0	11	3.5	33

~~380113~~



TABLA V.- PROPIEDADES DEL POLIMERO

Productos de polímero del ejemplo	Densidad g./cc	Índice de fusión	Flujo de fusión	Proporción de flujo	Índice de refrijo	% de vino de	% de trans	% de refrijo colapso
1	0.950	0.03	7.9	-	0.26	0.30	0.02	0.01
2	0.956	0.86	35	41	0.41	0.07	0.03	0.02
3	0.957	0.87	36	41	0.37	0.14	0.02	0.02
4	0.948	0.79	33	42	0.51	0.09	trazas	0.02
5	0.943	2.4	90	37	0.83	0.03	0.05	0.01
6	-	3.5	115	33	0.65	0.05	cero	0.01

380113

380113

TABLA V- PROPIEDADES DEL POLIMERO

Productos de		Densidad g/cc	Indice de fusión	Flujo de fusión	Proporción de flujo	de met
polimero del	Ejemplo					
5	1	0.956	0.03	7.9	-	0.26
	2	0.956	0.86	35	41	0.41
	3	0.957	0.87	36	41	0.37
	4	0.948	0.79	33	42	0.51
	5	0.943	2.4	90	37	0.83
10	6	-	3.5	115	33	0.65

380113

NUMERO



Proporción de flujo	% de metilo	% de vinilo	% de trans	% de metileno colgante
-	0.26	0.30	0.02	0.01
41	0.41	0.07	0.03	0.02
41	0.37	0.14	0.02	0.02
42	0.51	0.09	trazas	0.02
37	0.83	0.03	0.05	0.01
33	0.65	0.05	cero	0.01

380113

EJEMPLO 10



De la manera expuesta para la preparación de di-
cumeno-cromo, se depositan 35 mg. de dibenceno-cromo sobre
0'4 g. de soporte de sílice-alúmina activado térmicamente
5 (530°C). Una vez que la deposición es completa, se añaden
0'001 moles de ciclopentadieno para obtener una proporción
molar de ciclopentadieno a cromo de 0'07. El catalizador
se emplea para polimerizar etileno en un autoclave con agi-
tación que contiene 500 ml. de hexano exento de agua y oxí-
10 geno, a 92°C y bajo una presión de hidrógeno de 3'5 kg/cm²
manométricos y una presión manométrica total en el disposi-
tivo de reacción de 21 kg/cm². Se producen así en una ho-
ra 40 gramos de un polímero de etileno con un índice de -
fusión de 0'8 dg/minuto y una proporción de flujo de 43.

EJEMPLO 11

Se repite el procedimiento del Ejemplo 10, pero
se utilizan 39 mg. de ditolueno-cromo en lugar del dibence-
20 no-cromo. Pasada una hora se producen 36 gramos de un po-
límero de etileno que tiene un índice de fusión de 0'7 -
dg/min. y una proporción de flujo de 41.

Los procedimientos de los Ejemplos 10 y 11 se
efectuaron en condiciones de suspensión.

25 La presente solicitud que correspondena las pre-
sentadas en Estados Unidos de América el 28 de Mayo de 1969,
bajo el número 828.745 y 2 de Marzo de 1970 nº 15.931, se
acogena los beneficios del artículo 51 del vigente Estatu-
to sobre Propiedad Industrial.

380113

REIVINDICACIONES



5 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:

10 1. Un procedimiento para la polimerización de
una carga de monómero que incluye al menos una olefina, -
que comprende poner en contacto dicha carga con una canti-
dad catalítica de un compuesto de diareno-cromo, adsorbi-
do sobre un óxido inorgánico que tiene una alta área super-
ficial, y modificado con ciclopentadieno, a una temperatu-
15 ra y a una presión suficientes para iniciar la reacción de
polimerización.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que es homopolimerizado etileno para formar un polí-
mero de alto peso molecular y normalmente sólido.

20 3. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el compuesto de diareno cromo es dicumeno-cromo.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el compuesto de diareno cromo es dibenceno-cro-
mo.

25 5. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el compuesto de diareno cromo es ditolueno-cro-
mo.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que la reacción de polimerización es efectuada en -
30 presencia de hidrógeno.

380113



7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que hay presente ciclopentadieno como modificador en una proporción de hasta aproximadamente 15 moles por mol de compuesto de diareno-cromo.

5 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que hay presente ciclopentadieno como modificador en una cantidad de desde aproximadamente 0'04 a aproximadamente 4 moles por mol de compuesto de diareno-cromo.

10 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el soporte de óxido inorgánico es sílice-alúmina.

15 10.- Un procedimiento según la reivindicación 1, aplicado específicamente a la polimerización de etileno, que comprende (a) absorber un compuesto de diareno-cromo sobre un soporte de óxido inorgánico sustancialmente anhidro que tiene un área superficial en el intervalo de desde aproximadamente 50 a aproximadamente 100 metros cuadrados por gramo, (b) añadir una proporción modificadora de ciclopentadieno al compuesto de diareno-cromo sobre soporte, y (c) poner en contacto etileno, en ausencia sustancial de venenos para el catalizador, con una cantidad catalítica del compuesto de diareno-cromo sobre soporte de óxido inorgánico y modificado con ciclopentadieno, a una temperatura y una presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización para formar un polímero de alto peso molecular y normalmente sólido.

25 30 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el soporte de óxido inorgánico es sílice-

24-9-72

Handwritten signature or initials.

380113



30 SEP 1972

ce-alúmina.

5

12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que la reacción de polimerización es efectuada a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 200°C, y a una presión en el intervalo de desde aproximadamente 1'4 kg/cm² manométricos a aproximadamente 56 kg/cm² manométricos.

10

13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que la reacción de polimerización es efectuada en presencia de desde aproximadamente 0'001 a aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de etileno.

15

14.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que se añade ciclopentadieno en una proporción de hasta aproximadamente 15 moles por mol de compuesto de diareno-cromo.

20

15.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que se añade ciclopentadieno en una proporción de desde aproximadamente 0'04 a aproximadamente 4 moles por mol de compuesto de diareno-cromo.

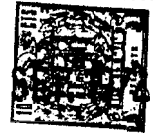
25

16.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que el compuesto de diareno cromo es dicumeno-cromo.

30

17.- Un procedimiento según la reivindicación 1, aplicado específicamente a la polimerización de uno o más monómeros de olefinas con una cantidad catalítica de un compuesto de diareno-cromo sobre soporte a una temperatura y presión suficientes para iniciar la polimerización, que comprende la mejora de añ

h.k.



dir ciclopentadieno al compuesto de diareno-cromo sobre soporte antes de la iniciación de la polimerización.

5 18.- Un procedimiento para la polimerización de una carga de monómero que incluye al menos una olefina.

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

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

Madrid, 30 SET. 1972

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes 

380113