



10 ES	11 N.º REG. <b>457292</b>	12 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 29-3-77	

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.267  
G-10584-SP

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
671.937	30-3-76	EE.UU.
34 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
35 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR SOPORTA DO"		
36 SOLICITANTE (ES)		
UNION CARBIDE CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América.		
37 INVENTOR (ES)		
ALLEN NOSHAY y FREDERICK JOHN KAROL		
38 TITULAR (ES)		
39 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

lfg

1 La invención se refiere a la polimerización a baja presión de etileno con composiciones catalíticas que comprenden soportes de sílice.

5 El etileno puede ser homopolimerizado o interpolimerizado a baja presión ( $\leq 70 \text{ kg/cm}^2$ ) o alta presión ( $> 70 \text{ kg/cm}^2$ ) con composiciones catalíticas que comprenden compuestos de metales de transición tales como óxido de cromo y compuestos y compuestos de cromoceno depositados sobre soportes de óxido inorgánico tales como sílice, sílice-alúmina, óxido de torio y óxido de zirconio. Para que estas composiciones catalíticas sean útiles con fines comerciales, hasta la fecha, en estas reacciones, se ha encontrado necesario en todos los casos secar en primer lugar los soportes para separar la humedad libre de los mismos y después activar los soportes, antes o después de depositar sobre ellos el compuesto de metal de transición, a temperaturas del orden de  $\geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$  y preferiblemente comprendidas entre 500 y  $800^\circ\text{C}$  durante periodos de 8 horas por lo menos.

20 En algunos casos, esta etapa de activación a temperatura elevada debe efectuarse también bajo tipos específicos y restringidos de condiciones de fase gaseosa.

25 Incluso cuando los catalizadores se preparan bajo estas condiciones rigurosas, su utilidad, desde el punto de vista comercial, ocasiona también desventajas adicionales, ya que la reproductibilidad de la composición catalítica es difícil de controlar y el equipo de activación se encuentra en condiciones de quemarse por el uso a la temperatura elevada prolongada a que éste debe somerterse.

30 La Patente de Estados Unidos 3.207.699 describe el tratamiento de sílice-alúmina ácida, seca calcinada, son

1 trimetilsilano a temperaturas elevadas para los fines de  
proporcionar un catalizador ácido mejorado para diversos  
fines. La sílice, cuando se trató del mismo modo, no fue  
útil para los mismos fines.

5 La Patente de los Estados Unidos 3.687.920 des-  
cribe la simple adición de diversos compuestos silano a com-  
puestos de cromoceno soportados, en donde los soportes, inclu-  
yendo sílice, son activados por calor a temperaturas ele-  
vadas antes de la deposición del compuesto de cromoceno, o  
10 el uso del compuesto de silano. El propósito de la adición  
del compuesto de silano a los catalizadores, que se usan en  
la polimerización de etileno, es mejorar la productividad  
de los catalizadores.

15 La Patente de Estados Unidos 3.879.368 describe  
el tratamiento, con ciertos agentes reductores fuertes y  
ciertos compuestos de silano, de compuestos de cromoceno  
soportados en donde los soportes, incluyendo sílice, son ac-  
tivados por calor antes de la deposición del compuesto de  
20 cromoceno, o el uso de los agentes de reducción fuertes o  
compuestos de silano. El uso de los agentes de reducción  
fuertes y compuestos de silano permite el uso de soportes  
que son activados a temperaturas relativamente bajas. Las  
composiciones resultantes se usan como catalizadores para  
25 polimerizar etileno y proporcionan rendimientos superiores  
de polímeros que tienen una distribución de peso molecular  
relativamente amplia.

30 Se ha encontrado ahora que pueden prepararse ca-  
talizadores útiles desde el punto de vista comercial para  
la polimerización de etileno, que comprenden compuestos de  
cromoceno depositados sobre soportes de sílice, sin necesi-

1 dad de activar por calor el soporte o el compuesto de cromo  
soportado a temperaturas elevadas si el soporte seco se tra  
ta con compuestos de hidrosilano en presencia de una base  
antes de la deposición del compuesto de cromoceno sobre el  
5 soporte. Tal tratamiento proporciona un soporte modificado  
al que el compuesto de hidrosilano está químicamente fija-  
do.

Un objeto de la presente invención es proporci-  
onar un soporte de sílice nuevo, comercialmente útil, con el  
10 que pueden prepararse catalizadores de polimerización de  
etileno nuevos.

Un objeto más de la presente invención es propor-  
cionar un nuevo método para preparar tales soportes de sí-  
lice.

15 Un objeto más de la presente invención es propor-  
cionar un nuevo catalizador de polimerización de etileno so-  
portado sobre sílice; comercialmente útil, que se prepara  
con compuestos de cromoceno.

20 Un objeto más de la presente invención es propor-  
cionar un nuevo método para preparar catalizadores de poli-  
merización de etileno comercialmente útiles, que contienen  
compuestos de cromoceno depositados sobre nuevos soportes  
de sílice.

25 Un objeto más de la presente invención es propor-  
cionar un nuevo procedimiento comercialmente útil, para po-  
limerizar catalíticamente etileno con un nuevo catalizador  
que comprende un compuesto de cromoceno depositado sobre un  
nuevo soporte de sílice.

30 Todavía un objeto más de la presente invención es  
proporcionar un nuevo catalizador de polimerización de eti-

1 leno con el que pueden prepararse polímeros de etileno que  
tienen una proporción de flujo en fusión relativamente es-  
trecha, a un valor dado del índice de fusión.

5 Otro objeto de la presente invención es proporci-  
onar un nuevo catalizador de polimerización de etileno, que  
tiene una respuesta a hidrógeno relativamente alta como re-  
gulador del índice de fusión.

10 Otro objeto de la presente invención es proporci-  
onar un nuevo catalizador de polimerización de etileno con  
el que pueden obtenerse rendimientos relativamente elevados  
de polímeros de etileno.

15 Se ha encontrado en la actualidad que catalizado-  
res que contienen compuestos cromocénicos soportados sobre  
sílice, pueden ser empleados comercialmente para la polime-  
rización de etileno sin necesidad de activar el catalizador  
soportado a temperaturas de activación relativamente altas,  
si antes de la deposición del compuesto cromocénico sobre  
el soporte de sílice el soporte se trata con ciertos com-  
puestos de hidrosilano en presencia de una base fugitiva  
20 según se describe más adelante.

25 Los materiales de sílice que pueden usarse como  
soporte en las composiciones catalíticas de la presente in-  
vención son materiales porosos que tienen un área superfi-  
cial elevada, es decir, un área superficial comprendida en-  
tre aproximadamente 50 y aproximadamente 100 metros cuadra-  
dos por gramo, y un tamaño de partícula de aproximadamente  
25 a 200 micras. Para usar en un procedimiento de reactor de  
lecho fluido, las partículas de soporte son capaces, pre-  
feriblemente, de subdivisión, que es la aptitud de las par-  
tículas del soporte para romperse cuando se usan en un le-  
30

1 cho fluidizado según se describe más adelante y en presen-  
cia de un polímero en crecimiento (sobre él) y se extienden  
por ello por sí mismas formando muchas partículas que tienen  
5 un residuo de catalizador bajo, a partir de una única partí-  
cula de soporte inicial.

Puede usarse cualquier calidad de soporte pero son  
preferidas sílice microesferoidal de densidad intermedia  
(SMDI) que posee un área superficial de 350 metros cuadra-  
dos por gramo y un diámetro de poro de aproximadamente 200  
10 Å (calidad G-952 de W.R. Grace), y sílice de densidad inter-  
media (DI) que posee un área superficial de 285 m<sup>2</sup>/g y un  
diámetro de poro de 164 Å (calidad G-56 de W.R. Grace). Otras  
calidades tales como la sílice G-968, como se designa por  
W.R. Grace y Co., que tiene un área superficial de 700 me-  
15 tros cuadrados por gramo, y un diámetro de poro de 50 - 70  
Å, es también bastante satisfactoria. Pueden esperarse varia-  
ciones en el control del índice de fusión y en la producti-  
vidad de polímero, entre diferentes calidades de soportes.

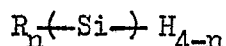
20 Cuando se incorporan en un soporte de sílice po-  
rosa de área superficial elevada, como se describe en esta  
Memoria, los compuestos de cromoceno forman lugares activos  
sobre la superficie y en los poros del soporte. Aun cuando  
el mecanismo real del proceso no es totalmente conocido, se  
cree que los polímeros empiezan a crecer en la superficie  
25 así como también en los poros del catalizador soportado.  
Cuando un polímero que crece en los poros se hace bastante  
grande en un lecho fluidizado, rompe el soporte con lo que  
pone al descubierto lugares catalíticos nuevos en los poros  
interiores del soporte. El catalizador soportado puede así  
30 subdividirse muchas veces durante su vida en un lecho flui-

1       dizado y con ello favorece la producción de polímeros con  
 5       residuos de catalizador bajos, eliminando de este modo la  
 5       necesidad de recuperar el catalizador de las partículas de  
 5       polímero. Si el soporte es demasiado grande, puede resistir  
 5       la rotura con lo que se evita la subdivisión, lo que podría  
 5       dar como resultado un desperdicio del catalizador. Además,  
 5       un soporte grande puede actuar como un dispositivo que ab-  
 5       sorbe calor y hacer que se formen "manchas calientes" en un  
 5       sistema de lecho fluido.

10       Para los fines de la presente invención el sopor-  
 10       te de sílice se calienta antes de cualquier tratamiento con  
 10       el compuesto de silano, a una temperatura de aproximadamen-  
 10       te 100 a 300°C y, preferiblemente, a aproximadamente 150 a  
 15       250°C durante un periodo de aproximadamente 1 a 48 horas, lo  
 15       que es suficiente para separar el agua adsorbida en la super-  
 15       ficie, pero insuficiente para ocasionar pérdidas apreciables  
 15       de grupos silanol mediante condensación.

20       La sílice puede secarse también mediante separa-  
 20       ción por destilación azeotrópica del agua superficial adsor-  
 20       bida desde el soporte. Esto puede llevarse a cabo mediante  
 20       la destilación azeotrópica de una suspensión del soporte de  
 20       sílice en un diluyente azeotrópico.

25       Los compuestos de hidrosilano que se usan en la  
 25       presente invención incluyen compuestos de silano (SiH<sub>4</sub>) e  
 25       hidrocarbilsilano que tienen la estructura



30       en donde R es un radical hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y n es  
 30       un número entero de 1 a 3, y preferiblemente 1. Cuando un  
 30       compuesto hidrocarbilsilano contiene más de un grupo R, es-  
 30       tos grupos R pueden ser iguales o diferentes. Los grupos R

1 incluyen grupos alifáticos saturados e insaturados y aromáticos, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, decilo, fenilo y bencilo.

5 Los compuestos hidrocarbilsilano preferidos pueden incluir metilsilano, dimetilsilano, etilsilano, dietilsilano, propilsilano, dipropilsilano, butilsilano, dibutilsilano, amilsilano y diamilsilano.

10 Los compuestos hidrosilano pueden ser usados individualmente o en combinación uno con otro para el tratamiento del soporte. El tratamiento del soporte con el compuesto hidrosilano se lleva a cabo poniendo el hidrosilano en contacto con el soporte en presencia de una base. Esto se hace preferiblemente a presión atmosférica y a una temperatura de aproximadamente 60 a 80°C. Pueden ser usados asimismo presiones y/o temperaturas superiores. El contacto  
25 puede ser facilitado disolviendo el hidrosilano en un disolvente hidrocarbonado para éste y sumergiendo después el soporte en la solución, y añadiendo entonces preferiblemente una base.

20 Los disolventes para el hidrosilano pueden incluir disolventes hidrocarbonados alifáticos y aromáticos tales como n-hexano, heptano, benceno y tolueno.

25 Aproximadamente se usan de 0,2 a 2,0, y de preferencia aproximadamente 0,4 a 0,8 moles del hidrosilano por mol de grupo silanol sobre la superficie del soporte de sílice. Esto corresponde, dependiendo del compuesto hidrosilano usado, a aproximadamente 4 a 20 por ciento en peso del compuesto hidrosilano, basado en el peso combinado del compuesto hidrosilano y el soporte con silano.

30 Las bases usadas en la preparación de los nuevos

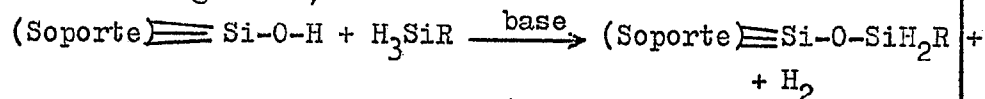
1 soportes de la presente invención son materiales básicos,  
preferiblemente fugitivos, es decir que tienen un punto de  
ebullición, a presión atmosférica, de  $\leq 150^{\circ}\text{C}$ . Estos mate-  
5 riales tienen un pH, en agua u otro disolvente adecuado, de  
 $\geq 7$ .

Las bases fugitivas son preferiblemente aminas ter-  
ciarias. Estas aminas incluyen trimetil-amina, dietil-metil-  
-amina, etil-dimetil-amina, trietil-amina, n-propil-dietil-  
-amina y semejantes.

10 Otros compuestos básicos que pueden ser usados in-  
cluyen óxidos, hidróxidos y alcoholatos de metal alcalino.  
Sin embargo estos otros compuestos básicos son más difíciles  
de separar de los sistemas de reacción de lo que lo son las  
aminas terciarias, que son volátiles, y solubles en disolven-  
15 tes orgánicos.

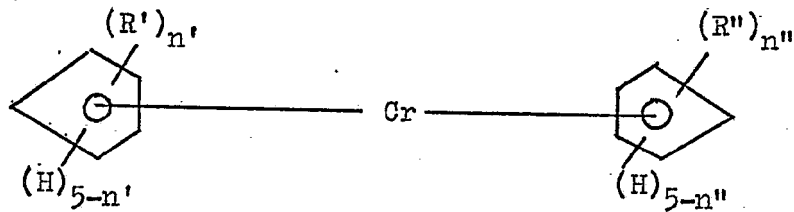
Los compuestos básicos pueden ser usados indivi-  
dualmente o en combinación unos con otros. Ellos están des-  
provistos de halógenos.

20 Se usa aproximadamente de 0,1 a 2,0 y de preferen-  
cia aproximadamente de 0,9 a 1,1 moles de la base por mol  
de compuesto de silano empleado. El tratamiento del sopor-  
te con el compuesto hidrosilano en presencia de la base con-  
forme a la presente invención, se considera ocasiona una fija-  
ción química del compuesto hidrosilano sobre el soporte, con  
25 el desprendimiento simultáneo de gas hidrógeno, como indica  
la ecuación siguiente,



30 El compuesto de cromoceno se conoce también como  
un compuesto de bis(ciclopentadienil)cromo [II] que tiene

1 la estructura



10 en la que R' y R'' pueden ser radicales hidrocarbonados iguales o diferentes de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> inclusive, y n' y n'' pueden ser números enteros iguales o diferentes de 0 a 5 inclusive. Los radicales hidrocarbonados R' y R'' pueden ser saturados o in-  
 15 saturados, y pueden incluir radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos tales como radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, alilo, fenilo y naftilo.

Los compuestos de bis(ciclopentadienil)cromo [II] que pueden ser usados como catalizadores sobre los soportes de sílice conforme a la presente invención pueden ser preparados como se describe en las Patentes de Estados Unidos  
 20 2.870.183 y 3.071.605.

Los compuestos de cromoceno pueden ser usados individualmente o en combinación unos con otros. Los compuestos de cromoceno se depositan preferiblemente sobre el soporte de sílice a partir de una solución de los mismos. Esto se hace preferiblemente sumergiendo el soporte de sílice en una solución del compuesto de cromoceno y evaporando después el disolvente a presión atmosférica o reducida. La deposición del compuesto de cromoceno se efectúa después del tratamiento del soporte de sílice con el compuesto de sila-  
 25 no.  
 30

1 El compuesto de cromoceno se usa en cantidades ta-  
les que permitan que se deposite sobre el soporte de 0,1 a  
3,0 por ciento en peso del cromo en el compuesto de cromoce-  
no, basado en el peso combinado del soporte de sílice y el  
5 cromo metálico.

Después del tratamiento del soporte con el hidro-  
silano y el compuesto de cromoceno la composición catalíti-  
ca resultante puede ser usada como es, sin tratamiento ul-  
terior, en la polimerización de etileno, según se describe  
10 más adelante.

El catalizador compuesto está en forma de partí-  
culas sólidas, pulverulentas, que fluyen libremente.

El catalizador compuesto se prepara a partir de,  
basado en el peso total de sus tres elementos esenciales.

15 aproximadamente 80 a 96 % en peso del soporte de  
sílice,

aproximadamente 3,5 a 19,5 % en peso del compues-  
to hidrosilano, y

aproximadamente 0,5 a 10 % en peso del compuesto  
20 de cromoceno.

Se usa aproximadamente  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-4}$  % en  
peso del catalizador compuesto por mol de monómero que se  
está polimerizando. La cantidad de catalizador que se em-  
plea puede variar según el tipo de procedimiento de polime-  
rización que se emplea.  
25

Puede polimerizarse etileno con el catalizador com-  
puesto de la presente invención solo o con una o más de  
otras alfa olefinas.

Los comonómeros que se usan con etileno en la car-  
ga monómera que se copolimeriza conforme a la presente in-  
30

1 vención, pueden ser una o más alfa-olefinas que contienen de 3 a aproximadamente 12 átomos de carbono inclusive. Los monómeros pueden ser mono-olefinas o di-olefinas no conjugadas.

5 Estas mono-olefinas que han de usarse como comonomeros incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-etil-1-buteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 4,4-dimetil-1-penteno, 4,4-dietil-1-hexeno, 3,4-dimetil-1-hexeno, 4-butil-1-octeno,  
10 5-etil-1-deceno, 3,3-dimetil-1-buteno, y semejantes. Entre las diolefinas que pueden usarse se encuentran 1,5-hexadieno, dicitopentadieno, etiliden-norborneno y semejantes.

15 Los polímeros que se preparan conforme a las enseñanzas de la presente invención se encuentran materiales sólidos que tienen densidades comprendidas entre aproximadamente 0,945 y 0,970 inclusive, e índices de fusión de aproximadamente 0,1 a 100 ó más.

20 Los polímeros preferidos son los homopolímeros de etileno. Los interpolímeros pueden contener al menos 50% en peso y de preferencia al menos 80% en peso, de etileno.

25 Una vez formados los catalizadores compuestos se efectúa la reacción de polimerización poniendo en contacto la carga de monómero, y substancialmente en ausencia de venenos de catalizador, con una cantidad catalítica del catalizador compuesto, a una temperatura y a una presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización. Si se desea, puede usarse un disolvente orgánico inerte como diluyente y para facilitar la manipulación de los materiales.

30 La reacción de polimerización se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 30°C o me-

1. nos hasta aproximadamente 200°C o más, dependiendo en gran  
extensión de la presión de operación, la presión de la carga  
monómera total, el catalizador compuesto particular que se  
está usando y su concentración. La temperatura de operación  
5 seleccionada depende también del índice de fusión del polí-  
mero deseado, ya que tal temperatura es también un factor  
para ajustar el peso molecular del polímero. Preferiblemen-  
te, la temperatura está comprendida entre aproximadamente  
30°C y aproximadamente 100°C, en el procedimiento convencio-  
10 nal de suspensión o de "formación de partículas" que se efec-  
túa en un medio disolvente orgánico inerte. Como con la ma-  
yor parte de los sistemas catalíticos, el uso de temperatu-  
ras de polimerización más altas tiende a producir polímeros  
de peso molecular promedio en peso inferior, y por consi-  
15 guiente polímeros de mayor índice de fusión.

La presión puede ser cualquier presión suficiente  
para iniciar la polimerización de la carga de monómero y  
puede estar comprendida entre una presión inferior a la at-  
mosférica, usando un gas inerte como diluyente, y una pre-  
20 sión superior a la atmosférica de hasta aproximadamente  
70.000 kg/cm<sup>3</sup>.man (kilos por centímetro cuadrado manométricos),  
o más, pero la presión preferida está comprendida entre  
la presión atmosférica y hasta aproximadamente 70 kg/cm<sup>2</sup>.  
man. Por regla general, se prefiere una presión comprendida  
25 entre 1,41 y 56 kg/cm<sup>2</sup>.man.

Quando se emplea un medio disolvente orgánico inerte  
en el procedimiento de esta invención, debe ser uno que sea  
inerte para todos los otros componentes y productos del siste-  
ma de reacción y ser estable en las condiciones de reacción  
30 que se están usando. No obstante no es necesario que el medio

1 disolvente orgánico inerte sirva también de disolvente para  
el polímero producido. Los disolventes orgánicos inertes  
que pueden ser usados incluyen hidrocarburos alifáticos satu-  
5 rados tales como hexano, heptano, pentano, isopentano, isooctano,  
queroseno purificado y semejantes, hidrocarburos cicloalifáticos saturados tales como ciclohexano, ciclopentano  
dimetilciclopentano y metilciclohexano y semejantes, hidro-  
carburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y se-  
mejantes, e hidrocarburos clorados tales como clorobenceno,  
10 tetracloroetileno, orto-diclorobenceno y semejantes. Medios  
disolventes preferidos en particular son ciclohexano, pen-  
tano, isopentano, hexano y heptano.

15 Cuando se prefiere efectuar la polimerización hasta un nivel de sólidos elevado como se ha indicado anterior-  
mente en la Memoria, es deseable, como es lógico, que el  
disolvente sea líquido a la temperatura de reacción. Por  
ejemplo, cuando se opera a una temperatura que es inferior  
a la temperatura de disolución del polímero en el disolven-  
te, el procedimiento puede ser esencialmente un procedimien-  
20 to de polimerización en suspensión en el que el polímero  
precipita realmente del medio de reacción líquido en el que  
el catalizador está suspendido en forma finamente dividida.

25 Este sistema de suspensión depende, como es lógico, del disolvente particular empleado en la polimerización  
y de su temperatura de solución para el polímero preparado.  
Por consiguiente, en la realización en "forma de partícula",  
lo más deseable es operar a una temperatura inferior a la  
temperatura de disolución normal del polímero en el disol-  
vente seleccionado. Por ejemplo, el polietileno preparado  
30 aquí puede tener una temperatura de disolución en ciclohexano

1 de aproximadamente 90°C, mientras que en pentano su tempe-  
ratura de disolución puede ser de aproximadamente 110°C. Es  
característico de este sistema de polimerización en "forma  
de partícula" que es posible un alto contenido de sólidos  
5 del polímero incluso a temperaturas bajas, si se proporci-  
ona agitación suficiente de modo que pueda conseguirse una  
mezcla adecuada del monómero con la masa de polimerización.  
Se pone de manifiesto que mientras la velocidad de polime-  
rización puede ser ligeramente inferior a la temperatura  
10 más baja, el monómero es más soluble en el medio disolvente,  
contrarrestando así cualquier tendencia a velocidades de po-  
limerización bajas y/o bajos rendimientos de polímero.

También es característico del procedimiento en sus-  
pensión que el monómero muestra tener características substan-  
15 ciales de solubilidad incluso en la porción de sólidos de  
la suspensión de modo que en tanto se proporcione una agi-  
tación adecuada y se mantenga la temperatura de polimeriza-  
ción, puede obtenerse un amplio intervalo de tamaño de par-  
tículas sólidas en la suspensión. La experiencia ha mostra-  
do que la técnica de suspensión puede producir un sistema  
20 que tiene más del cincuenta por ciento de contenido de só-  
lidos, con tal que se mantengan condiciones de agitación su-  
ficiente. Es particularmente preferible operar el procedi-  
miento de suspensión en el intervalo de 30-40 por ciento en  
25 peso de sólidos del polímero..

La recuperación del polímero del medio disolvente  
se reduce en esta realización, a una simple operación de fil-  
tración y/o secado y no es necesario dedicar esfuerzos en  
vaciar el polímero y en la separación o purificación del ca-  
30 talizador. La concentración residual de catalizador en el po

1 límero es tan pequeña que puede dejarse en el polímero.

5 Cuando el disolvente sirve de medio de reacción principal, es deseable, como es lógico, mantener el medio disolvente substancialmente anhidro y libre de cualquier posible veneno de catalizador tal como la humedad y el oxígeno, redestilando o purificando de otro modo el disolvente antes de usarle en el proceso. El tratamiento con un material absorbente tal como sílices de elevada área superficial, alúminas, tamices moleculares y materiales semejantes es beneficioso para separar cantidades de indicios de contaminantes que pueden reducir la velocidad de polimerización o envenenar el catalizador durante la reacción de polimerización.

15 Llevando a cabo la reacción de polimerización en presencia de hidrógeno, que pone de manifiesto que actúa como agente de transferencia de cadena, el peso molecular del polímero puede controlarse adicionalmente.

20 La experiencia ha mostrado que el hidrógeno puede ser usado en la reacción de polimerización en cantidades que varían entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de monómero olefínico. Sin embargo para la mayoría de las reacciones de polimerización el intervalo total de pesos moleculares puede ser obtenido usando entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 0,5 moles de hidrógeno por mol de monómero.

25 La homo- o inter-polimerización de etileno con los catalizadores de esta invención puede ser conseguida también en un proceso de reacción en lecho fluido. Un ejemplo de un reactor en lecho fluido y un procedimiento que puede ser usado para este propósito se describen en la Patente del Reino

30

1 Unido 1.253.063.

Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar la presente invención y no a limitar la extensión de la misma,

5

EJEMPLOS 1 a 8

Se preparó una serie de ocho catalizadores con y sin diversos compuestos de silano para demostrar la utilidad de tales compuestos conforme a las enseñanzas de la presente invención. Con fines comparativos, se preparó el catalizador del Ejemplo 1 sin silano ni compuesto aminado alguno.

10

15

2 20

25

30

El soporte usado para cada catalizador era sílice de calidad intermedia que tenía un área superficial de 300 metros cuadrados por gramo y un tamaño de partícula medio de 200 Å. El soporte se trató térmicamente en primer lugar bajo nitrógeno durante 18 horas a 200°C. El soporte calentado de este modo contenía aproximadamente 2,5 mmoles de grupos silanol por gramo. Después se suspendieron ocho gramos (20 mmoles  $\equiv$  SiOH) de esta sílice en aproximadamente 100 ml de n-hexano y se añadieron después aproximadamente 1,4 gramos (16 mmoles) de butilsilano. El compuesto de silano se usó así en cantidades tales que proporcionaron 0,8 moles de compuesto de silano por mol de grupo silanol sobre el soporte de sílice. Los otros compuestos hidrosilano de esta invención pueden usarse de modo semejante en cantidades tales que proporcionen aproximadamente de 0,2 a 2,0 moles de silano por mol de grupo silanol sobre la sílice. La suspensión se calentó entonces a temperaturas de reflujo de aproximadamente 75°C y después se añadieron lentamente al sistema de reflujo 1,9 gramos (20 mmoles) de trietilamina, a lo largo

1 de un periodo de aproximadamente una hora. Si se empleó, la  
2 amina se usó en una proporción de  $(C_2H_5)_3N/ \equiv SiOH$  compren-  
3 dida entre 0,1 y 1,0. El sistema se dejó después a reflujo  
4 durante la noche ( $\sim$  18 horas). La fijación química del com-  
5 puesto de silano al soporte y el desprendimiento simultáneo  
6 se considerará que ha ocurrido durante el tratamiento. El sis-  
7 tema se enfrió después, se lavó la sílice en n-hexano y se  
8 secó en vacío a  $80^\circ C$ , todo ello bajo condiciones anhidras.

9 El compuesto de silano usado para cada soporte se  
10 indica en la Tabla I que figura a continuación, donde tam-  
11 bién se enumera la proporción de compuesto de silano a gru-  
12 pos silanol.

13 El catalizador soportado se preparó entonces sus-  
14 pendiendo 0,4, 0,8 ó 1,0 gramo del soporte preparado ante-  
15 riormente en aproximadamente 100 ml de n-hexano y después  
16 se añadieron a la suspensión 20 mg de bis(ciclopentadienil)  
17 cromo. La suspensión se agitó durante aproximadamente 30 mi-  
18 nutos para permitir que el compuesto de cromo se deposita-  
19 ra sobre el soporte. La cantidad del soporte usado para ca-  
20 da catalizador se indica también en la Tabla I.

21 Cada uno de los ocho sistemas catalíticos prepa-  
22 rado como se ha descrito anteriormente, se usó para homo-  
23 polimerizar etileno a  $60-70^\circ C$  en 500 ml de n-hexano bajo  
24 una presión de  $1,76 \text{ kg/cm}^2$  de  $H_2$  y una presión de etileno  
25 de  $12,3 \text{ kg/cm}^2$ . Cada reacción se llevó a cabo durante apro-  
26 ximadamente 30 minutos. Los rendimientos de polímero produ-  
27 cido en cada experimento se indican también en la Tabla I.  
28 El polímero producido en cada caso era un material sólido  
29 de alta densidad ( $\geq 0,95$ ). Una revisión de estos datos in-  
30 dica que es sólo cuando se emplean los compuestos hidrosi-

lano de la presente invención para modificar el soporte de catalizador, (Ejemplos 2 a 8), cuando se obtienen catalizadores activos. Los compuestos hidrosilano preferidos (Ejemplos 2 y 3) proporcionan catalizadores soportados que producen rendimientos relativamente elevados de polímero.

TABLA I

Ejemplo	gramos de soporte	Silano usado	Proporción de SiH/SiOH	Rendimiento de polímero producido, gramos
1	0,4	Ninguno	0	≤ 5
2	1,0	butilsilano	1,0	152
3	1,0	amilsilano	1,0	128
4	1,0	dietilsilano	1,0	73
5	0,4	trietilsilano	1,0	32
6	1,0	trietilsilano	1,0	22
7	0,4	(CH <sub>3</sub> SiHO) <sub>x</sub> *	3,0	17
8	0,8	(CH <sub>3</sub> SiHO) <sub>x</sub> *	3,0	21

\* polimetilhidrosiloxano en el que  $x \approx 35$ .

EJEMPLO 9 a 12

Se preparó una serie de cuatro catalizadores soportados usando un soporte de sílice-alúmina para demostrar que un soporte tal no es útil en la presente invención. Con fines de comparación los catalizadores del Ejemplo 9 a 10 fueron preparados sin silano ni compuesto aminado alguno.

Los soportes eran sílice-alúmina que contenía aproximadamente 87 por ciento en peso de sílice y aproximadamente 13 por ciento en peso de alúmina. El soporte tenía un área superficial de aproximadamente 475 metros cuadrados por gramo. Los soportes se trataron térmicamente bajo nitrógeno

1 durante 18 horas. El soporte del Ejemplo 9 se trató así a  
 600°C, mientras que los soportes de los Ejemplos 10 a 12  
 fueron tratados así a 200°C. Los soportes de los Ejemplos  
 5 1 a 12 fueron tratados después con butilsilano y trietil-ami-  
 na como se ha descrito en los Ejemplos 1 a 8, usando una pro-  
 porción de silano /  $\equiv$  SiOH de 1,0 y una proporción de  
 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N/ $\equiv$ SiOH de 1,0. La Tabla II que figura seguidamente,  
 indica la temperatura de activación del soporte, y el com-  
 puesto silano y la amina del mismo usados en cada Ejemplo.

10 El catalizador soportado se preparó entonces como  
 en los Ejemplos 1 a 8 usando 0,4 ó 0,8 gramos del soporte.  
 La cantidad del soporte usado para cada catalizador se indi-  
 ca también en la Tabla II.

15 Cada uno de los cuatro sistemas catalíticos prepara-  
 dos según se ha descrito anteriormente, se usó para homo-  
 polimerizar etileno como en los Ejemplos 1 a 8. Los rendi-  
 mientos de polímero producido en cada experimente se indican  
 también en la Tabla II. El polímero producido en el Ejemplo  
 9 era un material sólido de alta densidad ( $\geq 0,95$ ). Una  
 20 revisión de los datos de la Tabla II indica que un soporte  
 de sílice-alúmina no es útil en la presente invención, y de-  
 be ser activado térmicamente a temperaturas de activación  
 relativamente altas para obtener resultados aceptables.

TABLA II

Ejemplo	Gramos de soporte	Temp. de ac- tivación del soporte, °C	Silano usado	Rendimiento de polímero pro- ducido, gramos
9	0,4	600	Ninguno	70
10	0,4	200	Ninguno	0
11	0,4	200	butil silano	0
12	0,8	200	butil silano	0

EJEMPLOS 13 a 14

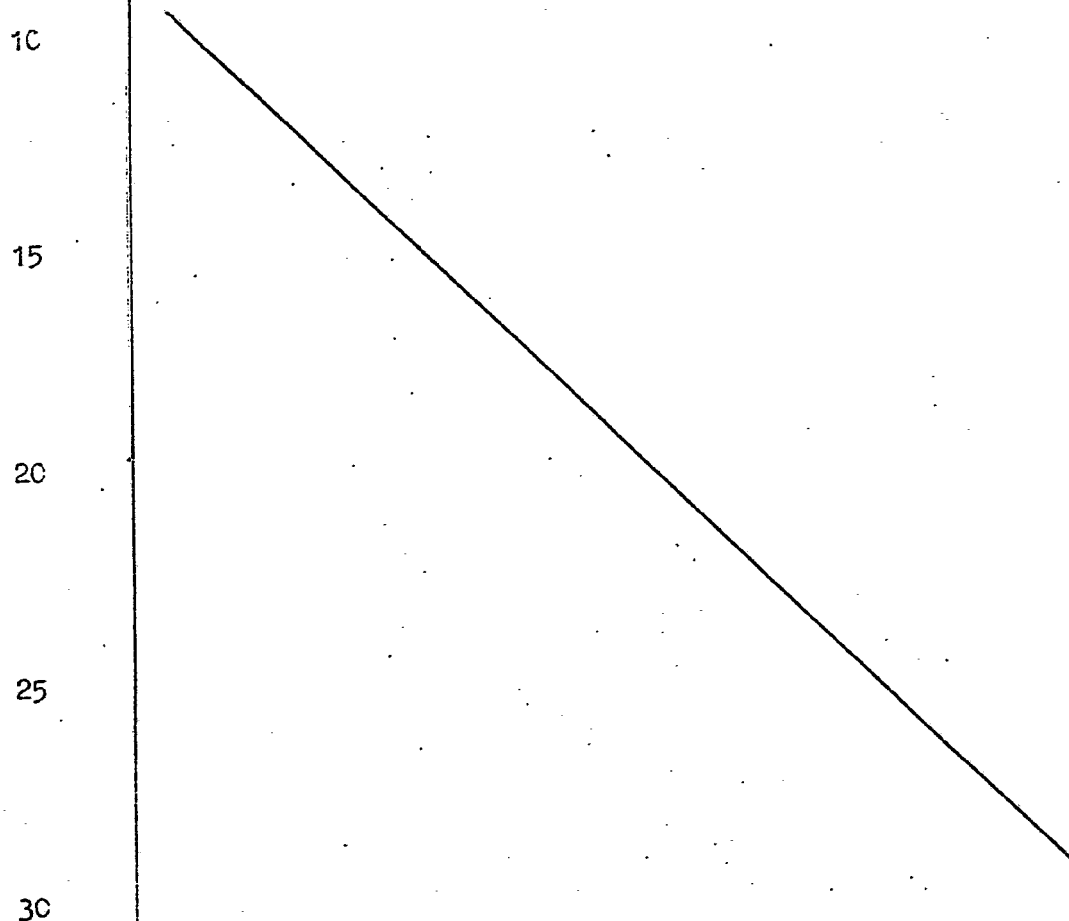
1 Un catalizador de polimerización de etileno de la presente invención se comparó con un catalizador preparado según se ha descrito en la Patente del Reino Unido 1.253.063.  
5 El catalizador de la técnica anterior se preparó depositando 4 por ciento en peso de cromoceno sobre un soporte de sílice que había sido activado térmicamente bajo nitrógeno a 750°C durante 8 horas. El soporte tenía un área superficial de 300 metros cuadrados por gramo y un tamaño medio de partícula de 200 Å. El compuesto de cromoceno se añadió al soporte como se ha descrito antes en el Párrafo B de los Ejemplos 1 a 8.  
10

15 Se preparó un catalizador de la presente invención como en los Ejemplos 1 a 8, usando el mismo soporte descrito anteriormente, butilsilano, trietilamina y cromoceno. Este soporte se preparó también con 4 por ciento en peso de cromoceno. El soporte se secó a 250°C durante 18 horas bajo nitrógeno.

20 Cada catalizador se usó entonces para homopolimerizar etileno en un reactor de lecho fluido del tipo descrito en la Patente del Reino Unido 1.253.063. Las reacciones fueron llevadas a cabo a 100°C bajo una presión de etileno de 21 kg/cm<sup>2</sup> y un rendimiento horario en gramos/centímetro cúbico de 4 a 5. Las reacciones fueron llevadas a cabo a lo largo de un periodo de aproximadamente 200 horas. Se usó hidrógeno como regulador del peso molecular. Los resultados medios que se obtuvieron, en términos de las propiedades de los polímeros que fueron producidos, se indican seguidamente en la Tabla III. Los polímeros fueron producidos a una  
25  
30 velocidad de aproximadamente 13,6 a 18,1 kg por hora. La

1 Tabla III indica también las características salientes de  
dos catalizadores.

5 Los resultados de ensayo descritos en la Tabla III  
indican que el catalizador de la presente invención prepara-  
do con el soporte que había sido tratado térmicamente a 250  
9C y tratado posteriormente con butilsilano, era esencial-  
mente equivalente en resultado al catalizador de la técnica  
anterior que había sido tratado térmicamente a 750°C.



30 25 20 15 10 5 1

TABLA III

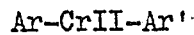
Ejemplo	Soporte		Productividad del catalizador (kg de polímero/kg de catalizador)	Proporción de H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Índice de fusión	RFF <sup>2</sup>	Propiedades del polímero		
	Temperatura de secado, °C	Proporción de C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SiH <sub>3</sub> /≡SiOH					Densidad <sup>3</sup>	% de sustancias que pueden extraerse <sup>4</sup>	diámetro medio de partícula (mm)
13	750	0	270.000	0,061	7,1	42	0,963	2,9	0,306
14	250	1,0	272.000	0,064	6,5	47	0,964	3,6	0,254

- 1 El Índice de Fusión se determina mediante ASTM D-1238, a 190°C, indicado como gramos por 10 minutos.
- 2 RFF es la relación de flujo en fusión, que es la proporción de índice de fusión/índice de flujo, donde el índice de flujo se mide a 10 veces el peso usado en el ensayo del índice de fusión.
- 3 La densidad se determina mediante ASTM D-1505 y donde la placa de ensayo se acondiciona durante una hora a 120°C para aproximarse a la cristalinidad de equilibrio.
- 4 El % de sustancias que pueden extraerse se determina por extracción en ciclohexano hirviendo durante  $\geq$  10 horas.

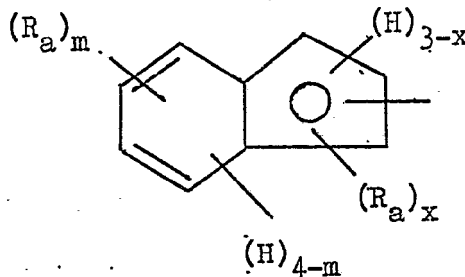
1            Además de los compuestos de cromoceno antes descri-  
 2            tos, otros compuestos de metal de transición que pueden ser  
 3            usados sobre los soportes de sílice de la presente invención,  
 4            como catalizadores, incluyen compuestos de anillo condensa-  
 5            do bis(indenil)- y bis(fluorenil)-cromo (II), descritos en  
 6            la Solicitud de Patente de Estados Unidos Serie nº 644.814 pre-  
 7            sentada el 29 de Diciembre de 1975.

8            La descripción de esta Solicitud de Patente se in-  
 9            corpora aquí por referencia. Estos compuestos de anillo con-  
 10            densado se usan en cantidades de aproximadamente 0,001 a 25%  
 11            o más, en peso, basado en el peso combinado del compuesto de  
 12            anillo condensado y el soporte de sílice. Estos compuestos  
 13            de anillo condensado pueden ser depositados sobre el sopor-  
 14            te de sílice de la presente invención del mismo modo que los  
 15            compuestos cromocénicos, como se ha descrito antes. Los com-  
 16            puestos de anillo condensado soportados pueden usarse como  
 17            catalizadores de polimerización de etileno.

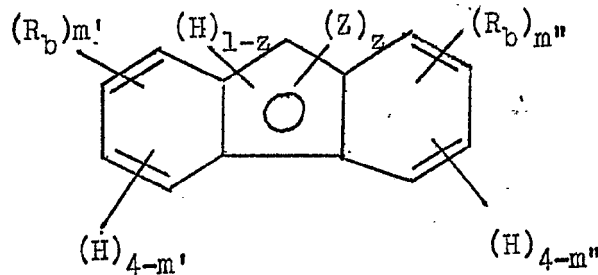
18            Estos compuestos orgánicos de cromo de anillo con-  
 19            densado tienen la estructura



20            en donde Ar y Ar' son iguales o diferentes y son radicales  
 21            indenilo de estructura



1 en donde los  $R_a$  son radicales hidrocarbonados iguales o diferentes de  $C_1$  a  $C_{10}$  inclusive, y  $m$  es un número entero de 0 a 4 inclusive y  $x$  es 0, 1, 2, ó 3, y radicales fluorenilo de estructura



15 en la que los  $R_b$  pueden ser radicales hidrocarbonados iguales o diferentes de  $C_1$  a  $C_{10}$  inclusive, y  $m'$  y  $m''$  pueden ser números enteros iguales o diferentes de 0 a 4, inclusive, y  $Z$  es  $H$  o  $R_b$ , y  $z$  es 0 ó 1. Los radicales hidrocarbonados  $R_b$  pueden ser saturados o insaturados, y pueden incluir radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos tales como radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, alilo, fenilo y naftilo.

20 Los compuestos de anillo condensado que pueden ser usados en los soportes de sílice según la presente invención pueden ser preparados como se describe en Advances in Organometallic Chemistry por J.M. Birmingham, F.G.A. Stone y R. West, Eds., Academic Press, Nueva York, 1964, páginas 377-  
25 380, cuya descripción se incorpora aquí por referencia.

30

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un procedimiento mejorado para preparar un catalizador soportado sobre sílice que comprende: secar el soporte de sílice a una temperatura de aproximadamente 100 a 300°C durante un período de tiempo suficiente para eliminar del mismo el agua adsorbida en la superficie, tratar el soporte tratado térmicamente de este modo con cantidades suficientes de compuesto hidrosilano para que reaccione el compuesto hidrosilano con los grupos OH existentes en dicho soporte, siendo dicho compuesto hidrosilano silano o un compuesto que tiene la estructura  $R_n - \text{Si} - H_{4-n}$  en donde R es un radical hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_{10}$  y n es un número entero de 1 a 3 inclusive, y tratar el soporte tratado con hidrosilano con cantidades suficientes de compuesto de metal de transición para depositar aproximadamente de 0,1 a 3% en peso de metal de transición sobre dicho soporte, basado en el peso total de la composición catalítica.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto de metal de transición comprende un compuesto de cromoceno.

3ª.- Un procedimiento mejorado para preparar un ca-

1 talizador soportado.

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

5 Esta Memoria consta de VEINTISIETE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29. MAR. 1977

P. A. **Alberfo de Elizaburu**  
Por Poder



10

15

20

25

30

VAL.-