

**CONCEDIDA**

15 OCT. 1976 nº 434.030

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

NATIONAL PETRO CHEMICALS CORPORATION

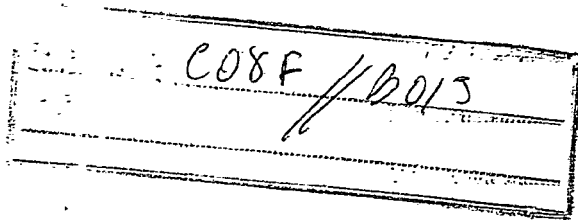
una corporación del estado de Delaware,  
domiciliada en 99 Park Avenue, New York,  
U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARAR COMPOSICIONES  
PARA CATALISIS"

=====

Inventores: Louis Joseph Rekers y Stanley Julius Katzen

Prioridades: Solicitudes de patente en U.S.A. nos. 436.263 y 532.131, de fechas 24 Enero 1974 y 16 Diciembre 1974, respectivamente.



MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- Los artículos moldeados y, particularmente, las estructuras moldeadas por insuflado tales como botellas, se forman comúnmente a partir de polímeros de 1-olefinas, tales como polietileno. Es importante para la utilización comercial de un sistema polimérico dado que el producto convertido, tal como una botella, presente un equilibrio óptimo de propiedades, incluyendo, por ejemplo, aceptable resistencia al agrietado provocado por las tensiones y aceptable rigidez a la flexión. Además, y en el mismo sentido, es necesario que el polímero presente una tratabilidad adecuada, es decir un comportamiento reológico satisfactorio, bajo la fluencia y la deformación, durante la fabricación. Aunque el comportamiento viscoelástico de los polímeros fundidos ha sido objeto de considerables estudios, no ha resultado posible trasladar sus características de comportamiento ("performance") durante la fabricación a los artículos de uso final de manera tal que se determinen selectivamente los requisitos de polimerización y, particularmente, los requisitos en cuanto a catalizadores. Además, como en todos los casos, las características de comportamiento de los catalizadores debe medirse también
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.



en función de la eficacia o de la productividad y estabili  
dad en una vida normal. - - - - -

En la siguiente descripción, se identifican sistemas catalíticos soportados, para la producción de polímeros, ideales para la fabricación de artículos moldeados por insuflado, de calidad superior. Según esta invención, se revela la preparación y uso de composiciones catalíticas soportadas que incorporan materiales preconstituidos que comprenden el producto de reacción de compuestos organofosfóricos, tales como organofosfatos y organofosfitos, con trióxido de cromo, siendo la porción orgánica un radical hidrocarbúrico, por ejemplo alquilo, aralquilo, arilo, cicloalquilo o similares, o sus combinaciones. Los soportes típicos constituyen un material inorgánico de alta

- 5. área superficial, especialmente un xerogel de sílice de alto volumen de poros ( $> 1,96$  cc/g). Las polimerizaciones fomentadas catalíticamente de 1-olefinas tienen lugar eficazmente para producir productos de especial utilidad para el moldeo y, particularmente, para la producción de artículos moldeados por insuflado. La actividad de polimerización de las composiciones catalíticas es fomentada por calentamiento en una atmósfera seca que contiene oxígeno. Los catalizadores son utilizados solos o conjuntamente con otros ingredientes catalíticos, tales como agentes reductores organo-metálicos y/o organo-no-metálicos. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En la patente U.S. 3.474.080, concedida el 21 Octubre 1969 a nombre de Louis J. Rekers y cedida a National





- utilización en la polimerización de olefinas. Por ejemplo, en su patente U.S. 2.825.721, concedida el 26 Marzo 1956, Hogan et. al. describieron un procedimiento de polimerización de olefinas que utilizaba, como catalizador, óxido de cromo y por lo menos un material elegido del grupo compuesto por sílice, alúmina, circonia y toria, hallándose por lo menos parte del cromo en estado hexavalente, al tener lugar el contacto inicial del hidrocarburo con el catalizador. En la patente U.S. 2.951.816, relacionada con la anterior y concedida el 6 Septiembre 1960, Hogan et. al. describieron un método para preparar tales catalizadores por deposición de óxido de cromo sobre un soporte del grupo acabado de mencionar y por calentamiento a elevada temperatura bajo estado anhidro a fin de impartir mayor actividad catalítica. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.

En la patente U.S. 2.945.015, concedida el 12 Julio 1960 a nombre de Clyde V. Detter, se describe un procedimiento para polimerizar 1-olefinas que utiliza un catalizador soportado de óxido de cromo-óxido fosforoso, hallándose por lo menos una porción del cromo del catalizador en estado hexavalente. En la patente U.S. 3.349.067 se revelan catalizadores de cromo soportados, de productividad limitada, como ésteres de cloruro de cromilo con, por ejemplo, ortofosfato de tricresilo. - - - - -

- 20.
- 25.

Otros investigadores han indicado el uso, como catalizadores para la polimerización de olefinas, de varios ésteres de sililcromatos y de cromatos polialicíclicos;



véanse, entre otras, las patentes U.S. 3.324.095 y 3.324.101, concedidas ambas el 6 Junio 1967, la 3.642.749, concedida el 15 Febrero 1972 y la 3.704.287, concedida el 28 Noviembre 1972, cedidas todas a Union Carbide Corporation. La

- 5. última de este grupo revela el colocar los ésteres de cromato de fósforo de la patente U.S. 3.474.080 sobre un soporte y reducir entonces el catalizador, antes del contacto con la olefina, por calentamiento a elevadas temperaturas en presencia de un compuesto organometálico de aluminio, magnesio o galio. - - - - -
- 10. - - - - -

La preparación y el uso de mejores materiales de xerogel de sílice, con alto volumen de poros, adecuados como coportes de catalizador, se describe en la patente belga 741.437 y en las patentes U.S. 3.652.214, 3.652.215 y 3.652.216, cedidas a National Petro Chemicals Company, Inc. - - - - -

- 15. - - - - -
- 20. Aunque tales catalizadores de cromo, medios de soporte y sistemas combinados se han hallado disponibles para su uso en esta técnica y pueden emplearse selectivamente para preparar polímeros adecuados para la conversión en artículos moldeados, tales como botellas, ninguno ha demostrado ser capaz de proporcionar las características deseables a que se refieren las enseñanzas de esta invención. -

Resumen de la invención

- 25. Esta invención se refiere a la polimerización de



1-olefinas, especialmente etileno, para formar ya sea po  
lietileno o interpolímeros de etileno y otras 1-olefinas,  
especialmente adaptadas para las operaciones de moldeo. La  
invención se basa en el descubrimiento de que los produc-  
5. tos de reacción producidos por al reacción de compuestos  
organofosfóricos, tales como organofosfitos u organofosfa-  
tos, y trióxido de cromo pueden constituirse en forma de  
sistemas catalíticos para la producción de polímeros de 1-  
-olefinas de características controladas, por adsorción en  
10. un soporte insoluble e inorgánico de gran área superficial,  
sometidos en general a tratamiento a elevadas temperaturas  
en atmósfera seca, que contiene oxígeno, tal como aire se-  
co. - - - - -

Adicionalmente, los inventores han descubierto que  
15. el mencionado sistema catalítico, usualmente como se utili-  
za con ciertos agentes reductores organo-metálicos y/o or-  
gano-no-metálicos, por ejemplo trietilaluminio, triisobutil-  
aluminio, trietilboro, etc., permite la producción de polí-  
meros de 1-olefinas que tienen una mucho más amplia varie-  
20. dad de propiedades, especialmente con respecto a la DPM, es  
decir la distribución del peso molecular (respuesta a la ci-  
zalladura) y complementa y extiende así la utilidad del sis-  
tema catalítico original o básico. Se obtienen sistemas ca-  
talíticos particularmente ventajosos cuando se utiliza como  
25. soporte un xerogel de sílice de alto volumen de poros, por  
ejemplo 1,96 cc/g. - - - - -

Los sistemas catalíticos preparados y utilizados se



5. según esta invención, cuando se acoplan con procesos conocidos de polimerización, por ejemplo en suspensión, en disolución, en fase vapor, etc., pueden producir polímeros de varios pesos moleculares y de varias distribuciones de peso molecular que permiten cubrir ampliamente las principales aplicaciones del polietileno de densidad alta y media, especialmente las aplicaciones de extrusión, por ejemplo moldeo por insuflado, formación de hojas, películas, etc.

10. El sistema catalítico es definido óptimamente con referencia a la siguiente descripción del método de preparación. Para más información sobre la preparación de los compuestos de este tipo puede hacerse referencia a la mencionada patente U.S. 3.474.080 de L.J. Rekers. - - - - -

15. En una realización general típica de esta invención el compuesto organofosfórico y el trióxido de cromo se disponen conjuntamente en un disolvente inerte adecuado, por ejemplo ciclohexano, n-hexano, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, etc. En esta etapa de la preparación del sistema catalítico, el  $\text{CrO}_3$  sólido se suspende en el disolvente y se añade el compuesto organofosfórico. Durante un período de tiempo de, por ejemplo, aproximadamente una hora, tiene lugar la reacción entre los compuestos y desaparece el trióxido de cromo. Durante este período, la disolución toma un color rojizo-pardo. Ordinariamente sólo se filtra para asegurar la ausencia de todo  $\text{CrO}_3$  sólido no reaccionado. Esta disolución se aplica entonces al soporte de tal manera que se efectúa la deposición de la disolución

20.

25.



- de catalizador sobre el mismo, convenientemente por medio de cualquier técnica de recubrimiento en húmedo, por ejemplo rociado, sobre un soporte, por ejemplo sílice, alúmina, etc. Típicamente, la disolución se añade a una dispersión
5. del soporte preferido de gel de sílice. El soporte preferido es un xerogel de sílice de alto volumen de poros ( 1,96 cc/g). El disolvente se elimina de la base por secado, por ejemplo utilizando agotamiento térmico en gas inerte o presión reducida, solos o en combinación. De esta
10. manera, el producto de reacción se dispone sobre el soporte. Se considera importante que el producto de reacción de cromo organofosforílico sea preconstituido, es decir que las entidades reaccionantes se combinen antes de la introducción en el soporte. Se comprende por ello que el catali
15. zador activo no deriva del trióxido de cromo sino del producto de reacción de cromo organofosforílico, como se ha descrito. - - - - -

- El catalizador soportado se calienta entonces en una atmósfera seca que contiene oxígeno, tal como aire seco, resultando un notorio fomento de la actividad de polimerización. Se realiza calentamiento a una temperatura del orden de unos 400 a 2000°F (aprox., 204 a 1093°C) y, preferentemente, de unos 1000 a 1790°F (aprox., 538 a 977°C). El período de tiempo del calentamiento variará según la temperatura pero se realiza usualmente durante por lo menos unas 2
20. horas a 18 y, preferentemente, de unas 6 a 12 horas. - - -
- 25.

El producto de reacción soportado, después del tra



tamiento térmico, se utiliza entonces solo o conjuntamente con agentes reductores organo-metálicos y/o organo-no-metálicos, por ejemplo un trialquilaluminio, dialquilcinc, dialquilmagnesio, cloruro de dialquilaluminio, alcóxidos de dialquilaluminio, trietilboro, etc., para polimerizar 1-olefinas. Cuando se utilizan con tales agentes reductores, los sistemas catalizadores proporcionan un método para asegurar una deseable amplitud de propiedades poliméricas, particularmente distribución del peso molecular, junto con una mayor productividad del catalizador. - - - - -

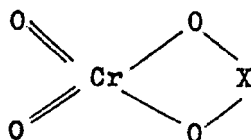
En la siguiente descripción detallada de la invención y en los Ejemplos de trabajo, la medida del comportamiento viscoelástico del polímero fundido se expresa en valores de índice de fusión (MI, determinado según ASTM-D-1238, a una carga de 2 kg y 190°C) y de índice de fusión a alta carga (HLMI, 10X) y la sensibilidad a la cizalladura (respuesta de la viscosidad en fusión a regímenes de cizalladura diferenciales) se refleja en las relaciones HLMI/MI. En general, cuanto más amplia es la distribución del peso molecular más sensible es la viscosidad al régimen de cizalladura, es decir más alta es la relación HLMI/MI. El valor mínimo del índice de fusión que se midió con una exactitud razonable es de unos 0,1 pero en muchos casos a una observación cualitativa de un régimen notoriamente inferior se le da el valor "bajo", en la presente, lo que puede representar un valor real tan pequeño como de 0,05 o menos. Los ensayos de características de comporta-



miento indican una relación HLMI/MI congruente con otros resultados cuantificados. - - - - -

Descripción detallada de la invención

Entre los compuestos orgánicos de fósforo que pueden utilizarse en los sistemas catalíticos preparados y utilizados según esta invención se hallan los triorganofosfatos y los diorganofosfatos, incluyendo compuestos tales como fosfato de trifenilo, fosfato de tributilo, fosfato de trietilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trimetilo, etc. Son también adecuados los derivados mono-(dihidrógeno)-fosfato o -fosfito y di-(hidrógeno)-fosfato (que incluyen, ilustrativamente, fosfato de monobutilo, fosfato de dibutilo y fosfito de monoetilo) y estos materiales pueden, desde luego, comprender las mezclas. Se forman también productos de reacción de cromo organofosforílico con compuestos basados en fósforo tales como ácido fenilfosfórico, fosfonato de dietiletilo y óxido de trioctilfosfina. Se considera que los compuestos preferidos se pueden representar por la siguiente fórmula - - - - -



20. en la cual X es P-(OR)<sub>3</sub> ó PH(OR)<sub>2</sub> y en la cual R incluye alquilo, aralquilo, arilo, cicloalquilo o hidrógeno pero por lo menos una R es distinta de hidrógeno. Los derivados al-



quilo y particularmente los fosfatos de trialquilo son especialmente preferidos. Siguen ejemplos típicos de la preparación de los sistemas catalíticos. - - - - -

PREPARACION 1 DE CATALIZADORES

5. a. Se colocaron 125 ml de diclorometano en un matraz de 3 cuellos y de 500 ml, provisto de entrada de nitrógeno para formar la atmósfera, un tubo de salida de gas, medios agitadores magnéticos y un embudo de goteo de 100 ml. Bajo una capa de nitrógeno, se añadieron 9,70 g de  $\text{CrO}_3$  (0,097 m) al matraz agitado que contenía el diclorometano disolvente. Desde el embudo de goteo se añadieron, en un período de 20 minutos, 17,5 g de fosfato de trietilo (0,097 m) disueltos en 75 ml de diclorometano. Dentro de 5 minutos del principio de la adición del fosfato de trietilo, la disolución del matraz viró a un color rojizo-pardo oscuro. Al cabo de 1 hora de agitación, todo el  $\text{CrO}_3$  había desaparecido y la disolución viró a un color rojizo-pardo oscuro. Al pesar, se halló que la disolución pesaba 217,6 g. - - -

20. A fin de colocar el compuesto sobre un soporte, se dispusieron 210 g de gel de sílice microesferoidal (Davison MS 952) en un matraz de fondo redondo y de 2000 ml, equipado con un agitador y provisto de una atmósfera de nitrógeno. Entonces se añadieron 800 ml de diclorometano al matraz, que contenía el gel, y se inició la agitación a fin de asegurar una humectación uniforme del gel. Entonces se añadieron 90 g de la disolución filtrada de color rojizo-pardo



- oscuro al matraz, que contenía el gel y diclorometano disolvente. Después de agitar durante unos 15 minutos, se detuvo el agitador y el gel se dejó sedimentar. En este momento, se observó que el gel tenía un color parduzco y que el diclorometano disolvente era casi incoloro. Esto indicaba que el compuesto catalítico estaba muy fuertemente y preferentemente adsorbido sobre el gel. Se eliminó por filtración el líquido sobrenadante y el gel se secó en un evaporador rotativo a 55°C y un vacío de 29 pulgadas (aprox., 737 mm) de Hg. El gel seco y recubierto con el catalizador, que contenía 0,99% en peso de cromo y 0,60% en peso de fósforo, se trató entonces a elevada temperatura, es decir 1110°F (aprox., 599°C) durante 6 horas, mientras se hacía pasar aire seco a través del catalizador. - - - - -
- 5.
- 10.
15.            b. Se halló que el dióxido de cromo no reaccionaba con el fosfato de trietilo bajo las mismas condiciones en que reacciona el trióxido de cromo. - - - - -

#### PREPARACION 2 DE CATALIZADORES

- Se colocaron 250 ml de diclorometano en un matraz de 3 cuellos y de 500 ml, provisto de entrada de nitrógeno para formar la atmósfera, un tubo de salida de gas, medios agitadores magnéticos y un embudo de goteo de 100 ml. Bajo una capa de nitrógeno, se añadieron 2,9 g de CrO<sub>3</sub> (0,029 m) al matraz agitado que contenía el diclorometano disolvente. Desde el embudo de goteo se añadieron, en un período de 20 minutos, 5,6 g de fosfito de dibutilo (0,029 m) disuel-
- 20.
- 25.



5. tos en 25 ml de diclorometano. Dentro de los cinco minutos del principio de la adición del fosfito de dibutilo la disolución del matraz viró a un color rojizo-pardo oscuro. Se prosiguió la agitación durante 2 horas, desapareció el  $\text{CrO}_3$  y la disolución adquirió un color rojizo-pardo oscuro. Al pesar, se halló que la disolución pesaba 353 g. - -

10. A fin de colocar el compuesto sobre un soporte, se dispusieron 42 g de gel de sílice Polypor (volumen de poros 2,5 cc/g) en un matraz de fondo redondo y de 2000 ml, equipado con un agitador y provisto de una atmósfera de nitrógeno. Entonces se añadieron al matraz, que contenía el gel de sílice Polypor, 100 g del filtrado rojizo-pardo (la disolución se hizo pasar a través de un filtro para asegurarse de la ausencia de  $\text{CrO}_3$  no reaccionado). Después de  
15. unos 15 minutos, el gel viró a un color parduzco y el diclorometano disolvente era casi incoloro. Esto indicaba que el compuesto catalítico estaba muy fuertemente y preferentemente adsorbido sobre el gel. Se eliminó por filtración el líquido sobrenadante y el gel se secó en un evaporador  
20. rotativo a 55°C y un vacío de 29 pulgadas (aprox., 737 mm) de Hg. El gel seco y recubierto con el catalizador, que contenía 1,02% en peso de cromo y 0,60% en peso de fósforo, se trató entonces a elevada temperatura, es decir 1650°F (aprox., 899°C) durante 6 horas, mientras se hacía pasar aire seco a  
25. través del catalizador. - - - - -

### PREPARACION 3 DE CATALIZADORES

Según una forma de preparación similar a la del



- Ejemplo 2, pero utilizando 3,66 g de  $\text{CrO}_3$  (0,0366 m) y 7,23 g de fosfito de dibutilo (0,0373 m) en un total de 373 g de diclorometano como medio de reacción y disolvente, se preparó una disolución del compuesto de fosfito de dibutilo-
5. -trióxido de cromo. Esta disolución se utilizó para recubrir 195 g de gel de sílice Polypor a un 0,97% en peso de cromo y 0,6% en peso de fósforo. Este gel de sílice Polypor recubierto, después de eliminación del diclorometano, se trató entonces a 1650°F (aprox., 899°C) durante 6 horas
10. mientras se hacía pasar aire a través de la muestra. - - -

- - -

Los catalizadores de los Ejemplos anteriores se utilizan en la polimerización de etileno en los Ejemplos de polimerización que siguen, con y sin varios agentes reductores, tales como triisobutilaluminio y trietilboro. - -

15. Las cantidades del compuesto de cromo organofosforfílico depositadas en el soporte pueden variar ampliamente según la naturaleza del compuesto y los niveles deseados de cromo y fósforo. Asimismo, puede variar la cantidad de agentes reductores utilizados conjuntamente con el catalizador organofosforfílico. - - - - -
- 20.

Los catalizadores más eficaces han resultado ser los que contienen el compuesto de cromo organofosforfílico en una cantidad tal que la cantidad de Cr en peso sobre el soporte sea de unos 0,25 a 2,5% y, preferentemente, de unos



0,5 a 1,25%, aunque actuarán también como catalizadores operativos cantidades de fuera de las gamas anteriores. El catalizador se prepara comunmente en relación equimolar, aunque puede emplearse un exceso del compuesto organofosfórico. Las relaciones Cr/P, calculadas sobre la base del peso elemental en el catalizador soportado, son típicamente 1:0,6. - - - - -

5.

Al determinar la proporción de la cantidad de agente reductor con respecto a la cantidad de compuesto de cromo organofosforílico utilizado como catalizador, puede actuarse dentro de una gran amplitud pero se han establecido algunas líneas de guía congruentes con el buen rendimiento, las favorables propiedades de los polímeros y el uso económico de los materiales. Por ejemplo, en el uso de agentes reductores organo-metálicos y organo-no-metálicos con una cantidad del compuesto de cromo organofosforílico suficiente para proporcionar aproximadamente 1% de Cr en peso del soporte, son representativos los parámetros indicados posteriormente. Las relaciones atómicas se basan en un cálculo del metal del agente reductor organo-metálico y del no metal del agente reductor organo-no-metálico con respecto al contenido de cromo presente en el compuesto de cromo organofosforílico. - - - - -

10.

15.

20.

Por ejemplo, basada en la cantidad de compuesto de cromo organofosforílico que contiene aproximadamente 1% en peso de Cr basado en el peso del soporte, la cantidad preferida de un agente reductor organo-metálico para el uso

25.



5. en la presente, por ejemplo de triisobutilaluminio (TIBAL), es de unos 11,4% en peso dando una relación atómica Al/Cr de unos 3/1. La gama preferida de relaciones atómicas de Al a Cr es de unos 1/1 a unos 5/1 o de unos 3,8% en peso a 19% en peso de TIBAL. Los límites totales prácticos de TIBAL, en términos de relación atómica Al/Cr, son de unos 0,1/1 a 20/1 y, en términos de peso, son de unos 0,4% a unos 75% en peso. - - - - -

10. Otro ejemplo de un agente reductor organo-metalíco para utilizar conjuntamente con el compuesto de cromo organofosforílico es el trietilaluminio. También aquí, basada en la cantidad de compuesto de cromo organofosforílico que contiene aproximadamente 1% en peso de Cr basado en el peso del soporte, la cantidad preferida de trietilaluminio (TEA) es de unos 6,6% en peso, dando una relación atómica Al/Cr de unos 3/1. La gama preferida de relaciones atómicas de Al a Cr es de unos 1/1 a unos 5/1 o de unos 2,2% a unos 11% en peso de TEA. Los límites prácticos totales de TEA, en términos de una relación de Al/Cr, son de unos 0,1/1 a 20/1 y, en términos de peso, son de unos 0,22% a unos 44% en peso. - - - - -

25. El trietilboro (TEB) puede considerarse el ejemplo preferido de las proporciones de agente reductor no-metalíco para el uso conjunto con el compuesto de cromo organofosforílico. Basándose también en una cantidad de compuesto de cromo organofosforílico que contenga unos 1% en peso de Cr basado en el peso del soporte, la cantidad preferida



de TEB es de unos 5% en peso, dando una relación atómica B/Cr de unos 2,7/1. La gama preferida de relaciones atómicas de B a Cr es de unos 0,1/1 a 10/1 o de unos 0,19 a unos 19% de TEB. Los límites generales prácticos, en términos de la relación B/Cr, son de unos 0,01/1 a unos 20/1 y, en términos de peso, son de unos 0,02% a unos 38% en peso. - - -

5. Con respecto al catalizador soportado que comprende el compuesto de cromo organofosforílico depositado en el soporte pueden hacerse variar las condiciones de tratamiento a elevadas temperaturas. En general, el catalizador se calienta en aire seco o en otro gas seco que contenga oxígeno a una temperatura superior a unos 400°F (aprox., 204°C) y preferentemente por encima de unos 650°F (aprox., 343°C) durante un período de unas 2 horas o más. Utilizando el preferido soporte de gel de sílice de alto volumen de poros, descrito anteriormente, es deseable el calentamiento a una gama desde unos 1450°F (aprox., 788°C) a unos 1650°F (aprox., 899°C) durante hasta unas 6 horas. Para otros soportes es eficaz un régimen de calentamiento a por encima de unos 400°F (aprox., 204°C) y, preferentemente, por encima de 1000°F (aprox., 538°C) durante unas 6 horas.
- 10.
- 15.
- 20.

El aire u otro gas seco que contenga oxígeno debe preferentemente deshumidificarse hasta que contenga sólo unas pocas partes por millón (ppm) de agua, para obtener la máxima productividad del catalizador. Típicamente, el aire utilizado en los procesos descritos en esta solicitud se seca a menos de unas 2-3 ppm de agua. - - - - -

25.

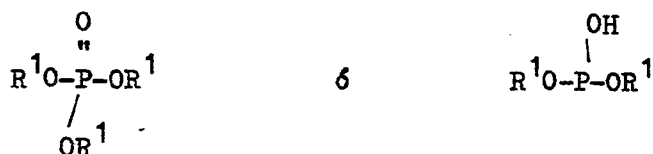


Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores preparados según esta invención pueden utilizarse con procesos convencionales de polimerización y son adecuados para la polimerización efectuada bajo condiciones de temperatura y presión empleadas generalmente en la técnica, por ejemplo una temperatura desde unos 100°F (aprox., 38°C) a unos 400°F (aprox., 204°C) y, preferentemente, desde unos 160°F (aprox., 71°C) a unos 230°F (aprox., 110°C) y presiones de 200 a 1000 psig (aprox., 14 a 70 kg/cm<sup>2</sup>) y preferentemente de 300 a 800 psig (aprox., 21 a 56 kg/cm<sup>2</sup>), como se utilizan en las polimerizaciones en suspensión. - - - -

Los productos de reacción de "cromo organofosforílico" que constituyen la base de los nuevos catalizadores soportados, preparados y utilizados según esta invención, pueden formarse empíricamente, como se observa en los anteriores Ejemplos, a partir de compuestos organofosfóricos en una reacción con trióxido de cromo en un disolvente inerte, identificable por la disolución del característico trióxido de cromo. Según ello y con relación a este ensayo, pueden elegirse fácilmente compuestos organofosfóricos adecuados para que resulten eficaces. Se observará que los materiales típicos se derivan de compuestos que contienen por lo menos una porción orgánica enlazada directamente a través de carbono u oxígeno con el átomo de fósforo en el estado +3 ó +5 de oxidación y que por lo menos una valencia es satisfecha por oxígeno o una agrupación hidroxilo. Los compuestos preferidos pueden representarse es



quemáticamente como estructuras del tipo - - - - -



en las cuales R<sup>1</sup> es alquilo, aralquilo, arilo, cicloalquilo o hidrógeno, pero por lo menos una R<sup>1</sup> es distinta del hidrógeno. Sin embargo, por facilidad de descripción, los materiales operativos se denominan en la memoria y reivindicaciones, colectiva y comprensivamente, "productos de reacción de cromo organofosforílico". - - - - -

5.

Los siguientes Ejemplos ilustran la utilización de sistemas catalíticos preparados según la invención en métodos para la polimerización de alfa-olefinas, tales como etileno. - - - - -

10.

Ejemplo 1 de polimerización

Se dispusieron, en un autoclave agitado, 0,9 kg de isobutano, etileno a una presión de 130 psig (aprox., 9,1 kg/cm<sup>2</sup>) para dar 10% molar en la fase líquido, 0,33 g de hidrógeno/kg de disolvente, 0,82 g de catalizador soportado, es decir compuesto de cromo trietilfosforílico dispuesto en gel Davison MS 952 para dar 0,99% en peso de cromo y 0,6% en peso de fósforo y entonces tratado con aire y calor a 1110°F (aprox., 599°C) durante 6 horas, y suficiente triisobutilaluminio para dar una relación atómica de 1,4 a 1 de alumi-

15.

20.



- nio a cromo. El autoclave agitado con el anterior contenido se calentó a 200°F (aprox., 93°C). En este momento la presión total era de 435 psig (aprox., 30,4 kg/cm<sup>2</sup>). La polimerización empezó casi inmediatamente, como se observó
5. por el etileno que entraba en el reactor desde el sistema de suministro del etileno. Después de 1 hora de polimerización, la reacción se acabó dejando caer el contenido del reactor en el sistema de despresurización. En total se recuperaron 319 g de polietileno que tenía un índice de fusión (MI) de 0,21 y un índice de fusión a alta carga (HLMI) de 16 (HLMI/MI=76) (ASTM D-1238) antes de la homogenización. Basado en la carga de catalizador de 0,82 g, el rendimiento fue de 390 g de polietileno/g de cat./hora. - - -
- 10.

#### Ejemplo 2 de polimerización

15. Se dispusieron, en un autoclave agitado, 0,0 kg de isobutano, etileno a una presión de 130 psig (aprox., 9,1 kg/cm<sup>2</sup>) para dar 10% molar en la fase líquido, 0,33 g de hidrógeno/kg disolvente, 1,59 g del catalizador soportado del Ejemplo 1 y trietilboro suficiente para dar una relación atómica de 3,8 a 1 de boro a cromo. El autoclave agitado con el anterior contenido se calentó a 200°F (aprox., 93°C). En este momento la presión total fue de 435 psig (aprox., 30,4 kg/cm<sup>2</sup>). La polimerización empezó casi inmediatamente, como se observó por el etileno que entraba en
20. el reactor desde el sistema de suministro del etileno. Después de 1 hora de polimerización, la reacción se acabó dejando caer el contenido del reactor en el sistema de despre
- 25.



5. surización. En total se recuperaron 439 g de polietileno que tenía un índice de fusión (MI) de 0,036 y un índice de fusión a alta carga (HLMI) de 10 (HLMI/MI = 278) antes de la homogenización. Basado en la carga de catalizador de 1,59 g, el rendimiento fue de 275 g de polietileno/g de cat./hora. - - - - -

Ejemplo 3 de polimerización

10. Se dispusieron, en un autoclave agitado, 0,9 kg de isobutano, etileno a una presión de 130 psig (aprox., 9,1 kg/cm<sup>2</sup>) para dar 10% molar en la fase líquido, 0,33 g de hidrógeno/kg de disolvente y 2,08 g del catalizador soportado del Ejemplo 1. El autoclave agitado con el anterior contenido se calentó a 200°F (aprox., 93°C). En este momento, la presión total fue de 435 psig (aprox., 30,4 kg/cm<sup>2</sup>). Después de un período de inicio de unos 30 minutos, empezó la polimerización, como se observó por el etileno que entraba en el reactor desde el sistema de suministro del etileno. Después de 1 hora de polimerización, la reacción se acabó dejando caer el contenido del reactor en el sistema de despresurización. En total se recuperaron 443 g de polietileno que tenía un índice de fusión (MI) de 0,05 y un índice de fusión a alta carga (HLMI) de 7,0 (HLMI/MI = 140) antes de la homogenización. Basado en la carga de catalizador de 1,08 g, el rendimiento fue de 212 g de polietileno/g de cat./hora. - - - - -

15.

20.

25.

Ejemplo 4 de polimerización

Se dispusieron, en un autoclave agitado, 0,9 kg de



- isobutano, etileno a una presión de 130 psig (aprox., 9,1 kg/cm<sup>2</sup>) para dar 10% molar en la fase líquido, 1,0 g de hidrógeno/kg de disolvente, 0,46 g del catalizador sopor-  
tado preferido de la Preparación 2 de catalizadores, es de  
5. cir compuesto de cromo dibutilfosforílico, dispuesto sobre gel de sílice Polypor para dar 1,02% en peso de cromo y 0,6% en peso de fósforo y entonces tratado térmicamente a 1650°F (aprox., 899°C) durante 6 horas, y triisobutilalumi-  
nio suficiente para dar una relación atómica de 1,4 a 1 de  
10. aluminio a cromo. El autoclave agitado con el anterior con-  
tenido se calentó a 200°F (aprox., 93°C). En este momento, la presión total era de 415 psig (aprox., 29 kg/cm<sup>2</sup>). La polimerización empezó casi inmediatamente, como se obser-  
vó por el etileno que entraba en el reactor desde el siste-  
ma de suministro del etileno. Después de 1 hora de polime-  
15. rización, la reacción se acabo dejando caer el contenido del reactor en el sistema de despresurización. En total se recuperaron 298 g de polietileno que tenía un índice de fu-  
sión (MI) de 1,45 y un índice de fusión a alta carga (HLMI) de 75 (HLMI/MI = 52) antes de la homogenización. Basado en  
20. la carga de catalizador de 0,46 g, el rendimiento fue de 650 g de polietileno/g de cat./hora. - - - - -

Ejemplo 5 de polimerización

- De manera similar a la del Ejemplo 4 de polimeriza-  
25. ción, pero utilizando 0,60 g del catalizador procedente de la Preparación 2 de catalizadores y sin el triisobutilalumi-  
nio, se realizó una polimerización de etileno a 220°F (aprox.,



104°C) y a una presión total de 490 psig (aprox., 34,3 kg/cm<sup>2</sup>). La polimerización empezó inmediatamente y después de 1 hora la reacción estaba terminada y se recuperaron 510 g de polietileno que tenía un índice de fusión de 1,5 y un HLMI de 71 antes de la homogenización. Basado en la carga de catalizador de 0,60 g, el rendimiento fue de 850 g de polietileno/g de cat./hora. - - - - -

Ejemplo 6 de polimerización

10. Se dispusieron, en un autoclave agitado, 0,9 kg de isobutano, etileno a una presión de 130 psig (aprox., 9,1 kg/cm<sup>2</sup>) para dar 10% molar en la fase líquido, 0,57 g del catalizador soportado de la Preparación 3 de catalizadores y trietilboro suficiente para dar una relación atómica de 2,7 a 1 de boro respecto a cromo. El autoclave agitado con el anterior contenido se calentó a 200°F (aprox., 93°C). En este momento la presión total era de 435 psig (aprox., 30,4 kg/cm<sup>2</sup>). La polimerización empezó casi inmediatamente, como se observó por el etileno que entraba en el reactor desde el sistema de suministro del etileno. Después de 1 hora de polimerización, la reacción se acabó el contenido del reactor en el sistema de despresurización. En total se recuperaron 648 g de polietileno que tenía un índice de fusión (MI) inferior a 0,1 y un índice de fusión a alta carga (HLMI) de 16,7 (ASTM D-1238) antes de la homogenización. Basado en la carga de catalizador de 0,57 g, el rendimiento fue de 1.137 g de polietileno/g de cat./hora.



Ejemplo 7 de polimerización

Se dispusieron, en un autoclave agitado, 0,9 kg de isobutano, etileno a una presión de 130 psig (aprox., 9,1 kg/cm<sup>2</sup>) para dar 10% molar en la fase líquido, 0,53 g de catalizador soportado de la Preparación 3 de catalizadores y suficiente triisobutilaluminio para dar una relación Al/Cr de 1,5. El autoclave agitado con el anterior contenido se calentó a 200°F (aprox., 93°C). En este momento la presión total era de 390 psig (aprox., 27,3 kg/cm<sup>2</sup>).

5. Después de un período de inicio de unos 30 minutos, empezó la polimerización, tal como se observó por el etileno que entraba en el reactor desde el sistema de suministro del etileno. Después de 1 hora de polimerización, la reacción se acabó dejando caer el contenido del reactor en el sistema de despresurización. En total se recuperaron 652 g de polietileno que tenía un índice de fusión (MI) de 0,07 y un índice de fusión a alta carga (HLMI) de 10,5 (ASTM D-1238) antes de la homogenización. Basado en la carga de catalizador de 0,53 g, el rendimiento fue de 1.230 g de polietileno/g de cati/hora. - - - - -

10.

15.

20.

- - -

El uso de varios compuestos de cromo organofosforílico en sistemas catalíticos soportados, tratados térmicamente, para la polimerización de 1-olefinas se ilustra adicionalmente en los datos indicados en la Tabla I. A los efectos oportunos, se señala que, para una mejor compren-

25.



si3n, se han omitido, en esta Tabla y en las siguientes, las equivalencias entre unidades anglosajonas y unidades legales. Sin embargo, el entendido en la materia podr3 hallar f3cilmente tales equivalencias a partir de las siguientes

5. ecuaciones:  $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) \times 0,555$ ;  $1 \text{ psi} = 0,07 \text{ kg/cm}^2$ . -----

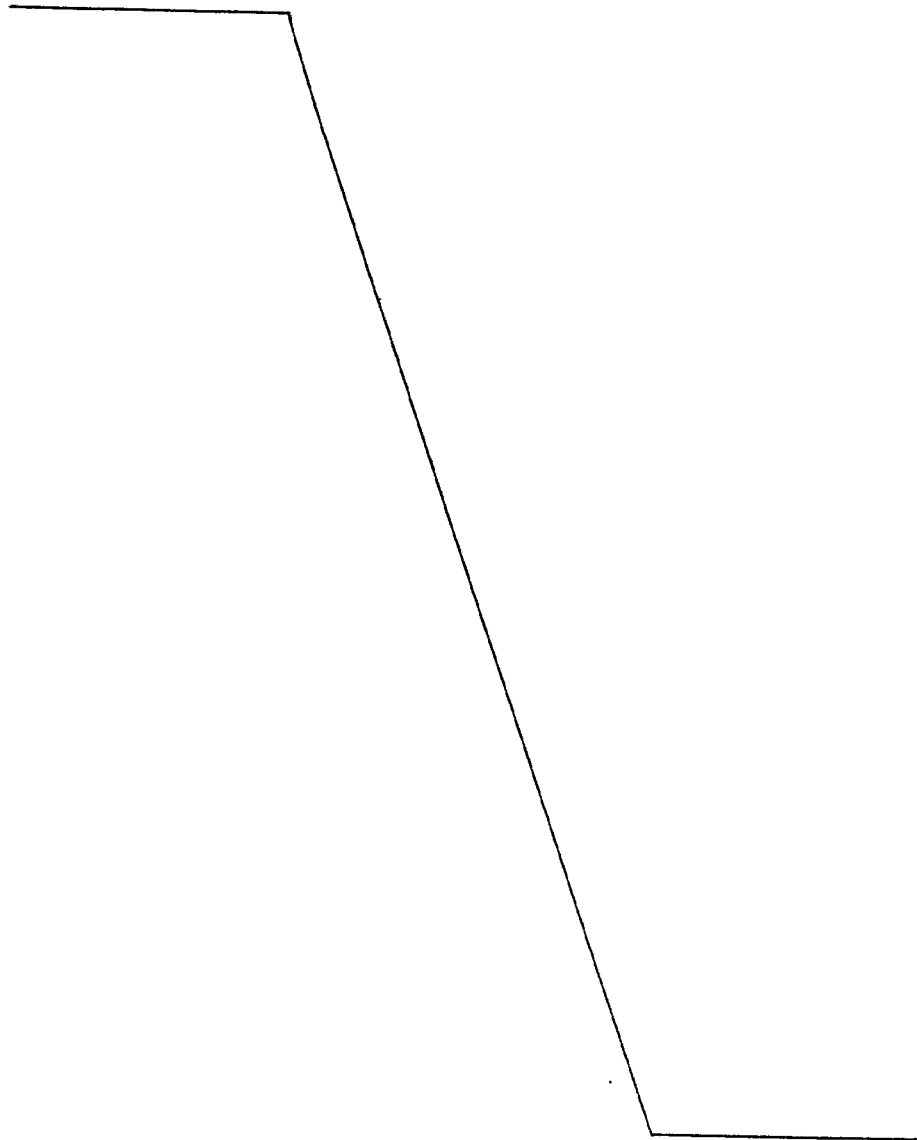


TABLA I

Varios compuestos de cromo organofosforilico como catalizadores de polimerización

<u>Compuesto de cromo organo fosforilico (1)</u>	<u>Tratamiento del soporte (2)</u>	<u>% Cr/base</u>	<u>Tratamiento del catalizador (6)</u>	<u>Al/Cr (4)</u>	<u>Productividad (5) g polimero/g cat./h</u>	<u>MI</u>	<u>MI/MI</u>	<u>MI/MI</u>
fosfato de trietilo	1000°F/6 h (2)	1,0	1112°F/2 h	5/1	950	0,15	17,6	117
fosfato de trietilo	simple (2)	0,88	1112°F/6 h	2,6/1	735	0,07	10,0	143
fosfato de trifenilo	1000°F/6 h (2)	1,0	1112°F/6 h	2,6/1	400	0,18	28,5	160
fosfito de dibutilo	simple (3)	1,02	1650°F/6 h	2,70/1	1076	2,1	103,0	49
fosfito de dietilo	simple (3)	1,05	1650°F/6 h	1,50/1	1313	0,70	49,6	71

- (1) Moles reaccionados/moles CrO<sub>3</sub> para formar el producto deseado de reacción.  
 (2) El SiO<sub>2</sub> de base es Davison MS 952. El tratamiento se realizó antes del recubrimiento del compuesto de cromo organofosforilico sobre la base.  
 (3) La base es gel de sílice Polypor con un volumen de poros de unos 2,5 cc/g y un área superficial de unos 350 m<sup>2</sup>/g.  
 (4) Al, añadido como agente reductor de triisobutilaluminio.  
 (5) Temperatura de polimerización 200°F. La concentración de hidrógeno varió de 0,33 g a 1,0 g/kg de disolvente.  
 (6) El catalizador está compuesto por el cromo organofosforilico depositado sobre el soporte.





22 ENL

5. De los datos ilustrados en la Tabla I puede observarse fácilmente que son adecuados, para el uso en esta invención, varios productos de reacción de organofósforo/trióxido de cromo, incluyendo los producidos por la reacción de  $\text{CrO}_3$  con compuestos de fósforo que tienen sustituciones de alquilo a arilo. - - - - -

10. En la Tabla II se observan datos adicionales del uso de estos nuevos catalizadores, habiéndose realizado polimerizaciones con utilización de triisobutilaluminio como agente reductor, pero habiéndose variado la relación Al/Cr. Se observa también de los datos de la Tabla II que la productividad óptima del catalizador se halla a una concentración intermedia de triisobutilaluminio. Además, la fluencia del polímero, como lo indica el HLMI, aumenta al aumentar las relaciones atómicas Al/Cr. - - - - -

15.

TABLA II

Efecto de la concentración de triisobutilaluminio

<u>Al/Cr</u>	<u>Productividad (g polímero/g cat./h)</u>	<u>MI</u>	<u>HLMI</u>
<u>Cromo trietilfosforífico (1)</u>			
0,67	700	bajo	4,8
1,33	1030	bajo	5,8
2,63	342	bajo	12,8
5,35	96	0,90	23,8
<u>Cromo dibutilfosforífico (2)</u>			
1,35	644	1,45	75,9
2,70	1076	2,1	103

(1) Catalizador sobre gel de sílice Polypor (volumen de poros 2,3 cc/g) tratado térmicamente al aire a 1110°F/6 horas. El catalizador contiene aproximadamente 1% de cromo y 0,6% de fósforo.



- (2) Catalizador sobre gel de sílice Polypor (volumen de poros 2,5 cc/g) tratado térmicamente al aire a 1650°F/6 horas. El catalizador contiene aproximadamente 1% de cromo y 0,6% de fósforo.

Condiciones de polimerización

- Temperatura - 200°F  
 Disolvente - isobutano  
 Etileno - 10% molar  
 5. Presión (total) - 420 psig  
 Concentración H<sub>2</sub> - 0,33 g/kg disolvente

10. Como indicación adicional de la versatilidad de este catalizador, la Tabla III ilustra el efecto del aumento de la temperatura de polimerización sobre el MI del polímero producido con el nuevo sistema catalítico. Además, debe observarse que el compuesto de cromo trietilfosforílico ha sido preparado utilizando un exceso de compuesto fosfato, por ejemplo a una relación molar de 2/1 de fosfato respecto a CrO<sub>3</sub> sin ningún efecto perjudicial. - - - - -

TABLA III

Cromo trietilfosforílico (1)  
Efecto de la temperatura de polimerización

<u>Temperatura de polimerización, °F</u>	<u>Al/Cr (2)</u>	<u>Productividad g polímero/g cat./h</u>	<u>MI</u>
190	3,2	520	0,04
220	2,8	411	0,19

(1) El catalizador es cromo trietilfosforílico sobre Davison MS 952 a 1,0% de cromo y 1,2% de fósforo tratado térmicamente al aire a 1110°F/6 h.

(2) Aluminio como triisobutilaluminio.



Condiciones de polimerización

- Disolvente - isobutano
- Etileno - 10% molar
- Presión (total) - 380 psig
- 5. Concentración H<sub>2</sub> - 0,33 g/kg disolvente

10. Una nueva dimensión de este sistema catalítico es el tipo de base que puede utilizarse como soporte del catalizador. En la Tabla IV se observa fácilmente que son soportes adecuados del catalizador el MgCO<sub>3</sub> ó el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como el SiO<sub>2</sub>. El tratamiento térmico se realizó al aire sobre el catalizador después de deposición del compuesto de cromo trietilfosforílico en el soporte indicado. Los materiales preferidos de base son en general de alta área superficial, del orden de 100 a 1000 m<sup>2</sup>/g o más. - - - - -

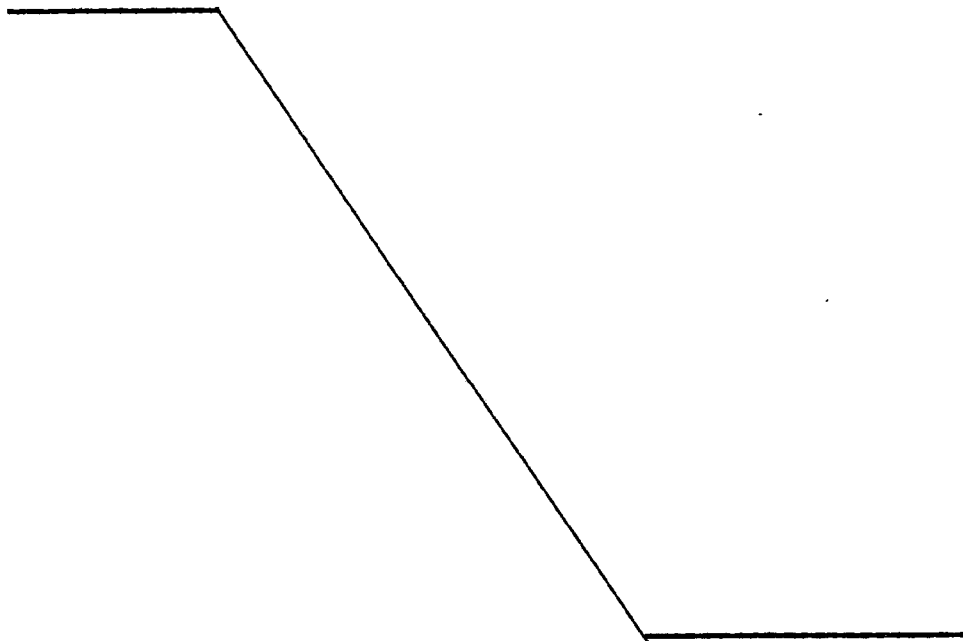


TABLA IV

<u>SopORTE</u>	<u>Tratado térmicamente al aire, <math>\varphi F/h</math></u>	<u>Trietilfosforilcromo sobre varios soportes</u>			<u>Productividad (g polímero/g cat./h)</u>	<u>Polímero</u>	
		<u>% Cr</u>	<u>% P</u>	<u>Relación atómica (1) Al/Cr</u>		<u>MI</u>	<u>HIMI</u>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1110/6 h	1,0	0,6	3/1	70	--	0,43
MgCO <sub>3</sub> (3)	1110/6 h	1,0	0,6	3/1	8	--	NA
SiO <sub>2</sub> (MS 952)	1110/2 h	1,0	0,6	2,8/1	367	0,12	16,9

(1) Al, como triisobutilaluminio

(2) Condiciones de polimerización:

Disolvente : isobutano  
 Temperatura de polimerización,  $\varphi F$  : 190-200 $\varphi F$   
 Etileno : 10% molar  
 Presión H<sub>2</sub> : 10 - 50 psi.g  
 Presión total : 370 - 435 psi.g

(3) Hidromagnesita de Newall's Ltd., Inglaterra.





22

Aún otro trabajo que ilustra el amplio campo del ca  
talizador soportado y tratado térmicamente al aire se indica  
en la Tabla V en la que se utilizan varios agentes reducto-  
res conjuntamente con catalizadores soportados tratados tér-  
micamente al aire. Estos agentes reductores pueden ponerse  
5, en contacto con el catalizador tratado térmicamente al aire,  
de varias formas, por ejemplo, teniendo el agente de trietil-  
boro en la corriente de disolvente hacia el reactor o precon-  
tactando dicho catalizador con dicho agente antes de introdu-  
cirlo en el reactor o también introduciendo dicho agente,  
10. con alguna dilución, directamente en el reactor, con indepen-  
dencia de la corriente de disolvente. - - - - -

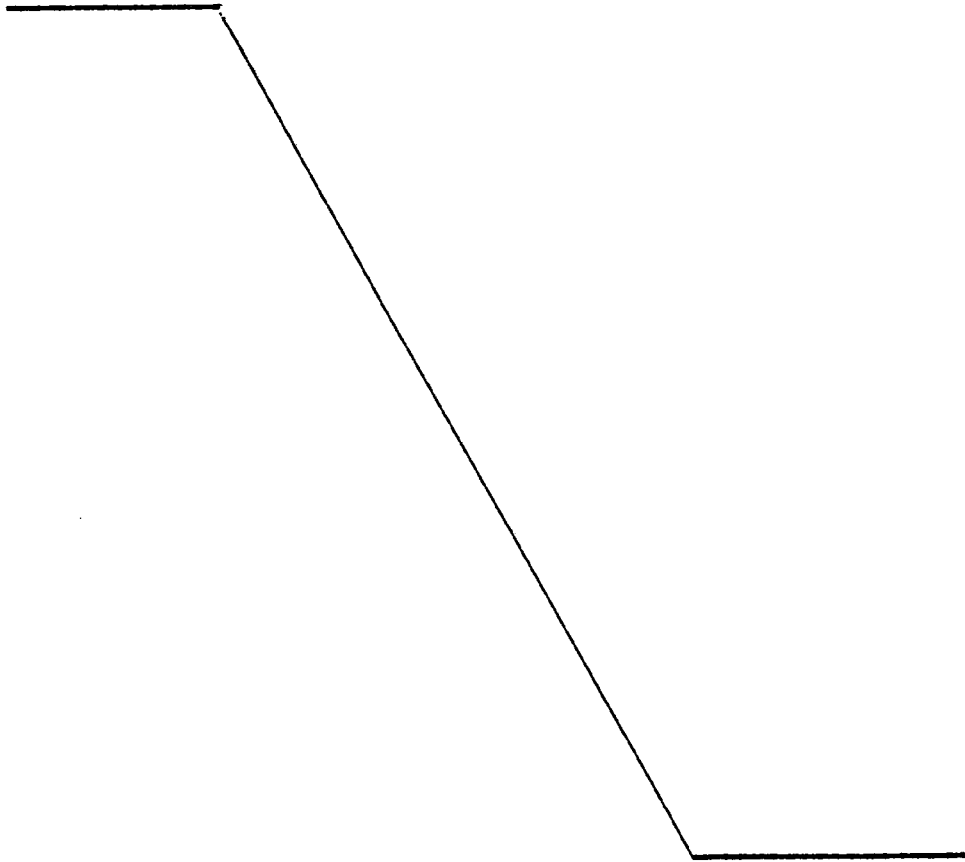


TABLA V

Utilización de varios agentes reductores con el catalizador de cromo trietilfosforflico

<u>Agente reductor</u>	<u>Polímero</u>			<u>Productividad (g. polímero/g cat./h)</u>
	<u>X/Cr (7)</u>	<u>MI</u>	<u>HIMI</u>	
trisisobutilaluminio (1)	2,7 (2)	0,20	26,5	400
triethylaluminio (1)	2,7 (2)	0,18	27,6	400
óxido de dietilaluminio (1)	5,0 (2)	0,96	77,5	150
triethylboro (1)	4,0 (3)	0,11	19,9	280
triethylaluminio + triethylamina (m/m) (1)	2,8 (2)	0,32	70,2	55
triethylboro + trisisobutilaluminio (10/1 m) (1)	3,7 (4)	--	7,0	320
triethylaluminio + dibutylmagnesio (1/6 m) (6)	3,5 (4)	--	12,5	2500
dietilcinc (6)	2,0 (5)	0,21	26,6	610

1  
3  
1

(1) Cromo trietilfosforflico (1% Cr) soportado en MS 952, tratado térmicamente al aire a 1110°F/6 h.

(2) Al/Cr (3) B/Cr (4) B + Al/Cr 6 Al + Mg/Cr (5) Zn/Cr (6) Catalizador sobre gel de sílice de alto volumen de poros (2,5 cc/g) y tratado térmicamente al aire a 1650°F/6h.

Condiciones de polimerización

Disolvente - isobutano  
 Etileno 10% molar  
 1,65 g H<sub>2</sub>/kg disolvente, presión total 435 psi g  
 Temperatura de polimerización 200°F

(7) X/Cr es la relación atómica de metal o no metal respecto a Cr.





22

Como realización más preferida de la invención, se ha hallado que se obtienen resultados particularmente favorables cuando el compuesto de cromo organofosforílico es depositado sobre un material de soporte de gel de sílice, especialmente gel de sílice con un alto volumen de poros (> 1,96 cc/g) y el catalizador es subsiguientemente calentado en gas seco que contiene oxígeno, por ejemplo aire, por encima de unos 400°F (aprox., 204°C) y preferentemente por encima de 650°F (aprox., 343°C), durante un período de tiempo adecuado para fomentar la productividad del catalizador. Además, cuando tales catalizadores se utilizan con agentes reductores, especialmente trietilboro (TEB), se obtiene en el polímero una mezcla particularmente deseable de propiedades. - - - -

- 5.
- 10.

El efecto del TEB sobre catalizadores de cromo organofosforílico soportados en gel de sílice se indica en los datos de la Tabla VI. - - - - -

15.

TABLA VI

Efecto del trietilboro

<u>B/Cr (2)</u>	<u>Productividad (g polímero/g total cat./h)</u>	<u>MI</u>	<u>HLMI</u>	<u>HLMI/MI</u>
<u>Cromo trietilfosforílico (1)</u>				
Sin TEB	1030	0,1	11,0	110
2,7	1210	0,08	11,5	144
<u>Cromo dietilfosforílico (3)</u>				
2,7	418	bajo(4)	0,5(4)	--
5,4	400	bajo(4)	5,5(4)	--

(1) Catalizador sobre gel MS 952 (1% en peso Cr + 0,6% en peso P) y tratado térmicamente al aire a 1470°F durante 6 horas. Condiciones (A) de polimerización.



- (2) Relación atómica B/Cr. Boro como trietilboro.
- (3) Catalizador sobre gel de sílice Polypor, tratado térmicamente al aire a 1650°F/6 h. Condiciones (B) de polimerización.
- (4) Muestras en polvo.

Condiciones de polimerización		(A)	(B)
5.	Temperatura del reactor	: 210°F	200°F
	Presión H <sub>2</sub>	: 10 psig	ninguna
	Presión total	: 435 psig	370 psig
	Disolvente	: isobutano	isobutano
	Etileno	: 145 psig	145 psig

10. El efecto de utilizar xerogel de sílice de alto volumen de poros como material de soporte se ilustra en la Tabla VII. Se prefiere el xerogel de sílice que tiene un volumen de poros superior a unos 1,96 cc/g y que se halla disponible bajo la marca Polypor. Como se ha indicado anteriormente, la preparación de tales geles de sílice se describe en las patentes U.S. 3.652.214, 3.652.215 y 3.652.216. - - - - -

15. Además de un volumen de poros mayor de unos 1,96 cc/g, el material de soporte Polypor está caracterizado porque la parte principal de dicho volumen de poros se provee por poros que tienen diámetros del orden de unos 300-600 Å y un área superficial del orden de unos 200-500 m<sup>2</sup>/g. El volumen de poros se determina por la técnica bien conocida de adsorción-desorción de nitrógeno descrita, por ejemplo, en

20. Catalysis, Vol. II, páginas 111-116, Emmett, P.H. Reinhold Publishing Corp., New York, N.Y., 1955 (Operación a un P/Po



de 0,967 que equivale a un diámetro de poros de 600 Å) y en otras publicaciones. - - - - -

5. Cuando se utilizan los catalizadores soportados en Polypor, el tratamiento térmico en aire seco para fomentar la actividad de polimerización puede realizarse a temperaturas desde unos 1000°F (aprox., 538°C) a unos 2000°F (aprox., 1093°C) durante por lo menos unas 2 horas y, preferentemente, a temperaturas del orden de unos 1500°F (aprox., 816°C) a unos 1650°F (aprox., 899°C) desde unas 6 a 12 horas. - - - -

10. La temperatura del tratamiento térmico puede variar generalmente hasta la temperatura máxima en la que se logra el fomento de la actividad de polimerización sin perjudicar la estructura del soporte. - - - - -

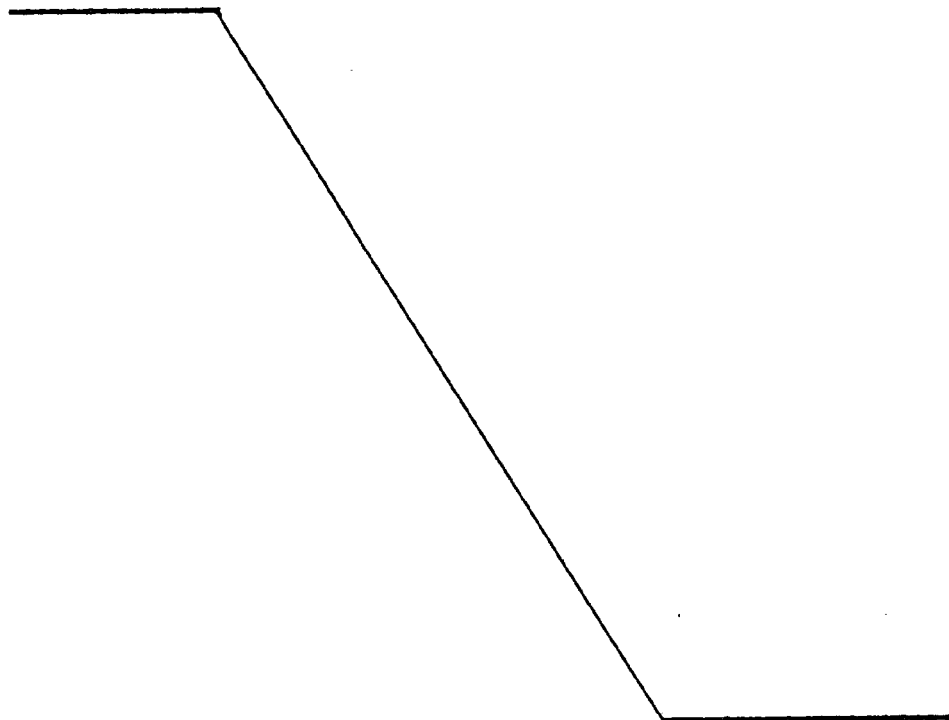


TABLA VII

Catalizador de cromo trietilfosforílico sobre geles  
de sílice de varios volúmenes de poros

<u>Gel de sílice</u>	<u>V.P. (cc/g)</u>	<u>Agente reductor</u>	<u>Productividad (g polímero/g cat./h)</u>	<u>Propiedades del polímero</u>		
				<u>MI</u>	<u>HIMI</u>	<u>Densidad</u>
MS 952 (1)	1,5	Ninguno	1030	0,1	11,0	0,9558
Polypor (1)	2,3	Ninguno	1245	0,26	23,6	0,9586
Polypor (1)	2,3	2,7/1 (2)	1798	0,23	18,6	0,9515
Polypor (1)	2,3	5,4/1 (2)	1360	0,12	19,2	(no disponible)

(1) Catalizador sobre gel, a 1% de Cr y 0,6% de P, MS 952 tratado térmicamente al aire a 1470°F/6 h.  
Gel de sílice Polypor tratado térmicamente al aire a 1650°F/6 h.

(2) Relación atómica B/Cr. Boro como trietilboro.

Condiciones de polimerización

Temperatura del reactor : 210°F  
 Presión H<sub>2</sub> : 10 psi g  
 Presión total : 435 psi g  
 Disolvente : isobutano  
 Etileno : 145 psi g





- El efecto del TEB como agente reductor utilizando gel de sílice de alto volumen de poros como soporte de catalizador se observa también en la Tabla VII. Se halla aquí que con sólo un ligero cambio del MI del polímero tiene lugar un cambio apreciable de la densidad cuando se utiliza TEB como agente reductor, es decir que la densidad del polímero producido con este catalizador sobre el gel de sílice de alto volumen de poros puede controlarse utilizando TEB como agente reductor. Además, el efecto del uso de trietilboro sobre la distribución del peso molecular del polímero producido se observa en la Tabla VII. La distribución del peso molecular (medida por medio de la relación  $HMI/MI$ ) aumenta desde 91, cuando se utiliza el catalizador de cromo trietilfosforílico sobre Polypor, a 151, cuando se incluye trietilboro a una relación B/Gr de 5,4/1. Esta ampliación de la distribución de peso molecular contribuye notoriamente a mejorar la respuesta de los polímeros a la cizalladura. - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Otra ilustración de la versatilidad de este catalizador dispuesto sobre gel de sílice de alta área superficial (Polypor) es su respuesta al hidrógeno que origina un aumento del MI del polímero producido al aumentar la presión de hidrógeno durante la polimerización. Este efecto se ilustra en la Tabla VIII. - - - - -
- 20.

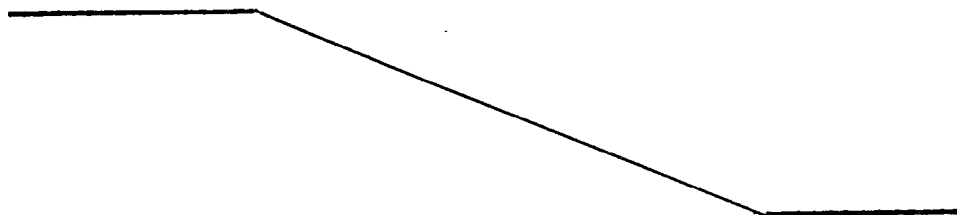




TABLA VIII

Efecto del hidrógeno sobre el catalizador de cromo organofosforílico en Polypor (1)

<u>Presión de H<sub>2</sub></u> <u>psig</u>	<u>Productividad (g po</u> <u>límero/g cat./h)</u>	<u>B/Cr</u> <u>(2)</u>	<u>MI</u>	<u>HLMI</u>
<u>Cromo trietil</u> <u>fosforílico</u>				
10	1363	5,4	0,12	18,2
20	992	5,4	0,21	20,4
50	1052	5,4	0,43	33,2
<u>Cromo dietil</u> <u>fosforílico</u>				
0	400	5,4	bajo	5,5
30	510	5,4	bajo	15,0
75	505	5,4	0,15	21,2

(1) Catalizador sobre gel de sílice Polypor a 1,0% de Cr y 0,6% de P y tratado entonces térmicamente al aire a 1650°F/6 h. Condiciones (A) de polimerización.

(2) Relación atómica de B/Cr. Boro como trietilboro.

<u>Condiciones de polimerización</u>	<u>(A)</u>	<u>(B)</u>
Temperatura del reactor :	210°F	200°F
Disolvente :	isobutano	isobutano
Etileno :	137 a 145 psig	137 a 145 psig
5. Presión total :	435 a 465 psig	435 a 465 psig

En comparación con los polímeros producidos con los sistemas catalíticos de la técnica anterior, los polímeros producidos utilizando el catalizador preparado según esta invención presentan un mejor equilibrio de propiedades de uso final, incluyendo rigidez, resistencia al agrietado por esfuerzos o tensiones y tratabilidad, necesarias para moldeo



22

por insuflado de resinas. - - - - -

5. Por ejemplo, la siguiente Tabla IX presenta una comparación de las propiedades de tres resinas producidas bajo condiciones comerciales óptimas de reactor. Específicamente, la resina A producida, según esta invención, utilizando trietilboro como parte del sistema catalítico, se compara con resinas de polietileno producidas utilizando catalizadores convencionales de  $CrO_3$  sobre  $SiO_2$ . - - - - -

TABLA IX

Comparación de las propiedades de uso final de los polímeros

Tipo de resina	A	B	C
Índice de fusión	0,40	0,28	0,21
Densidad	0,954	0,953	0,953
Viscosidad (1)	3,67	3,92	3,75
Resistencia (2) al agrietado por tensiones	230	36	84
Rigidez a la flexión, psi	115.000	110.000	111.000

(1) Poises x  $10^{-3}$  a un régimen de cizalladura de  $1000 \text{ seg}^{-1}$

(2) Horas hasta el fallo del 50%, ASTM D-1693 Condición B (modificada).

10. La Resina A se produjo en un sistema continuo de reacción en suspensión utilizando catalizador preparado por soporte del compuesto de cromo trietilfosforílico sobre gel de sílice Polypor y tratado con aire seco a  $1650^{\circ}F$  (aprox.,  $899^{\circ}C$ ) durante 6 horas y utilizado en combinación con trietilboro a una relación atómica de B/Cr de 2,4/1. La densidad de



la resina se controló solamente por adición de TEB. - - - -

5. La Resina B se produjo en un sistema continuo de reacción en suspensión, utilizando un catalizador de  $\text{CrO}_3$  sobre  $\text{SiO}_2$ , de la técnica anterior, preparado y trabajando bajo condiciones óptimas. La densidad de la resina se controló por medio de la adición separada al reactor de hexeno-1 para la copolimerización con etileno. - - - - -

10. La Resina C es una mezcla en fusión de dos resinas producidas ambas en un sistema continuo de reacción en suspensión. Para ambas resinas componentes, se utilizaron catalizadores del tipo  $\text{CrO}_3$  sobre  $\text{SiO}_2$ , de la técnica anterior, bajo condiciones que originaron propiedades óptimas de la mezcla. Básicamente, la Resina C es una mezcla de dos resinas de peso molecular diferente que dió un producto de una distribución de peso molecular más amplia que la Resina B. 15. La densidad del producto se controla por medio de la adición separada de buteno-1 para copolimerización del buteno-1 en el componente de alto peso molecular. - - - - -

20. La inspección de la Tabla IX demuestra claramente que la Resina A tiene un mejor equilibrio de propiedades que el producto simple del reactor, la Resina B, o incluso que el producto más caro y difícil de preparar, la Resina C. Esto es, con tratabilidad por lo menos equivalente (como se observa por medio de la viscosidad) la resina preparada según 25. esta invención tiene superiores rigidez y resistencia al agrietado por tensiones o esfuerzos. Así, la utilización de



los polímeros preparados según los preceptos de esta solici-  
 tud permite la preparación eficaz de artículos moldeados por  
 insuflado de especial valor. Si bien no se desea estar limi-  
 tado a ningún mecanismo propuesto, se considera que las pro-  
 piedades deseables de estas estructuras pueden atribuirse  
 5. por lo menos en parte al comportamiento reológico de los po-  
 límeros producidos según esta invención bajo la fluencia y  
 deformación implicadas en la fabricación de los artículos de  
 uso final y la contribución del equilibrio de peso molecular  
 10. a las características del producto. El control de las propie-  
 dades de los polímeros se logra, según esta invención, por  
 utilización selectiva de sistemas catalíticos, como se ha re-  
 velado. - - - - -

Optimamente, se prepara polímero de una sensibili-  
 dad significativa a la cizalladura, representada por las rela-  
 ciones  $H_{IMI}/MI$  de 40 ó 50 ó más, a pesos moleculares, es de-  
 cir índices de fusión, que oscilan entre por debajo de lo me-  
 dible a unos 1 ó 2. Los valores de  $H_{IMI}$  oscilarán preferente-  
 mente entre unos 5 y unos 75. - - - - -

20.           N          O          T          A          

Se declaran de novedad y propiedad para España,  
 sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparar composiciones para



catálisis, caracterizado porque comprende hacer reaccionar trióxido de cromo con un compuesto de organofósforo y depositar el producto de cromo organofosforílico resultante sobre un material inorgánico sólido de soporte, calentar dicho material de soporte y dicho producto de cromo organofosforílico en una atmósfera seca que contiene oxígeno a una temperatura superior a unos 400°F (aprox., 204°C) e inferior a la temperatura a la que se perjudica la estructura del soporte, durante un tiempo suficiente para fomentar la actividad de la composición para la polimerización de 1-olefinas. - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material de soporte es un gel de sílice. - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el trióxido de cromo y el compuesto de organofósforo se hacen reaccionar a una relación molar de por lo menos 1:1. - - - -

20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho compuesto de organofósforo es un organofosfato u organofosfito. - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto organofosfato es un fosfato de alquilo. - - - -

25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el fosfato de alquilo es fosfato de trietilo.



5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el producto de cromo organofosforílico se deposita como disolución en un disolvente inerte y la deposición se proporciona de forma tal que se provean de unos 0,25 a unos 2,5% en peso de Cr basado en el peso del material de soporte. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el trióxido de cromo se hace reaccionar con un compuesto de organofósforo en un medio disolvente inerte, para formar una disolución de producto de reacción disuelto de cromo organofosforílico, haciéndose contactar dicha disolución con un material de soporte sólido e inorgánico de alta área superficial y eliminándose el disolvente, hallándose el producto reaccionante de cromo organofosforílico en una proporción tal que se provean de unos 0,25 a unos 2,5% en peso de Cr basado en el peso del material de soporte. - - - - -

20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho material de soporte es un xerogel de sílice que tiene un área superficial dentro del orden de 200 a 500 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros mayor de 1,96 cc/g y porque la porción principal de dicho volumen de poros es proporcionada por poros que tienen diámetros del orden de unos 300 a unos 600 Å. - - - - -

25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque comprende además la etapa de tratar térmi

camente la composición en una atmósfera seca que contiene oxígeno a una temperatura de unos 1000 a unos 2000°F (aprox., 538 a 1093°C) durante un período de unas 2 a 12 horas. - - -

5. 11.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES PARA CATALISIS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y cinco hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 22 ENE. 1975  
P.A. M. CURELL SUÑOL

