

Int. 024 BOLS, COSE

435 03

9 DIC 1976

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en 6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN CATALIZADOR DE MEZCLA"

Memoria descriptiva

5 Para la polimerización de 1-olefinas y sus mezclas por el procedimiento de baja presión de Ziegler, se emplean como catalizadores compuestos de los elementos de los grupos secundarios IV a VI del Sistema Periódico, en combinación con compuestos organometálicos de los elementos de los grupos principales I a III del Sistema Periódico.

POOR QUALITY

10 No sido dado a conocer un procedimiento para la polimerización de 1-olefinas, en el que se emplea como catalizador el producto de la reacción entre un compuesto de titanio cuatrivalente halogenado de la fórmula general $TiX_n(OR)_{4-n}$ y alcoholatos de magnesio (compárese la solicitud de patente alemana publicada nº 1.795.197).

15 En otro procedimiento de polimerización se emplea para la polimerización el producto de la reacción entre un compuesto de titanio cuatrivalente halogenado, y un alcoholato metálico complejo (compárese la patente alemana nº 1.957.679).

20 Se conoce asimismo un procedimiento, en el que como agente reductor para la polimerización de olefinas se emplean igualmente derivados halogenados de un metal transitorio, con preferencia cloruros, bromuros, yoduros, oxihalogenuros y alcóxidos halogenados de titanio y vanadio, en combinación con un compuesto de la fórmula $X_{m-n}M(OR)_n$ y un compuesto organometálico. El sólido activado se obtiene haciendo reaccionar el compuesto alcoxí con el compuesto halogenado de un metal de transición, 25 bajo exclusión de humedad y preferentemente a una temperatura de por encima de la temperatura ambiente. Se trabaja, o bien en ausencia de un disolvente, en el compuesto halogenado puro si éste es líquido en las condiciones de la reacción, o bien en disolución en un disolvente que sea inerte con respecto a las 30 sustancias empleadas para la reacción, por ejemplo, en un hidrocarburo saturado (compárese la solicitud de patente alemana

publicada nr 2.000.366).

A pesar de que los catalizadores a base de alcoholato metálico y halogenuro metálico de transición se caracterizan por su extremadamente alta actividad de polimerización, adg
35 leen los catalizadores hasta ahora conocidos del inconveniente de que en su obtención se producen cantidades grandes de líquidos de lavado, que consisten en disolventes orgánicos, compuestos metálicos disueltos en ellos, y otros productos de
40 la reacción. La regeneración de estos líquidos de lavado es onerosa y cara.

Este inconveniente se reduce o se evita por completo, si se hacen reaccionar alcoholatos metálicos con compuestos de cromo trivalente que contengan agua de cristalización.

45 El invento se refiere por consiguiente a un procedimiento para la producción de un catalizador de mezcla, mediante la reacción entre un compuesto metálico de transición y un alcoholato metálico, y mezcla del producto de la reacción (componente A) con un activador (componente B), procedimiento que
50 está caracterizado por el hecho de que para la obtención del componente A se junta un compuesto de cromo trivalente, que contenga agua de cristalización, con un alcoholato metálico en una proporción molar entre cromo y metal de 1 : 1 hasta 1 : 10, fijándose eventualmente el complejo de cromo producido sobre
55 un sustrato, a cuyo particular se emplean para 1 milímol de cromo 0,5 a 5 g de sustrato.

El invento se refiere asimismo al catalizador obtenido por el procedimiento de más arriba, así como a su empleo para polimerizar 1-olefinas.

60 Como compuestos de cromo trivalente con contenido de agua de cristalización, hay que considerar en primer término los dotados de un sitio contenido de cromo. Entre ellos figuran sobre todo los halogenuros, sulfatos y carboxilatos de bajo peso molecular, tales como, por ejemplo, $\text{CrF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_2)_3$. Son preferidos en especial compuestos de la fórmula $\text{CrX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en los que n significa un número de 1 a 10, y $X = \text{Cl}$ o Br .

Uno de estos compuestos de cromo es por ejemplo el $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que puede encontrarse en tres modificaciones: $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$, $\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
70 Otras cromo tricloruros con contenido de agua de cristalización aptos para la obtención del catalizador, son $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}$ y $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. (Bibliografía G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie II, páginas 75 1168 a 1223).

Como alcoholatos metálicos son apropiados los de la fórmula



en la que Me^1 , Me^2 y Me^3 representan en cada caso un metal de los grupos principales I, II, III ó IV, o de los grupos secundarios I, II, IV y V del Sistema Periódico de los Elementos,

o hierro, cobalto o níquel, con preferencia Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Ti, y Zr, siendo R un radical hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono, con preferencia con 1 a 6 átomos de carbono, en especial un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, x un número entero de 1 a 5, "y" un número entero de 0 a 2, z un número entero de 0 a 2, v un número entero de 2 a 8, y w o bien 0, o bien 1, a condición de que sea
(valencia de Me¹).x + (valencia de Me²). y + (valencia de Me³).z
+ w = v.

La obtención de los alcoholatos metálicos simples (w, "y" y z = 0 en la fórmula de más arriba) se efectúa por métodos en sí conocidos. Así, por ejemplo, se puede hacer reaccionar el metal con el alcohol anhidro, o bien hacer reaccionar un alcoholato de un alcohol inferior con un alcohol superior, o bien llevar a cabo una reacción doble entre un alcoholato alcalino y un halogenuro metálico anhidro.

Como alcoholatos metálicos simples son preferibles en especial los alcoholatos de magnesio, por ejemplo Mg(OC₂H₅)₂, Mg(OiC₃H₇)₂, Mg(OiC₄H₉)₂, fenolato de magnesio.

La obtención de los alcoholatos metálicos complejos (sales alcoxo) se efectúa asimismo por métodos conocidos (Bibliografía: Meerwein Ann. 455 (1927), pág. 227, 476 (1929) pág. 113; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 6/2, pág. 30).

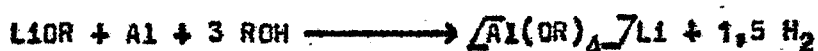
Para la obtención de los alcoholatos metálicos com-

plejos pueden citarse los ejemplos siguientes:

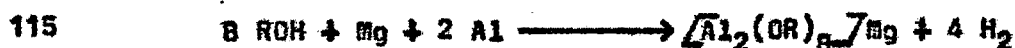
- 1.) Se hacen actuar entre sí dos alcoholatos metálicos en un disolvente apropiado, por ejemplo



- 2.) Se disuelve un metal en una solución alcohólica de un alcoholato metálico



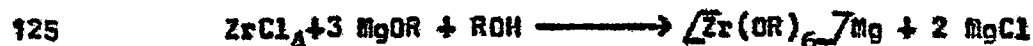
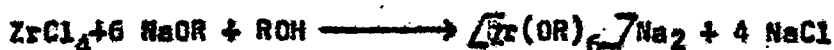
- 3.) Se disuelven al mismo tiempo dos metales en alcohol



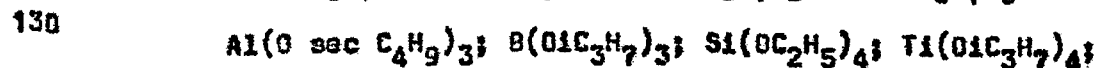
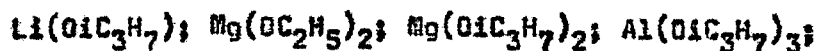
- 4.) Se neutralizan en solución alcohólica los ácidos alcoxo bases de los alcoholatos metálicos complejos, con un alcoholato metálico de reacción alcalina, por ejemplo

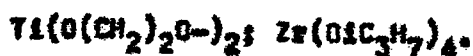


- 5.) Reacción doble de las sales alcalinas de ácidos alcoxo con cloruros metálicos anhidros



Para la obtención de los alcoholatos metálicos complejos pueden emplearse, por ejemplo, los alcoholatos metálicos siguientes:





Ejemplos de alcoholatos metálicos complejos son:



Entre los alcoholatos metálicos complejos se prefieren en especial los que contienen magnesio y/o aluminio y/o titanio y/o silicio.

140

En la reacción del compuesto de cromo trivalente con contenido de agua de cristalización, con el alcoholato metálico, se produce un complejo de cromo soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, que representa un catalizador especialmente activo para la polimerización de α -olefinas.

145

En el caso de reaccionar el alcoholato metálico complejo con compuestos de cromo trivalente que contengan agua de cristalización, no es necesario aislar los alcoholatos metálicos complejos. En la obtención de alcoholatos metálicos complejos se puede emplear también otra relación entre los alcoholatos, que se calcula. En este caso se encuentra un alcoholato metálico simple en exceso, lo que a veces puede representar una ventaja. Este exceso se puede establecer también mediante la adición de un alcoholato metálico simple al alcoholato metálico complejo.

150

155

Para la reacción entre el alcoholato metálico y el

compuesto de cromo con contenido de agua de cristalización, se recomienda una temperatura de 0 a 250° C. Es preferible una temperatura de reacción de 32 a 150° C. La duración de la reacción es de 30 minutos hasta 20 horas, según el disolvente y la temperatura. Una mayor duración de la reacción no aporta ninguna mejora sustancial de las propiedades catalíticas.

La reacción tiene lugar convenientemente en un hidrocarburo clorado, tal como CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , o bien en un hidrocarburo aromático, tal como benceno, xilol, o en fracciones de gasoil hidrogenadas, o en hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos.

Otra ventaja del procedimiento estriba en que la reacción puede ser llevada a cabo también en alcoholes, tales como, por ejemplo, etanol, propanol, i-propanol, i-butanol, o en mezclas de hidrocarburos y alcoholes.

La cantidad de disolvente empleado en la reacción depende de lo bien que el disolvente disuelva el complejo de cromo. Es posible también llevar a cabo la reacción en ausencia de un disolvente.

El disolvente se separa del catalizador mediante destilación o lavado con hidrocarburos, en caso de que estorbe en la polimerización.

La relación molar entre el cromo y el metal en el alcoholato metálico asociado en el componente A del catalizador es 1 : 1 hasta 1 : 10, con preferencia a 1 : 3 hasta 1 : 6.

El complejo soluble de cromo puede fijarse sobre un
substrato. Como substratos son apropiados los que tengan una
superficie específica de 200 hasta 500 m²/g. Como ejemplos pug-
den citarse óxidos inorgánicos como MgO, Al₂O₃ o TiO₂; sulfato-
185 tos como BaSO₄, CaSO₄; silicatos o sustancias que los contengan,
tales como bentonita, piedra pómez, tierra de infusorios,
caolina, silicato de aluminio o talco; fosfatos como Ca₃(PO₄)₂,
apatita; hidróxidos como Mg(OH)₂, y carbonatos como BaCO₃ ó
CaCO₃, así como carbón activo y SiS₂. Especialmente apropiados
190 son SiS₂, Al₂O₃, MgO, Mg(OH)₂ y sus mezclas. Antes de ser em-
pleado, el substrato se seca mediante calentamiento, y se libe-
ra así mismo de agua adsorbida superficialmente. El calenta-
miento puede practicarse a una temperatura comprendida en la
gama de entre 150 y 1000° C, a condición de que el substrato
195 no se descomponga todavía a la temperatura elegida, por ejemplo,
por desdoblamiento de grupos hidroxilos, o se sinterice.

Para la obtención del componente A del catalizador se
emplean 0,5 a 5 g, con preferencia 2 a 3,5 g de substrato por
mol de cromo. La fijación del complejo de cromo sobre el sub-
200 trato se lleva a cabo mezclando y agitando el substrato con la
solución del complejo de cromo, después de lo cual se hace pre-
cipitar el complejo de cromo. Preferentemente se agrega a la
suspensión, agitando, un disolvente en el que no sea soluble
el complejo de cromo. Eventualmente se expulsa mediante desti-
205 lación el disolvente empleado para la obtención del complejo.

Ahora bien, se puede también dessecar la suspensión que contiene el complejo de cromo y el sustrato, concentrándola por evaporación. Después de la reacción de fijación, se somete el cuerpo sólido a un tratamiento térmico. El cuerpo sólido se calienta -eventualmente agitando- durante 10 minutos hasta diez horas, con preferencia durante 20 minutos hasta 5 horas, a una temperatura de 60 hasta 800° C, con preferencia de 80 hasta 400° C y, en especial, de 100 hasta 200° C, si bien ha de evitarse, al igual que en el secado del sustrato, que se produzca una descomposición del sustrato. Si el cuerpo sólido es agitado en suspensión al tratamiento térmico, forma el punto de ebullición del agente dispersante empleado, el límite superior de la temperatura de tratamiento.

La conversión del compuesto de cromo del componente A del catalizador a la valencia activa para la polimerización, tiene lugar convenientemente durante la polimerización, por medio de un compuesto organometálico (compuesto B) a una temperatura de 20 a 200° C, con preferencia de 50 a 150° C,

Ahora bien, el componente A puede ya con anterioridad a la polimerización ser tratado con el compuesto organometálico a una temperatura de -30 hasta +150° C, con preferencia de 0 hasta 40° C, y ser introducido a continuación en la polimerización. Ahora bien, si se emplean compuestos organometálicos clorados, es conveniente en este caso lavar el producto de la reacción obtenido. A continuación se procede a activar con un

compuesto organometálico, a una temperatura de 20 a 200° C, con preferencia de 50 a 150° C.

235 Como componente B se emplean compuestos organometálicos de la fórmula $Me^4R^qX_{p-q}$, en la que Me^4 significa un metal de los grupos principales I, II, III y IV o del grupo secundario II del Sistema Periódico de los Elementos, con preferencia aluminio y cinc y, en especial, aluminio; R^q un radical hidrocarburo con 1 a 16 átomos de carbono, con preferencia un radical alcoholilo con 1 a 16 átomos de carbono y, en especial, un
240 radical alcoholilo con 2 a 12 átomos de carbono; X hidrógeno, un átomo de halógeno o radicales alcoxi o dialcoholamina con 1 a 8 átomos de carbono; p la valencia de Me^4 , y q un número entero correspondiente a $1 \leq q \leq p$.

245 Son especialmente apropiados compuestos orgánicos de aluminio clorados, tales como monocloruros de dialquilaluminio de la fórmula R^q_2AlCl , o sesquicloruros de alcoholaluminio de la fórmula $R^q_3Al_2Cl_3$, en las que R^q tiene el significado mencionado más arriba. Como ejemplos se pueden citar: $(C_2H_5)_2AlCl$, -
 $(iC_4H_9)_2AlCl$, $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$.

250 De manera igualmente ventajosa se emplean como componente B también trialquilos de aluminio AlR^q_3 o dialquilhidruros de aluminio de la fórmula AlR^q_2H , en que R^q tiene el significado mencionado más arriba, con preferencia $Al(C_2H_5)_3$, -
 $Al(iC_4H_9)_2H$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(C_3H_7)_2H$, $Al(iC_4H_9)_3$, $Al(iC_4H_9)_2H$.

255 Como compuestos orgánicos de aluminio se emplean así-

mismo : los productos de la reacción entre trialquilo de aluminio o dialquilhidruros de aluminio, y radicales hidrocarburos con 1 a 16 átomos de carbono, con preferencia $Al(iBu)_3$ ó $Al(iBu)_2H$, y diolefinas que contienen 4 a 20 átomos de carbono, con preferencia isoprenos, de los que a manera de ejemplo se puede citar el isoprenilo de aluminio.

260 El componente organometálico se emplea en una concentración de 0,5 a 10 milimoles, con preferencia de 2 a 8 milimoles por litro de agente dispersante o por litro de volumen de reactor.

265 La polimerización se lleva a cabo en suspensión o en la fase gaseosa, de manera continua o discontinua.

270 En la polimerización en suspensión o en la fase gaseosa se trabaja a una temperatura de 20 hasta 125° C, con preferencia de 50 hasta 90° C, y bajo una presión de 1 a 50 kg/cm^2 , con preferencia de 1,5 a 10 kg/cm^2 .

275 Por cada litro de agente dispersante, o bien por cada litro de volumen del reactor, se emplean en la polimerización en suspensión o en la fase gaseosa 0,005 hasta 1 milimol, con preferencia 0,05 hasta 0,5 milimoles de cromo, en forma del componente A del catalizador.

280 La polimerización en solución, que se practica preferentemente para la obtención de poliolefinas de bajo peso molecular (ceras poliolefínicas) y con valores RSU de 0,1 hasta 0,6 dl/g (medidos en forma de solución al 1 % en dodecáhidro

naftalina a 135° C), se efectúa a una temperatura de 120 hasta 200° C, y bajo una presión de 1 kg/cm² a 50 kg/cm², con preferencias de 1,5 a 20 kg/cm². Para la polimerización en solución se emplea el componente A del catalizador en una concentración de 0,05 a 2 milimoles de Cr por litro de disolvente.

Para una polimerización en solución o en suspensión son apropiados los disolventes inertes usuales para el procedimiento de baja tensión de Ziegler, tales como hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos; como tales pueden indicarse, por ejemplo, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano. Asimismo se pueden emplear hidrocarburos aromáticos, tales como benceno o xilol, o también fracciones de gasoil hidrogenadas, liberadas cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y humedad.

Con los catalizadores conforme al invento se polimerizan 1-olefinas de la fórmula Rⁿ-CH=CH₂, en las que Rⁿ significa hidrógeno o un radical alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 10, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono. Como ejemplos pueden citarse etileno, propileno, buteno-(1), penteno-(1), 4-metilpenteno-(1) y octeno-(1). Con preferencia se polimeriza etileno por sí solo, o bien como mezcla de 70% al menos en peso de etileno y 30 % en peso como máximo de otra α -olefina de la fórmula de más arriba. En especial se polimeriza una mezcla de al menos 95 % en peso de etileno y 5 % en peso como máximo de otra α -olefina de la fórmula de más arriba.

El peso molecular de los polímeros se regula de la manera conocida, empleando para ello preferentemente hidrógeno.

310 En la técnica son polimerizaciones por el procedimiento de Ziegler especialmente interesantes, cuando ya a una presión de menos de 10 kg/cm^2 se alcanzan rendimientos tan altos del catalizador, que resulta posible un acabado de los polímeros sin necesidad de eliminar el catalizador. A este particular no deben los residuos del catalizador restantes en el polímero originar descoloraciones, ni tampoco deben producirse
315 fenómenos de corrosión en las máquinas de transformación. Especial interés merecen asimismo los catalizadores que en la polimerización proporcionan un polímero de una síntesis estructural especial, de modo que, por ejemplo, se pueda transformar el polímero en piezas moldeadas por inyección, que se deformen poco.
320

Como consecuencia de la alta actividad de los catalizadores conforme al invento, se consigue un rendimiento muy alto del catalizador en la polimerización en suspensión, en solución o en la fase gaseosa, ya a presiones de 2 a 8 kg/cm^2 .

325 Con ayuda de los catalizadores conforme al invento se preparan con un rendimiento tan alto los poliolefinas con valores RSV de 0,8 a 6 dl/g (medidos en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina a 135°C), interesantes para el sector de la extrusión y del molde por inyección, que el catalizador pueda permanecer totalmente en el polímero.
330

Así, por ejemplo, empleando un catalizador obtenido a partir de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ que contenga agua de cristalización, y de $\text{Hg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, se obtienen en una presión de polimerización de 7 kg/cm^2 2,5 kg de polietileno por cada milímol de cromo.

335

Los polietilenos obtenidos con ayuda de los catalizadores conforme al invento poseen valores i_{15}/i_5 de 4 hasta 5,3, por lo que son apropiados en especial para la transformación por moldes por inyección, produciéndose piezas moldeadas en extremo pobres en contracciones deformadoras, con valores colorantes muy buenos (bibliografía con respecto a i_{15}/i_5 S.J. Cattam, J. Appl. Polym. Sci. 9 (1965), página 1853).

340

Bajo una presión más alta de polimerización, se puede practicar la polimerización con una cantidad todavía menor de catalizador, puesto que el rendimiento del catalizador aumenta al subir la presión de la polimerización.

345

Los catalizadores conforme al invento permiten por lo tanto poner en práctica procedimientos de polimerización muy sencillos, puesto que las polimerizaciones tienen lugar bajo una presión muy pequeña, por lo que se suprimen operaciones tan costosas como la descomposición del catalizador, eliminación del catalizador, etc.

350

En la polimerización en suspensión se separa la poliolefina del agente dispersante mediante filtración, se seca y se sigue transformando directamente.

355

Las cantidades en extremo pequeñas de catalizador que

quedan en el polímero, no originan decoloraciones del polímero, ni daños por corrosión en las máquinas transformadoras.

Otra ventaja del procedimiento estriba en que en la obtención del catalizador no se producen subproductos, que tuvieran que ser eliminados por filtración o decantación. Todo el compuesto de cromo empleado para la obtención del catalizador, es utilizado en la polimerización como catalizador muy activo. Gracias a ello es innecesario eliminar subproductos que se producen en la obtención de otros catalizadores. La posibilidad de poder utilizar compuestos de cromo hidratados en calidad de productos de partida para la obtención de los catalizadores, hace innecesaria la obtención frecuentemente cara y complicada de compuestos anhidros.

Ejemplos de ensayos

370

Ejemplo 1

375

380

A una suspensión de 68,4 g (0,6 moles) de $Mg(OEt)_2$ en 300 ml de cloroformo se agregan 26,6 g (0,1 moles) de $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$, y se agita durante 8 horas a reflujo. A la solución se le añaden a gotas 500 ml de gasoil (intervalo de ebullición de 140 a 260° C), y al mismo tiempo se destilan el cloroformo y el alcohol producido en la reacción. Al eliminarse el cloroformo, precipita el compuesto de Mg-Cr. La suspensión se agita e continuación durante 2 horas a 140° C. El volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil. Contiene 0,1 moles de cromo por litro.

En un autoclave de vidrio de 1 l de capacidad se vierten 500 ml de gasoil. Después de calentar a 80°C y de expulsar el aire mediante etileno, se agregan 4 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ y 2 ml (0,2 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba.

385

La polimerización se lleva a cabo a 85°C, introduciendo a presión hidrógeno de 2 kg/cm^2 , y a continuación etileno, hasta una presión total de 6 kg/cm^2 . La presión total de 6 kg/cm^2 se mantiene, siguiendo introduciendo para ello etileno a presión. Al cabo de 2 horas se interrumpe la polimerización.

390

Después de filtrar se obtienen 224 g de polietileno con un valor RSV de 2,7 dl/g (medido en una solución al 0,1 % en decahidronaftalina a 135°C).

395

Por cada milimol de cromo se obtienen 1,1 kg de polietileno.

Ejemplo cooperativo A

(Preparación del componente A con CrCl_3 anhidro)

A una suspensión de 68,4 g (0,6 moles) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en 300 ml de cloroformo se incorporan 15,8 g (0,1 moles) de CrCl_3 anhidro, y se agita durante 8 horas a reflujo. Entre el CrCl_3 y el $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ no puede observarse ninguna reacción. La mezcla de la reacción se prepara de la manera descrita en el ejemplo 1, y se emplea para la polimerización.

405

En un autoclave de vidrio se vierten 500 ml de gasoil.

Después de calentar a 80° C y de desplazar el aire mediante etileno, se agregan 5 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ y 5 ml (0,5 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba. Únicamente se introduce tal cantidad de etileno, que no sea sobrepasada una presión de 8 kg/cm^2 . Al cabo de 6 horas se obtienen aproximadamente 12 g de polietileno.

Por cada milimol de cromo se obtienen aproximadamente 24 g de polietileno.

Ejemplo 2

A una solución de 26,6 g (0,1 moles) de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de etanol se incorporan 200 ml de gasoil y 68,4 g (0,6 moles) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ y se hierve durante 8 horas, agitando y bajo reflujo. Se agregan a gotas 300 ml de gasoil, al mismo tiempo que se destila el alcohol. El producto de la reacción se temple en suspensión durante 1 hora a 140° C. El volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil.

En un autoclave de vidrio se vierten 500 ml de gasoil y 0,4 ml de CHCl_3 . Después de calentar a 80° C y de expulsar el aire mediante etileno, se agregan 3 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y 1 ml (0,1 moles de Cr) de la suspensión de más arriba.

La polimerización se lleva a cabo a 85° C, introduciendo para ello 40 g de etileno/hora y tal cantidad de hidrógeno, que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa ascienda a 25% en volumen.

Al cabo de 4 horas se interrumpe la polimerización a

una presión de 6,5 kg/cm².

Después de filtrar se obtienen 160 g de polietileno con un valor RSV de 2,6 dl/g.

435 Por cada milimol de Cr se obtienen 1,6 kg de polietileno.

Ejemplo 3

440 La polimerización se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 2, empleando 1 milimol de Al(C₂H₅)₃ y 1 ml (0,1 milimoles de Cr) de la suspensión obtenida conforme al ejemplo 2.e. La polimerización se lleva a cabo a 800 C, introduciendo para ello 40 g de etileno, 1,2 g de butano-(1) y tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa es de 20 % en volumen.

445 La presión sube en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 6,5 kg/cm². Después de separado el agente dispersante, se seca el producto.

Se obtienen 160 g de copolímero de etileno-buteno, con un valor RSV de 2,0 dl/g, y una densidad de 0,936 g/cm³.

Ejemplo 4

450 A una suspensión de 26,6 g (0,1 moles) de CrCl₃.6 H₂O en 300 ml de cloroformo se incorporan 60,4 g (0,6 moles) de Mg(OC₂H₅)₂, y se agita durante 16 horas a reflujo. A la solución se agregan a gotas 500 ml de gasoil, y se expulsa el cloroformo mediante destilación.

455 El volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil.

La polimerización se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 1, empleando 0,46 g (4 milimoles) de $Al(C_2H_5)_3$ y 1 ml (0,1 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba.

La parte de hidrógeno en la fase gaseosa acciende a 35 % en volumen. La presión sube en el transcurso de la polimerización hasta 7 kg/cm^2 . Se obtienen 130 g de polietileno con un valor RSU de 2,1 dl/g.

Por cada milimol de cromo se obtienen 1,3 kg de polietileno.

465 Ejemplo 5

50 ml de la suspensión del componente A obtenido con forma al ejemplo 4.ª (5 milimoles) se liberan en un matraz de 100 ml del quecil mediante lavado con hexano, y en 50 ml de hexano se preactivan con 15 milimoles de $Al(C_2H_5)_2Cl$ a 300 C.

470 2,5 ml (0,25 milimoles de Cr) de la suspensión del componente A preactivada se mezcla bien en un autoclave de laboratorio de 1 l de capacidad, provisto de agitador actuante sobre las paredes, y bajo atmósfera de nitrógeno, con 50 g de polietileno, expulsándose el hexano del autoclave mediante lavado con nitrógeno. Después de la adición de 5 milimoles de $Al(C_2H_5)_2Cl$, se polimeriza a 950 C, introduciendo para ello 30 g de etileno/hora. La parte de hidrógeno para la regulación del peso molecular acciende a 30 % en volumen.

480 Al cabo de 6 horas se obtienen 180 g de polietileno con un valor RSU de 2,7 dl/g. La presión final en el autoclave

acciende a $6,6 \text{ kg/cm}^2$.

Por cada milimol de cromo se obtienen 720 g de polietileno.

Ejemplo 6

485 En un autoclave de 1 litro de capacidad se vierten
500 ml de gasoil (intervalo de ebullición: 140 a 200° C), y
se calientan a 125° C. El aire se expulsa mediante nitrógeno.
5 ml (1,8 milimoles de Cr) de la suspensión del componente A
preactivado conforme al ejemplo 5, y 8 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$
490 se agregan entonces. La polimerización se lleva a cabo a 130
hasta 140° C, introduciendo para ello 50 g de etileno/hora. La
parte de hidrógeno para la regulación del peso molecular accien
de a 60 % en volumen. Al cabo de unas 3 horas se interrumpe la
polimerización al subir la presión en el reactor a 7 kg/cm^2 .

495 A la solución caliente del polímero se agregan 25 ml
de i-propanol, y se agita durante 30 minutos. Después de enfriar,
se extrae el producto mediante filtración, y se seca en el va-
cío a 70° C.

Se obtienen 152 g de polietileno con un valor RSU de
500 0,52 dl/g.

Ejemplo 7

a. Preparación del componente A del catalizador.

A una suspensión de 21,2 g (0,1 moles de $\text{Cr}(\text{Cl}_3(\text{OH}_2)_2)_3$
en 300 ml de cloroformo se incorporan 34,2 g (0,3 moles) de
505 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, y se agita durante 8 horas bajo reflujo. A la solu-

ción se agregan a gotas 500 ml de gasoil, y se expulsa el ciclohexano mediante destilación.

El volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil.

510 El ensayo se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 1, empleando 3,5 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ y 1 ml (0,1 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba.

515 La parte de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 40 % en volumen. La presión sube en el transcurso de la polimerización hasta $6,1 \text{ kg/cm}^2$. Se obtienen 144 g de polietileno con un valor RSV de 2,0 dl/g.

Por cada milimol de cromo se obtienen 1,44 kg de polietileno.

Ejemplo 8

520 A una suspensión de 49,3 g (0,44 moles) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en 300 ml de CCl_4 se incorporan 23,0 g (0,1 moles) de $\text{Cr}[\text{Cl}_2(\text{OH})_2]_4\text{Cl}$, y se agita durante 12 horas bajo reflujo. A la solución se agregan a gotas 500 ml de gasoil, y al mismo tiempo se expulsa el CCl_4 mediante destilación.

525 El volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil.

530 La polimerización se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 1, empleando 4 milimoles de sesquicloruro etílico de aluminio y 1 ml (0,1 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba. La parte de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a

35 % en volumen. La presión sube en el transcurso de la polimerización hasta $6,2 \text{ kg/cm}^2$. Se obtienen 114 g de polietileno con un valor RSV de $2,4 \text{ dl/g}$.

535 Por cada milimol de cromo se obtienen $1,14 \text{ kg}$ de polietileno.

Ejemplo 9

A una suspensión de $45,6 \text{ g}$ ($0,4 \text{ moles}$) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en 300 ml de cloroformo se agregan $26,6 \text{ g}$ ($0,1 \text{ moles}$) de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, y se agita durante 10 horas bajo reflujo. A la solución se agregan a gotas 500 ml de gasoil, y al mismo tiempo se expulsa mediante destilación el cloroformo, junto con el alcohol producido en la reacción. El compuesto de cromo-magnesio precipitado se temple a continuación en suspensión durante 3 horas a 140 hasta 145° C . El volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil.

540

545

La polimerización se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 3, empleando 4 milimoles de trisobutilo de aluminio, 1 ml ($0,1 \text{ milimoles}$ de Cr) de la suspensión de más arriba, y 5 ml de cloroformo. La parte de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 30% en volumen.

550

La presión sube en el transcurso de la polimerización hasta $6,8 \text{ kg/cm}^2$. Al cabo de 4 horas se separa el polietileno del agente dispersante, mediante filtración, y se seca.

Se obtienen 166 g de polietileno con un valor RSV de $2,55 \text{ dl/g}$.

555

Ejemplo 10

A una suspensión de 45,6 g (0,4 moles) de $Mg(OC_2H_5)_2$ en 300 ml de cloroformo se incorporan 20,4 g (0,1 moles de $Al(OiC_3H_7)_3$, y se hierve durante 2 horas bajo reflujo. A continuación se agregan a la suspensión 26,5 g (0,1 moles) de $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$, y se agita durante 10 horas bajo reflujo.

A la solución se agregan a gotas 500 ml de gasoil (intervalo de ebullición: 140 a 200° C), y al mismo tiempo se expulsan mediante destilación el cloroformo y el alcohol producido en la reacción. Al eliminarse el cloroformo, precipita el complejo de cromo. La temperatura se mantiene todavía durante 2 horas a 140° C. El volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil. Contiene 0,1 moles de Cr por litro.

En un autoclave de vidrio de 1 l de capacidad se vierten 500 ml de gasoil. Después de calentar a 80° C y de expulsar el aire mediante etileno, se agregan 4 milimoles de $Al(C_2H_5)_2Cl$ y 2 ml (0,2 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba.

La polimerización se lleva a cabo a 85° C, introduciendo para ello hidrógeno a una presión de 2 kg/cm^2 , y a continuación etileno hasta una presión total de 6 kg/cm^2 . La presión de 6 kg/cm^2 se mantiene, siguiendo introduciendo para ello etileno a presión. Al cabo de 2 horas se interrumpe la polimerización.

Después de filtrar, se obtienen 170 g de polietileno con un valor RSV de 2,5 dl/g. Por cada milimol de cromo se ob-

tienen 850 g de polietileno.

Ejemplo comparativo B

a. Obtención del componente A con CrCl_3 anhidro.

585 A una suspensión de 45,6 g (0,4 moles) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ y 20,4 g (0,1 moles de $\text{Al}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ en 300 ml de cloroformo se agregan 15,0 g (0,1 moles) de CrCl_3 anhidro, y se agita durante 10 horas bajo reflujo. No se observa reacción alguna entre el CrCl_3 y el alcoholato metálico complejo. La suspensión se sigue tratando de la manera descrita en el ejemplo 10, y se empieza para la polimerización.

590 En un autoclave de vidrio se vierten 300 ml de gasoil. Después de calentar a 800 C y de expulsar el aire mediante etileno, se agregan 5 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ y 5 ml (0,5 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba. Se introduce entonces tal cantidad de etileno, que no sea sobrepasada una presión de 8 kg/cm². Al cabo de 5 horas se obtienen aproximadamente 12 g de polietileno.

595 Por cada milimol de cromo se obtienen aproximadamente 27 g de polietileno.

600 Ejemplo 11

A una suspensión de 45,6 g (0,4 moles) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en 200 ml de tetracloruro de carbono se agregan a gotas 21,8 g (0,1 moles) de $\text{Ti}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, y se agita durante 5 horas bajo reflujo. Seguidamente se añaden 26,6 g (0,1 moles) de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; y la mezcla de la reacción se sigue agitando otras 5 horas bajo

reflujo. A la solución se agregan a gotas 500 ml de gasoil, y el CCl_4 y el alcohol se expulsan al mismo tiempo mediante destilación. El producto de la reacción se temple en suspensión durante 1 hora a 140°C . El volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil.

610

En un autoclave de vidrio se vierten 500 ml de gasoil. Después de calentar a 80°C y de expulsar el aire mediante etileno, se agregan 4 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y 2 ml (0,2 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba. La polimerización se lleva a cabo a 85°C , introduciendo para ello 40 g de etileno/hora y tal cantidad de hidrógeno, que su contenido en la fase gaseosa ascienda a 25 % en volumen.

615

Al cabo de 6 horas se interrumpe la polimerización a una presión de $6,5 \text{ kg/cm}^2$. Después de filtrar, se obtienen 240 g de polietileno con un valor RSV de 2,8 dl/g.

620

Por cada milimol de cromo se obtienen 1,2 kg de polietileno.

Ejemplo comparativo C

(Obtención del componente A a partir de $\text{Ti}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ y de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

625

32,7 g (0,15 moles) de $\text{Ti}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ y 26,6 g (0,1 moles) de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se hacen reaccionar entre sí y se siguen tratando de la manera descrita en el ejemplo 11.6.

10 ml (1,0 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba se emplean para la polimerización en un autoclave de

630

vidrio, de la manera descrita en el ejemplo 11. La presión
sube aneguida a $7,8 \text{ kg/cm}^2$. Al cabo de 5 horas se obtienen
16 g de polietileno.

635 Por cada milimol de cromo se obtienen 16 g de polietileno.

Ejemplo comparativo D

(Obtención del componente A sin $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$)

640 32,7 g (0,15 moles) de $\text{Ti}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ y 45,6 g (0,4 moles) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ se agitan en 200 ml de gasoil durante 10 horas a 70°C y, a continuación, durante 1 hora a 140°C . El volumen de la suspensión se completa a 1 l.

645 La polimerización se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 2, empleando 5 ml (0,75 milimoles de Ti) de la suspensión de más arriba y 4 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. La presión en el autoclave sube al cabo de poco tiempo hasta 7 kg/cm^2 . Al cabo de 5 horas se obtienen 13 g de polietileno.

Por cada milimol de Ti se obtienen 17 g de polietileno.

Ejemplo 12

650 A una suspensión de 57,0 g (0,5 moles) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en 250 ml de gasoil se incorporan 10,4 g (0,05 moles) de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, y se calienta durante 2 horas a 80°C . Seguidamente se mezcla la suspensión con 26,6 g (0,1 moles) de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, y se agita durante 10 horas a 85°C . Después de expulsado el alcohol en el vacío a 80°C , se completa el volumen de la suspen-

655

sión a 1 l con gasoil.

La polimerización se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 10, empleando 4 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ y 1 ml (0,1 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba. La parte de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 35 % en volumen. Se obtienen 128 g de polietileno con un valor RSV de 2,4 dl/g.

Por cada milimol se obtienen 1,28 kg de polietileno.

Ejemplo 13

El ensayo se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 11, empleando 4 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ y 1 ml (0,1 milimoles de Cr) de la suspensión obtenida conforme al ejemplo 12. La polimerización se lleva a cabo a 800 C, introduciendo para ello 30 g de etileno, 1,25 g de buteno-(1) y tal cantidad de hidrógeno, que la parte de éste en la fase gaseosa asciende a 20 % en volumen. La presión sube en el transcurso de la polimerización hasta 6,6 kg/cm^2 . Después de filtrar para eliminar el agente dispersante, se seca el producto.

Se obtienen 152 g de copolimerizado de etileno-buteno-(1), con un valor RSV de 2,8 dl/g y de una densidad de 0,938 g/cm^3 .

Ejemplo 14

A una suspensión de 45,6 g (0,4 moles) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en 250 ml de CCl_4 , se agregan 15,3 g (0,15 moles) de $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, y se hierve durante 3 horas bajo reflujo. Seguidamente se mezcla la suspensión con 23 g (0,1 moles de $\text{Cr}(\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_4)/\text{Cl}$, y se

agita durante 18 horas bajo refluxo. A la solución se añaden
a gotas 500 ml de gasoil, y al mismo tiempo se expulsan mediante
la destilación el CCl_4 y el alcohol producido en la reacción.
La temperatura se mantiene todavía durante 2 horas a 140°C .

685 El volumen de la suspensión es completa a 1 l con gasoil.

La polimerización se lleva a cabo de manera análoga
al ejemplo 2, empleando 2 ml (0,2 milimoles de Cr) de la sus-
pensión de más arriba y 4 milimoles de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. La polí-
690 merización se practica a 85°C mediante introducción de 30 g
de etileno/hora y de tal cantidad de hidrógeno, que la parte
de éste en la fase gaseosa asciende a 30 % en volumen.

Al cabo de 6 horas se interrumpe la polimerización a
una presión de $6,5 \text{ kg/cm}^2$.

695 Después de filtrar se obtienen 180 g de polietileno
con un valor RSV de $2,9 \text{ dl/g}$.

Ejemplo 15

50 ml de la solución del componente A del cataliza-
dor obtenido conforme al ejemplo 14 (correspondientes a 5 mili-
700 moles de Cr) se liberan del gasoil mediante lavado con hexano
en un matraz de 100 ml de capacidad, y en 50 ml de hexano se
reactivan con 15 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ a 50°C .

2 ml (0,2 milimoles de Cr) de la suspensión del com-
ponente A del catalizador preactivado se mezclan bien, bajo at-
705 mósfera de nitrógeno, en un autoclave de laboratorio de 1 l de

capacidad, dotado de agitador actuante sobre las paredes, con 50 g de polietileno (valor RSV: 2,0 dl/g), y mediante lavado con nitrógeno se elimina el hexano del autoclave. Después de la adición de 4 milimoles de $Al(C_2H_5)_2Cl$, se procede a la polimerización a 95 a 100° C mediante la introducción de 30 g de etileno/hora. La presión parcial del hidrógeno para la regulación del peso molecular, acciende a 25 % en volumen.

Al cabo de 6 horas se obtienen 176 g de polietileno con un valor RSV de 2,8 dl/g. La presión en el autoclave sube hasta 6,4 kg/cm².

Por cada milimol de cromo se obtienen 838 g de polietileno.

Ejemplo 16

A una suspensión de 45,6 g (0,4 moles) de $Mg(OC_2H_5)_2$ en 200 ml de xilol se incorporan 20,8 g (0,1 moles) de $Si(OC_2H_5)_4$ y se hace reaccionar a 85° C con 23 g (0,1 moles) de $Cr(Cl_2(H_2O)_4)Cl$. Después de eliminado el alcohol producido en la reacción, se mantiene la temperatura durante 2 horas a 140° C. El volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil.

La polimerización se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 11, empleando 1,5 ml (0,15 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba, 4 milimoles de $Al(C_2H_5)_3$ y 4 ml de $CHCl_3$. Se trabaja a 85° C, y se introducen 40 g de etileno/hora y tal cantidad de hidrógeno, que la parte de éste en la fase gaseosa acciende a 35 % en volumen. Al cabo de 5 horas se in-

738 interrumpe la polimerización a una presión de 6,3 kg/cm².

Después de filtrar, se obtienen 198 g de polietileno con un valor RSV de 2,6 dl/g.

Por cada milimol de cromo se obtienen 1,32 kg de polietileno.

Ejemplo 17

740 En un autoclave de 1 l de capacidad se vierten 500 ml de gasoil (intervalo de ebullición 140 a 200° C), y se calientan a 125° C. El aire se expulsa mediante hidrógeno, y se agregan 10 ml (1,0 milimoles de Cr) de la suspensión obtenida conforme al ejemplo 16.a, y 2 milimoles de Al(C₂H₅)₂Cl. La polimerización se lleva a cabo a 130 hasta 140° C introduciendo 50 g de etileno/hora. La presión parcial del hidrógeno para la regulación del peso molecular asciende a 65 % en volumen. Al cabo de unas 4 horas se interrumpe la polimerización al subir la presión en el reactor a 6,6 kg/cm².

745 A la solución caliente del polímero se agregan 30 ml de i-propanol, y se sigue agitando durante 30 minutos. Después de enfriar, se extrae el producto mediante filtración y se seca en el vacío a 70° C.

Se obtienen 148 g de polietileno con un valor RSV de 0,51 dl/g.

Ejemplo 18

755 A una suspensión de 68,4 g (0,6 moles) de Mg(OC₂H₅)₂ en 300 ml de cloroformo se incorporan 26,6 g (0,1 moles) de

760 $\text{ErCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, y se agita durante 8 horas bajo reflujo. Después de la adición de 200 ml de HCCl_3 a la solución, se agregan, agitando, 300 g de óxido de aluminio. El HCCl_3 se expulsa por destilación agregando a gotas 500 ml de gasoil y agitando. La temperatura de la suspensión se mantiene a continuación durante 30 minutos a 140° C. El volumen de la suspensión se completa seguidamente a 1 l con gasoil.

765 En un autoclave de vidrio de 1 l de capacidad se vierten 500 ml de gasoil. Después de calentar a 80° C y de expulsar el aire mediante etileno, se agregan 4 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ y 2 ml (0,2 moles de cromo) de la suspensión de más arriba. La polimerización se lleva a cabo a 85° C, introduciendo para ello hidrógeno a una presión de 2 kg/cm^2 , y a continuación etileno hasta una presión total de 6 kg/cm^2 . Esta presión total de 6 kg/cm^2 se mantiene, siguiendo introduciendo para ello etileno a presión. Al cabo de 2 horas se interrumpe la polimerización.

780 Después de filtrar se obtienen 184 g de polietileno con un valor RSU de 2,6 dl/g. Por cada milimol de cromo se obtienen 920 g de polietileno.

785 Ejemplo 19

A una suspensión de 49,3 g (0,44 moles) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en 300 ml de CCl_4 se incorporan 23,9 g (0,1 moles) de $[\text{ErCl}_2(\text{OH}_2)_4]$, y se agita durante 12 horas bajo reflujo. A la solución se agregan otros 300 ml de CCl_4 , y después incorporan, agitando, 200 g de gel de sílice y 100 g de óxido de magnesio.

El CCl_4 se elimina mediante destilación, agregando gasoil. La temperatura de la suspensión se mantiene durante 30 minutos a 140°C . El volumen de la suspensión se completa seguidamente a 1 l con gasoil.

785 El ensayo se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 18, empleando milimoles de $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y 2 ml (0,2 milimoles de cromo) de la suspensión de más arriba. El contenido de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 35 % en volumen. Se obtienen 178 g de polietileno con un valor RSV de 2,4 dl/g.

790 Por cada milimol de cromo se obtienen 890 g de polietileno.

Ejemplo 20

795 A una suspensión de 68,4 g (0,6 moles) de $\text{Hg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en 500 ml de etanol se incorporan 26,6 g (0,1 moles) de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, y se agita durante 12 horas bajo reflujo. Después de la adición de 300 g de hidróxido de magnesio, se extrae el etanol mediante destilación, agregando a gotas 500 ml de gasoil. A continuación se agita la suspensión durante 2 horas a 140°C y después de enfriar, se completa el volumen a 1 l con gasoil.

800 En un autoclave de vidrio se vierten 500 ml de gasoil y 8,4 ml de CHCl_3 . Después de calentar a 80°C y de expulsar el aire mediante etileno, se agregan 3 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y 1 ml (0,15 moles de cromo) de la suspensión de más arriba.

805 La polimerización se lleva a cabo a 85°C , introduciendo para ello 40 g de etileno/hora y tal cantidad de hidrógeno,

que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 25 % en volumen.

Al cabo de 4 horas se interrumpe la polimerización a una presión de 6,5 kg/cm².

010 Después de filtrar, se obtienen 163 g de polietileno con un valor RSV de 2,6 dl/g.

Por cada milimol de cromo se obtienen 1,08 kg de polietileno.

Ejemplo 21

015 50 ml de la suspensión del componente A del catalizador preparada conforme al ejemplo 20 (5 milimoles de cromo) se liberan en un matraz de 100 ml de capacidad del gasoil mediante lavado con hexano, y en 50 ml de hexano se mezclan, agitando, con 15 milimoles de $Al(C_2H_5)_2Cl$ a 50° C.

020 2 ml de la suspensión (0,2 milimoles de Cr) del componente A del catalizador preactivado se mezclan bien, bajo atmósfera de nitrógeno, en un autoclave de laboratorio de 1 l de capacidad, dotado de agitador actuante sobre las paredes, con 50 g de polietileno (RSV: 2,0 dl/g). Mediante lavado con nitrógeno se expulsa seguidamente el hexano del autoclave. Después de la adición de 4 milimoles de $Al(C_2H_5)_2Cl$, se inicia la polimerización, introduciendo para ello 30 g de etileno/hora. La parte de hidrógeno para la regulación del peso molecular, asciende a 25 % en volumen.

030 Al cabo de 6 horas se obtienen 166 g de polietileno

con un valor HSV de 2,9 dl/g. La presión final en el autoclave asciende a 6,4 kg/cm².

Por cada milimol de cromo se obtienen 830 g de polietileno.

835 Ejemplo 22

A una suspensión de 45,6 (0,4 moles) de $Hg(OC_2H_5)_2$ en 300 ml de cloroformo se incorporan 20,4 g (0,1 moles) de $Al(OiC_3H_7)_3$, y se hierve durante 3 horas bajo reflujo. Seguidamente se mezcla una suspensión con 26,6 g (0,1 moles) de $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$, y se agita durante 10 horas bajo reflujo. La solución se diluye con 200 ml de cloroformo, y a continuación se incorporan, agitando, 250 g de gel de sílica y 50 g de óxido de aluminio. El HCl_3 se expulsa mediante destilación, agregando a gotas 500 ml de gasoil y agitando. Se sigue agitando la suspensión durante 1 hora a 140° C. Seguidamente se completa el volumen de la suspensión a 1 l con gasoil.

En un autoclave de vidrio se vierten 500 ml de gasoil. Después de calentar a 80° C y de desplazar el aire mediante etileno, se agregan 4 milimoles de $Al(C_2H_5)_3$ y 2 ml (0,2 milimoles de cromo) de la suspensión de más arriba. La polimerización se lleva a cabo a 85° C, introduciendo para ello 35 g de etileno/hora y tal cantidad de hidrógeno, que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 25 % en volumen.

Al cabo de 6 horas se interrumpe la polimerización a una presión de 6,5 kg/cm². Después de filtrar, se obtienen 210 g

de polietileno con un valor RSV de 2,8 dl/g.

Por cada milimol de cromo se obtienen 1,05 kg de polietileno.

Ejemplo 23

860 A una suspensión de 45,6 g (0,4 moles) de $Hg(O_2C_2H_5)_2$ en 200 ml de tetracloruro de carbono se incorporan a gotas 21,0g (0,1 moles) de $Ti(OiC_2H_7)_4$, y se agita durante 6 horas a reflujo. Seguidamente se agregan 26,6 g de (0,1 moles) de $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$, y la mezcla de la reacción se mantiene durante 8 horas bajo reflujo. La solución se diluye con 300 ml de CCl_4 , y después se incorporan a la solución, agitando, 150 g de gel de sílice y 150 g de óxido de aluminio. El CCl_4 se elimina mediante destilación, agregando a gotas 500 ml de gasoil y agitando. La suspensión se sigue agitando durante 30 minutos a $140^\circ C$.

870 El volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil.

La polimerización se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 22, empleando 3 ml (0,3 milimoles de cromo) de la suspensión de más arriba y 4 milimoles de $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$. A $85^\circ C$ se introducen 30 g de etileno/hora y tal cantidad de hidrógeno, que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa oscila a 30 % en volumen.

Al cabo de 6 horas se interrumpe la polimerización a una presión de $6,5 \text{ kg/cm}^2$.

880 Se obtienen 175 g de polietileno con un valor RSV

de 2,9 dl/g, después de eliminado el agente dispersante mediante filtración.

Ejemplo 24

885 A una suspensión de 21,2 g (0,1 moles) de $CrCl_3(OH_2)_3$ en 300 ml de cloroformo se incorporan 34,2 g (0,3 moles) de $Mg(OCC_2H_5)_2$, y se agita durante 8 horas bajo reflujo. A la solución se le agregan 200 ml de cloroformo, y seguidamente se incorporan a la solución, agitando, 200 g de óxido de aluminio, 50 g de óxido de magnesio y 50 g de gel de sílice. El cloroformo se elimina mediante destilación, agregando a gotas gasoil, y el volumen de la suspensión se completa a 1 l con gasoil.

890

La polimerización se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 22, empleando 1,5 ml (0,2 milimoles de cromo) de la suspensión de más arriba, 4 milimoles de $Al(C_2H_5)_3$ y 4 ml de $HCCl_3$. A 85° C se introducen 30 g de etileno/hora, y tal cantidad de hidrógeno, que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 35 % en volumen. Al cabo de 5 horas se interrumpe la polimerización a una presión de 6,3 kg/cm². Después de filtrar, se obtienen 145 g de polietileno con un valor RSV de

895

900 2,45 dl/g.

Ejemplo 25

A una suspensión de 68,4 g (0,6 moles) de $Mg(OCC_2H_5)_2$ en 250 ml de $HCCl_3$ se incorporan 26,6 g (0,1 moles) de $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$, y se agita durante 10 horas a reflujo. A la solución se agregan 250 ml de $HCCl_3$, y seguidamente se incorporan, agitando, 200 g

905

de gel de sílice, 50 g de óxido de aluminio y 25 g de $Mg(OH)_2$. El $HCCl_3$ se extrae en un evaporador rotativo, y el residuo sólido se calienta durante 5 horas a 4000 C. El cuerpo sólido, una vez enfriado, se suspende bajo atmósfera de nitrógeno en 500 ml de gasoil, y el volumen de la suspensión es completa a 1 l con gasoil.

De manera análoga al ejemplo 18 se polimeriza etileno, empleando para ello 4 milimoles de isoctilo de aluminio y 10 ml (1,0 milimoles de Cr) de la suspensión de más arriba. La parte de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 25 % en volumen. Se obtienen 116 g de polietileno con un valor RSV de 4,6 dl/g.

Ejemplo 26

En las condiciones del ejemplo 22 se polimerizan etileno y buteno-(1), empleando para ello 1 milimol de $Al(C_2H_5)_3$ y 2 ml (0,2 milimoles de cromo) de la suspensión preparada conforme al ejemplo 1 a base del componente A del catalizador. La polimerización se lleva a cabo a 850 C, introduciendo para ello 40 g de etileno y 1,2 g de buteno-1 a la hora, y tal cantidad de hidrógeno, que la parte de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 20 % en volumen.

La presión sube en el transcurso de la polimerización (5 horas) hasta aproximadamente $6,5 \text{ kg/cm}^2$. Después de separado el agente dispersante, se seca el producto.

Se obtienen 180 g de copolímero de etileno-buteno con un valor RSV de 2,8 dl/g, y de una densidad de $0,936 \text{ g/cm}^3$.

Ejemplo 27

En un autoclave de 1 l de capacidad se vierten 500 ml de gasoil (intervalo de ebullición: 140-200° C), y se calientan a 125° C. El aire se expulsa mediante hidrógeno. Se agregan 10
935 ml (1,0 milimoles de cromo) de la suspensión del componente A del catalizador preparado conforme al ejemplo 1, y 2 milimoles de $Al(C_2H_5)_2Cl$. La polimerización se lleva a cabo a 130-140° C, introduciendo para ello 45 g de etileno/hora. La parte de hidrógeno para la regulación del peso molecular acciende a 65 %. Al
940 cabo de unas 4 horas se interrumpe la polimerización a una presión en el reactor de 6,8 kg/cm².

A la solución caliente del polímero se agregan 30 ml de propanol, y se sigue agitando durante 30 minutos. Después de filtrar, se obtienen 163 g de polietileno con valor RSV de 0,5
945 dl/g.

Esta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con los números P. 24 13 513.5 y P. 24 17 150.4 de fechas 21 de marzo de 1974 y 9 de abril de 1974 respectivamente cuya prioridad tiene por
950 escogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 48 del Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la producción de un catalizador de mezcla, mediante la reacción entre un compuesto metálico de tran-
955

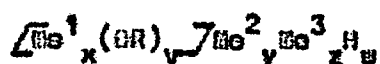
sición y un alcoholato metálico, y mezcla del producto de la reacción (componente A) con un activador (componente B), caracterizado porque para la obtención del componente A se junta un compuesto de cromo trivalente, que contenga agua de cristalización, con un alcoholato metálico en una proporción molar entre cromo y metal de 1 : 1 hasta 1 : 10.

960 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el complejo de cromo producido a partir del compuesto de cromo trivalente y el alcoholato metálico se fija sobre un sustrato, empleándose para 1 milimol de cromo 0,5 a 5 g de sustrato.

965 3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2), caracterizado porque se emplea un sustrato con una superficie específica de 200 hasta 500 m²/g.

970 4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque, como compuesto de cromo trivalente con contenido de agua de cristalización, se emplea un trihalogenuro de cromo de la fórmula CrX₃.n H₂O, en la que X significa cloro o bromo, y n un número entero de 1 a 10.

975 5). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque se emplea un alcoholato metálico de la fórmula



980 en la que Me¹, Me², Me³ representan en cada caso un metal de los grupos principales I, II, III ó IV ó de los grupos secundarios

I, II, IV y V del Sistema Periódico de los Elementos, o bien hierro, cobalto o níquel; R es un radical hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono, x un número entero de 1 a 5, "y" un número entero de 0 a 2, z un número entero de 0 a 2, v un número entero de 2 a 8, y w, o bien 0, o bien 1, a condición de que sea

$$(\text{valencia de Me}^1).x + (\text{valencia Me}^2).y + (\text{valencia Me}^3).z + w = v.$$

6). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque se emplea una mezcla de un alcoholato metálico complejo con un alcoholato metálico simple.

7). "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN CATALIZADOR DE MEZCLA".

Esta memoria consta de cuarenta y una hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 15 de marzo de 1.975

