



11 ABR. 1978
CONCEDIDA
PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO 457.310	(10) AI
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 29.3.77	

P.- 65.432

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 671.975	(32) FECHA 30.3.76	(33) PAIS EE.UU.
---	-----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B015	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION"

(71) SOLICITANTE (S)
UNION CARBIDE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)
Anthony David Hamer y Frederick John Karol

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

POOR
QUALITY

1 El invento se refiere a la polimerización catalítica de etileno solo, o con otras α -olefinas, con catalizadores de éster de cromato soportados en sílice.

5 Las patentes de EE.UU. 3.324.095; 3.324.101; 3.642.749; 3.704.287; 3.752.795; 3.847.957 y la patente canadiense 907.592 describen el empleo de compuestos de éster de cromato soportados como catalizadores para la polimerización del etileno, solo, o con otras α -olefinas. Estos compuestos de éster de cromato incluyen ésteres de cromato de sililo, ésteres de cromatos polialicíclicos terciarios impedidos estéricamente, y compuestos de ésteres de cromato que contienen fósforo, titanio y estaño, así como haluros de cromilo que pueden también llamarse oxihaluros de cromo. Estos compuestos de éster de cromato pueden emplearse sobre soportes de óxidos inorgánicos activados y los compuestos de éster de cromato soportados pueden, ser tratados opcionalmente con varios agentes reductores organometálicos. Estos agentes reductores incluyen los agentes reductores del tipo de alcóxido de dialcohol-aluminio que están descritos en la patente de EE.UU. 3.324.095 y en la patente canadiense 907.592. Como se ha descrito en la patente de EE.UU. 3.324.095, el alcóxido, que puede incluir un compuesto fenóxido, puede prepararse in situ, en una solución del sistema catalítico. Esto puede conseguirse por adición de un alcohol o fenol y un aluminio-alcoholo al éster de cromato de sililo soportado.

25 Los polímeros de etileno preparados con estos catalizadores de éster de cromato reducidos y soportados tienden a tener un peso molecular relativamente elevado. Uno de los medios que se emplea comunmente para me-

30

1 dir el peso molecular relativo de un material polímero es
un procedimiento del índice de fusión como se ha descrito
en el procedimiento ASTM D-1238 (medido a 190°C, y expre-
sado en gramos por 10 minutos). Los polímeros que tienen
5 un peso molecular relativamente elevado tienen un valor
de índice de fusión relativamente bajo. Así, los políme-
ros con valores de peso molecular muy elevado pueden te-
ner valores de índice de fusión de 0, es decir, un índice
de fusión sin flujo, hasta aproximadamente 0,1 (bajo una
10 carga de 3 kg/cm² en el pistón del dispositivo de ensayo
del índice de fusión) o valores del índice de fluidez de
aproximadamente 1 a 20 (bajo una carga de 30 kg/cm² en el
pistón del dispositivo de ensayo del índice de fusión).
Los intervalos del índice de fusión mayores del orden de
15 aproximadamente 0,5 a 1, con un valor de índice de fluidez
correspondiente de aproximadamente 50 a 100 pueden obte-
nerse con el catalizador convencional de éster de cromato
tratado con etóxido de dietil-aluminio aumentando la tem-
peratura de polimerización y/o la concentración de hidró-
20 geno, es decir, la relación de hidrógeno a monómero, en
el sistema de reacción a una carga dada de cromo sobre el
soporte del catalizador.

La necesidad de temperaturas de reacción
mayores conduce a algún tratamiento adicional y a procedi-
25 mientos con consumo de energía. Además, cuando la reacción
se lleva a cabo en un reactor de lecho fluido, como está
descrito en la patente canadiense 971.700 y en las paten-
tes de EE.UU. 3.790.036; 3.790.550 y 3.876.602, el empleo
de temperaturas de reacción mayores puede conducir a la fu-
30 sión del polímero resultante en trozos que no pueden flui-

1 dizarse y que no pueden separarse fácilmente del reactor.
Además, la necesidad de concentraciones de hidrógeno mayo-
res con el fin de alcanzar estos valores de índice de fu-
sión mayores a un nivel dado de presión del reactor total
5 tiene desventaja(s) porque disminuye la productividad del
catalizador y conduce a polímeros de tamaño de partículas
relativamente pequeño que tienen deficientes propiedades
de fluidización en un procedimiento en un reactor de le-
cho fluido.

10 El empleo de los agentes reductores del ti-
po fenóxido de dietil-aluminio o fenóxido de pentaetil-
-dialuminio $\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{Al}_2(\text{OC}_6\text{H}_5) \right]$ con el catalizador de
cromato de sililo tiende también a producir un polímero de
etileno que tiene un intervalo de índice de fusión de apro-
15 ximadamente 0,5 a 10. Sin embargo, estos productos tienen
un contenido de sustancia extraíbles con ciclohexano muy
elevado que les hace inaceptables para empleo en diversas
aplicaciones.

20 Aunque los polímeros de etileno preparados
con un catalizador de cromato de sililo que ha sido redu-
cido con un agente reductor del tipo etóxido de dietil-alu-
minio tienen un contenido de sustancias extraíbles con ci-
clohexano relativamente bajo, sus intervalos de pesos mo-
leculares relativamente elevado tienden a evitar su empleo
25 en varios tipos de aplicaciones de moldeo que requieren el
empleo de polímeros que tienen valores de índice de fusión
mayores del orden de aproximadamente 0,2 a 1,0.

30 Una desventaja adicional de emplear los éste-
res de cromato de sililo soportados, hasta la fecha, es el
hecho de que se requiere un tiempo relativamente largo pa-

1 ra conseguir la deposición del éster de cromato sobre el soporte.

5 La patente británica 1.109.944 indica que los compuestos del tipo fenol pueden añadirse a los catalizadores de tipo Ziegler para proporcionar catalizadores de polimerización de etileno que son los más activos como catalizadores y producir mejores rendimientos de polímero que los sistemas catalizadores preparados sin el aditivo.

10 Sin embargo antes del presente invento no había sido posible proporcionar un catalizador basado en éster de cromato que pudiera prepararse de una forma relativamente rápida y que proporcionara fácilmente polímeros de etileno que tengan valores del índice de fusión relativamente altos y contenidos de sustancias extraíbles con
15 ciclohexano relativamente bajos sin necesidad de concentraciones elevadas de hidrógeno como agente de transferencia de cadena, y/o el empleo de temperaturas de reacción elevadas durante la reacción de polimerización.

20 Ahora se ha encontrado que los catalizadores de éster de cromato soportados sobre sílice pueden prepararse rápidamente con el fin de producir polímeros de etileno que tienen valores de índice de fusión relativamente elevados y contenidos de sustancias extraíbles con ciclohexano relativamente bajos sin necesidad de una temperatura de polimerización elevada y/o una elevada relación
25 de hidrógeno a monómero durante la reacción de polimerización si el catalizador se prepara con un modificador de compuesto de fenol en una forma específica, como se describe más adelante.

30 Un objeto del presente invento es proporci-

1 nar catalizadores de éster de cromato soportados sobre sílice mejorados con el fin de proporcionar catalizadores de polimerización de etileno que proporcionarán polímeros de etileno que tengan un valor del índice de fusión relativamente elevado y un contenido de sustancias extraíbles con ciclohexano relativamente bajo sin necesidad de emplear grandes cantidades de hidrógeno como agente de transferencia de cadena y/o temperaturas de reacción elevadas, durante la reacción de polimerización.

5
10 Un objeto adicional del presente invento es proporcionar medios para obtener polímeros de etileno preparados con catalizadores de éster de cromato que tienen propiedades de estabilidad a la oxidación mejoradas.

15 Un objeto adicional del presente invento es proporcionar un procedimiento mejorado para producir polímeros de etileno que tengan un valor del índice de fusión relativamente elevado, un contenido de sustancias extraíbles con ciclohexano relativamente bajo y que sean también relativamente estables a la oxidación.

20 Los compuestos de fenol seleccionados se emplean para modificar los catalizadores de polimerización de etileno a base de éster de cromatos soportado sobre sílice con el fin de proporcionar rápidamente un catalizador de éster de cromato soportado que puede emplearse para
25 proporcionar polímeros de etileno que tengan valores de índice de fusión relativamente elevados, contenidos de sustancias extraíbles con ciclohexano relativamente bajos, y que sean relativamente estables a la oxidación, sin necesidad de temperaturas de reacción elevadas y/o una relación hidrógeno/monómero elevada, durante la reacción de po
30

limerización.

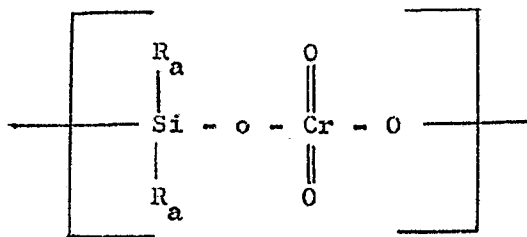
Los compuestos de éster de cromato que pueden emplearse como catalizadores en el presente invento tienen, en su estructura, uno o más grupos de la fórmula CrO_2Y_2 en la que las Y son iguales o diferentes y son halógeno (Cl, Br, I ó F), radicales - O - R, O-Ti(OR)_3 , -O-P(OR)_2 o O-M(R)_3 , en los que R es hidrocarbilo de C_1 a aproximadamente C_{20} y M es Si o Sn.

Estos ésteres de cromato (CrVI) incluyen haluros de cromilo tales como cloruro de cromilo, compuestos de éster de cromato de sililo, ésteres de cromatos polialicíclicos diterciarios y varios ésteres de cromatos que contienen fósforo, titanio, estaño y germanio como se describe más adelante.

Los haluros de cromilo pueden llamarse también oxihaluros de cromo.

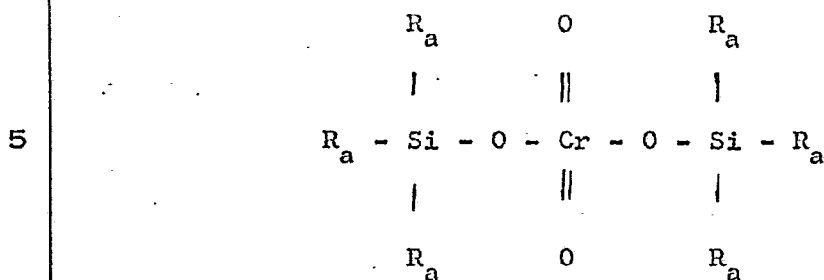
El cloruro de cromilo tiene la fórmula CrO_2Cl_2 .

Los compuestos de cromato de sililo empleados en la presente memoria se caracterizan por tener uno o más grupos de la fórmula:



en la que R_a puede ser cualquier grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 14 átomos de carbono. Entre los compuestos preferidos que contienen dicho grupo están

1 los cromatos de bistrihidrocarbilsililo de la fórmula



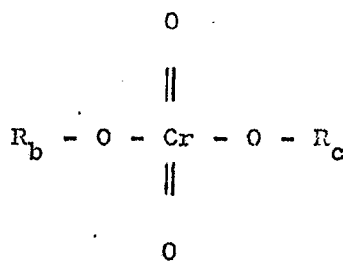
10 en la que R_a es cualquier grupo hidrocarbilo que contenga de 1 a aproximadamente 14 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Ilustrativo de ellos son metilo, etilo, propilo, iso-propilo, iso-butilo, n-pentilo, isopentilo, hexilo, 2-metil-pentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, 15 decilo, dodecilo, tricedilo, tetradecilo, bencilo, fenetilo, p-metilbencilo, fenilo, tolilo, xililo, naftilo, etilfenilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo y similares. Ejemplos de los compuestos de cromato de sililo preferidos son compuestos tales como:

- 20 Cromato de bis-trimetilsililo
 Cromato de bis-trietilsililo
 Cromato de bis-tributilsililo
 Cromato de bis-triisopentilsililo
 Cromato de bis-tri-2-etilhexilsililo
 25 Cromato de bis-tridecilsililo
 Cromato de bis-tri(tetradecil)sililo
 Cromato de bis-tribencilsililo
 Cromato de bis-trifenetilsililo
 Cromato de bis-trifenilsililo
 30 Cromato de bis-tritolilsililo

- 1 Cromato de bis-trixililsililo
 Cromato de bis-trinaftilsililo
 Cromato de bis-trietilfenilsililo
 Cromato de bis-trimetilnaftilsililo
- 5 Cromato de polidifenilsililo
 Cromato de polidietilsililo
 y similares.

Aunque pueden emplearse tanto los cromatos de arilsililo como los de alcoholo-sustituido-sililo, ha de observarse que los cromatos de aril-sililo son más estables. Los cromatos de alcohol-sililo, debido a su inestabilidad y en algunos casos debido a que pueden explotar espontáneamente, deben manejarse con extremo cuidado y preferiblemente en solución o en una atmósfera inerte, o en ambas.

Los ésteres de cromato polialicíclicos diciterciarios empleados en la practica de este invento son, generalmente, ésteres de alcoholes polialicíclicos terciarios con puentes y que tiene la fórmula general:

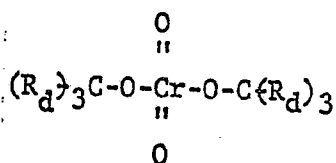


25 en la que R_b y R_c son grupos polialicíclicos impedidos estéricamente similares o diferentes que contienen dos o más anillos saturados que están impedidos estéricamente por la presencia de estructuras de anillo con puentes. La preparación de estos ésteres de cromatos polialicíclicos diciterciarios está descrita en las patentes de EE.UU. 3.642.749 y

30

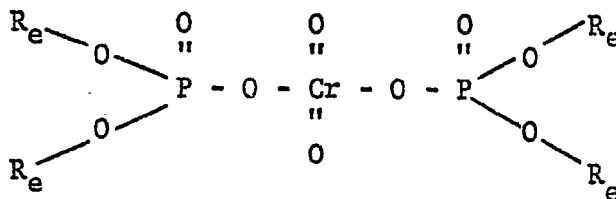
3.704.287, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como anterioridad.

Otros ésteres de hidrocarbilos incluirían los de la fórmula



en la que R_d es un grupo hidrocarbonado que contiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. El grupo R_d puede ser alcoholilo, arilo o arilalcoholilo tal como fenilo y butilo. La preparación de estos ésteres está descrita en la patente de EE.UU. 3.493.554, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia.

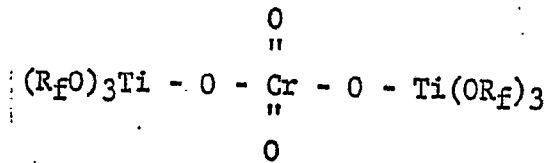
Otros ésteres de cromato que pueden emplearse en el presente invento incluyen varios ésteres de cromato que contienen fósforo, titanio, estaño y germanio. Los compuestos de éster de cromato que contienen fósforo que pueden emplearse en el presente invento se caracterizan por la fórmula:



en la que las R_e pueden ser iguales o diferentes y son radicales de hidrocarbonados de C_1 a aproximadamente C_{10} . Entre tales compuestos de ésteres de cromato que contienen fósforo los preferidos son aquellos en los que R_e es un radical arilo tal como toliilo y fenilo. La preparación de estos ésteres de cromato que contienen fósforo como ca-

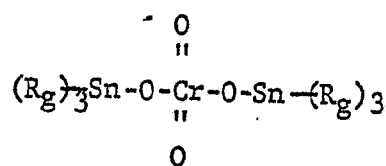
1 talizadores de polimerización de olefinas está descrita
 en la patente de EE.UU. 3.474.080, cuya descripción se
 incorpora en la presente memoria como anterioridad.

5 Los compuestos de éster de cromato que con-
 tienen titanio que pueden emplearse en la presente memoria
 se caracterizan por la fórmula:



10 en la que R_f es un radical hidrocarbonado que tiene 1 a
 aproximadamente 14 átomos de carbono, e incluye radicales
 alcohilo, alcarilo, arilo y cicloalcohilo. Ejemplos de ta
 les compuestos, y su preparación, están descritos en las
 patentes de EE.UU. 3.752.795 y 3.847.957, las descripcio-
 15 nes de las cuales están incorporadas en la presente memo-
 ria como anterioridad.

Los compuestos de éster de cromato que con-
 20 tienen estaño que pueden emplearse en la presente memoria
 están caracterizados por la fórmula



25 en la que las R_g son grupos hidrocarbilo de C_1 a C_{14} igua
 les o diferentes, y que son los mismos que para los grupos
 R_g de los ésteres de cromato de sililo antes descritos.
 Ejemplos de tales compuestos que contienen estaño, y su
 preparación están descritos en las patentes de EE.UU
 3.876.554 y 3.884.832, las descripciones de los cuales se
 incorporan en la presente memoria como anterioridad.

30 Los ésteres de cromato pueden emplearse indi

vidualmente o en combinación unos con otros.

Las especies de catalizadores, como se ha citado anteriormente, comprenden un éster de cromato depositado sobre un soporte que contiene sílice. Aproximadamente 0,001 al 10% o más en peso del compuesto de éster de cromato se emplea en el soporte basado en el peso combinado del compuesto de éster de cromato y el soporte. El soporte se carga tanto como sean posible en el éster de cromato. La cantidad del compuesto de éster de cromato que puede emplearse sobre el soporte varía dependiendo del soporte particular que ha de usarse y la temperatura de activación de dicho soporte.

Los materiales que han de emplearse como soporte para los ésteres de cromato de acuerdo con el presente invento son materiales que contienen sílice que tienen una superficie específica elevada, es decir, una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 metros cuadrados por gramo. El material soporte es sílice, solo, o con pequeñas cantidades en peso ($\leq 50\%$) de otros materiales soportes inertes tales como alúmina, óxido de titanio y óxido de zirconio.

Debido a que los ésteres de cromato son sensibles a la humedad, el soporte de catalizador debe estar completamente seco antes de ponerse en contacto con el compuesto de éster de cromato. Esto se hace normalmente calentando simplemente o secando previamente el soporte de catalizador con un gas inerte antes de su empleo. Se ha encontrado que la temperatura de secado tiene un efecto apreciable sobre la productividad relativa del sistema catalizador y sobre la distribución de peso molecular y el

1 índice de fusión del polímero producido.

El secado o activación del soporte puede conseguirse a casi cualquier temperatura hasta aproximadamente su temperatura de sinterización durante un período de tiempo que es al menos suficiente para eliminar el agua adsorbida del soporte mientras que se evita al mismo tiempo un calentamiento tal que separará todo el agua unida químicamente del soporte. El paso de una corriente de gas inerte seco a través del soporte durante el secado ayuda al desplazamiento del agua del soporte. Las temperaturas de secado desde aproximadamente 200°C a 1000°C durante un corto período de aproximadamente 6 horas o así deben ser suficientes si se emplea un gas inerte bien seco, y no se permite que la temperatura llegue a ser tan elevada como para eliminar completamente los grupos hidroxilo químicamente unidos sobre la superficie del soporte.

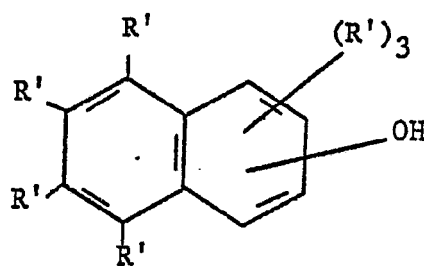
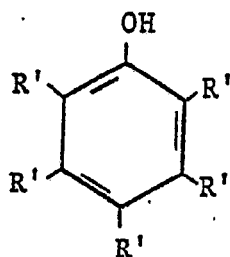
Cualquier calidad de soporte que contiene sílice puede emplearse pero se prefiere sílice de densidad intermedia (MSID) que tiene una superficie específica de aproximadamente 300 m² por gramo y un diámetro de poros de aproximadamente 200 Å, y un tamaño de partícula medio de aproximadamente 70 micras y sílice de densidad intermedia (ID) que tiene una superficie específica de aproximadamente 300 m² por gramo, un diámetro de poros de aproximadamente 160 Å y un tamaño de partícula medio de aproximadamente 100 micras. Otras calidades que tienen una superficie específica de aproximadamente 600 m² por gramo, un diámetro de poros de 50/70 Å y un tamaño de partícula medio de aproximadamente 60 micras son también bastante satisfactorios.

30 Las variaciones en el control del índice de fusión y en la

1 productividad del polímero pueden esperarse entre calida-
des diferentes de soportes.

5 El éster de cromato puede añadirse al so-
porte mediante una técnica de suspensión en la que el so-
5 porte seco y propiamente seleccionado se añade en condi-
ciones que excluyen la presencia de aire y de humedad a
una solución que contiene el éster de cromato y el disol-
vente para formar una suspensión. La suspensión puede agi-
tarse durante un período de hasta aproximadamente 4 horas
10 para obtener una buena absorción del éster de cromato en
el soporte. El éster de cromato soportado puede tratarse
luego secuencialmente, con el compuesto de fenol y el agen-
te reductor, en el sistema de suspensión, como se descri-
be más adelante. El disolvente se drena luego de la sus-
15 pensión y el catalizador se emplea tal cual, como se des-
cribe más adelante, o el disolvente retenido puede evapo-
rarse en condiciones que excluyen el oxígeno y la humedad
proporcionando un éster de cromato soportado en polvo se-
co. Cuando se desca un catalizador en polvo seco, como para
20 sistemas de reacción de lecho fluido, el secado del cata-
lizador soportado debe realizarse a una temperatura de
 $\leq 60^{\circ}\text{C}$. El empleo de temperaturas de secado mayores tien-
de a tener un efecto adverso (una disminución) en el índi-
ce de fusión de la resina preparada con el catalizador.

25 Los compuestos fenólicos empleados para tra-
tar o modificar las composiciones catalizadoras del presen-
te invento contienen un grupo hidroxilo fenólico e inclu-
yen los que tienen una de las estructuras:

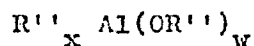


en las que las R son iguales o diferentes y son H, hidrocarburo de C₁ a C₁₄, halógeno, y otros radicales inertes. Los radicales inertes son los que no interfieren con la actividad catalítica del catalizador.

Por lo tanto estos compuestos fenólicos, incluirán fenol que es el más eficaz de tales compuestos encontrados hasta la fecha para los fines del presente invento. Otros compuestos eficaces incluyen p-bromofenol, p-cresol, p-butilo terciario-fenol y β -naftol.

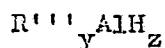
Los agentes reductores organometálicos que pueden emplearse para tratar los catalizadores de éster de cromato soportados del presente invento incluyen cualquier agente reductor fuerte, es decir, un compuesto que reaccionará fuertemente con agua en condiciones ambientes proporcionando hidrógeno, o un hidrocarburo. También estarán desprovistos de átomos de halógeno. Estos agentes reductores deben también ser capaces de actuar como agentes de alcoholación. Una lista de dichos agentes reductores fuertes está descrita en la patente de EE.UU. 3.879.368 cuya descripción se incorpora en la presente memoria como anterioridad. Estos agentes reductores fuertes incluirían por tanto los compuestos de alcóxido de aluminio que tie-

1 nen la estructura.



5 en la que x y w son cada uno números enteros de 1 a 2, in-
clusivos, y juntos en total 3, y R'' es un grupo hidrocar-
bilo que contiene de 1 a aproximadamente 14 átomos de car-
bono tales como alcoholo, aralcoholo, arilo, alcarilo, hi-
drocarburos alicíclicos, bicíclicos y similares. Ejemplos
10 de tales grupos son metilo, etilo, propilo, iso-propilo,
n-butilo, iso-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, t-pentilo,
hexilo, ciclohexilo, 2-metilpentilo, heptilo, octilo, 2-
-etilhexilo, ciclohexilmetilo, nonilo, decilo, undecilo,
dodecilo, tridecilo, tetradecilo, bencilo, pinilo, pinil
15 metilo, fenetilo, p-metilbencilo, fenilo, tolilo, xililo,
naftilo, etilfenilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo, norbor-
nilo, norbornil-metilo o cualesquiera grupos hidrocarbilo
similares. Los monoalcóxidos de aluminio son los agentes
reductores preferidos de este grupo de compuestos. Los
20 grupos R'' pueden ser iguales o diferentes en estos com-
puestos.

Otros agentes reductores fuertes que pue-
den emplearse en el presente invento incluirían compuestos
de aluminio-alcoholo de la fórmula



25 en la que R''' es un grupo alcoholo como se ha definido
antes, y es un número entero de 1 a 3 inclusive y z es un
30 número entero de 0 a 2 inclusive, con la condición de que

1 la suma de x y z es 3. Cuando estos compuestos contienen más de un grupo R'' , dichos grupos pueden ser iguales o diferentes.

5 El catalizador compuesto se prepara a partir de, por 100 partes en peso de soporte, aproximadamente 0,01 a 20% en peso del agente reductor, aproximadamente 0,001 a 5% en peso de compuesto fenólico y aproximadamente 0,001 a 10% en peso del éster de cromato. Aproximadamente 1 a 16 moles del agente reductor se emplean por mol del éster de cromato. El agente reductor se emplea en cantidades tales que proporcionen átomos de cromo en el catalizador compuesto en un estado de valencia media de menos de 6.

15 Aproximadamente 0,1 a 2,0 moles del compuesto fenólico se emplean por mol del éster de cromato. El compuesto fenólico y el agente reductor se emplean para tratar éster de cromato soportado que se pone en contacto con el éster soportado.

20 El éster de cromato debe añadirse al soporte y tratarse con el compuesto fenólico antes de que el agente reductor se ponga en contacto con el éster de cromato.

25 El compuesto fenólico puede emplearse después que el éster de cromato se deposita sobre el soporte o simultáneamente con la deposición del éster de cromato sobre el soporte. Cuando el compuesto fenólico se añade a la solución del éster de cromato con el que el éster de cromato ha de depositarse sobre el soporte, el compuesto fenólico cataliza la adsorción del éster de cromato en el soporte y acelera significativamente el procedimiento de deposición. Empleando el compuesto fenólico de este modo

30

1 el éster de cromato puede depositarse en el soporte en
menos de aproximadamente 30 minutos, y puede hacerse en
aproximadamente 5 a 20 minutos. En efecto, se ha encontra
do que si el procedimiento de deposición del éster de cro
5 mato sobre el soporte se deja que transcurra en presencia
del compuesto fenólico durante más de aproximadamente 30
minutos la capacidad del sistema catalizador resultante
para producir polímeros de índice de fusión relativamente
elevado en rendimientos relativamente grandes está muy
10 disminuida.

El compuesto fenólico debe emplearse en con-
diciones anhidras, es decir, con ausencia sustancial de
agua u otros compuestos que contengan grupos hidroxilos
que son lo bastante reactivos como para competir con los
15 grupos hidroxilos del compuesto fenólico. A este respecto
se cree, que en el procedimiento para tratar los ésteres
de cromato soportados con el compuesto fenólico, el com-
puesto fenólico reacciona con el átomo de cromo del éster
soportado formando una unión fenoxi con el átomo de cromo.

20 La mayor parte de los ésteres de cromato so-
portados del presente invento tienen un color amarillo a
naranja. En la adición del compuesto fenólico a los mismos
el color cambia generalmente a pardo o verde oliva.

25 Cuando el éster de cromato se trata con el
compuesto fenólico, se hace preferiblemente en un disolven
te en el que el compuesto fenólico y el agente reductor son
ambos solubles, y en el que el éster de cromato está en
suspensión, como se ha descrito antes.

30 El compuesto fenólico se emplea para tratar
el éster de cromato a una temperatura de aproximadamente

1 -10 a \pm 60°C y preferiblemente \pm 20 a \pm 40°C.

5 La reducción de los compuestos de éster de cromato tratados con fenol y soportados, con el agente reductor organometálico se realiza a temperaturas de aproximadamente - 10 a \pm 100°C y preferiblemente de aproximadamente \pm 20 a \pm 50°C.

10 La reacción de reducción se lleva a cabo preferiblemente en solución en un disolvente orgánico en el que es soluble el agente reductor. La reacción de reducción ocurre rápidamente, dependiendo de la cantidad del catalizador que se reduce y de la temperatura que se emplea en la reacción.

15 Los disolventes adecuados que pueden emplearse en la reacción de reducción incluyen isopentano, n-hexano, n-heptano y tolueno.

20 Debe tenerse cuidado en evitar que el catalizador compuesto tenga humedad o esté en contacto con el aire después de ser preparado. Los reaccionantes empleados para preparar el catalizador compuesto deben estar también libres de humedad, aire u otros venenos del catalizador.

25 Se emplea aproximadamente 0,001 a 0,01% en peso del catalizador compuesto por mol de monómero que se polimeriza. La cantidad de catalizador que se emplea puede variar dependiendo del tipo de procedimiento de polimerización que se emplea.

30 Los monómeros que pueden ser copolimerizados con el etileno de acuerdo con el presente invento puede ser una o más alfa-olefinas que contienen 3 a aproximadamente 12, inclusive, átomos de carbono. Los monómeros pueden ser mono-olefinas o di-olefinas.

1 Las mono-olefinas incluirán propileno, bute
no-1, penteno-1, 3-metilbuteno-1, hexeno-1, 4-metilpente
no-1, 3-etilbuteno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, 4,4-
-dimetil-penteno-1, 4,4-dietilhexeno-1, 3,4-dimetilhexeno-
5 -1, 4-butil-1-octeno, 5-etil-1-deceno, 3,3-dimetil-buteno-
-1 y similares. Entre las diolefinas que pueden emplearse
están butadieno, 1,5-hexadieno, dicitlopentadieno, etili-
deno, norborneno y similares.

10 Los polímeros sólidos que se preparan de
acuerdo con las enseñanzas del presente invento incluyen
homopolímeros o copolímero de etileno que tienen densida-
des de aproximadamente 0,910 a 0,967, inclusive, e índi-
ces de fusión de aproximadamente 0,01 a 10 gramos por 10
minutos. Cuando los polímeros tienen una densidad de
15 $\geq 0,950$ tendrán un contenido de sustancias extraíbles
con ciclohexano de aproximadamente 0,5 a 6,0% en peso. Los
polímeros son también más estables a la oxidación que los
polímeros preparados sin el empleo del compuesto fenólico
para modificar el catalizador o juzgar por la absorción
20 de oxígeno a temperaturas de $\leq 110^{\circ}\text{C}$.

25 Los copolímeros contienen una cantidad prin-
cipal, es decir, al menos 90 en peso de etileno, y una can-
tidad menor, es decir, hasta 10% en peso de uno o más de
las mono y/o diolefinas que pueden interpolimerizarse con
él.

30 Después que han sido formados los cataliza-
dores compuestos, la reacción de polimerización se lleva
a cabo poniendo en contacto la carga monómera, y sustan-
cialmente en ausencia de venenos de catalizadores con una
cantidad catalítica del catalizador a una temperatura y a

1 una presión suficiente para iniciar la reacción de polimerización. Si se desea, puede emplearse un disolvente orgánico inerte como diluyente y facilitar la manipulación de los materiales.

5 La reacción de polimerización se lleva a cabo a temperaturas desde aproximadamente 30°C o menor hasta aproximadamente 200°C o mayor, dependiendo en gran modo de la presión de trabajo, la presión de la carga monómera completa, el catalizador compuesto particular que se emplea y su concentración. Preferiblemente, la temperatura es desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 100°C en la técnica de suspensión convencional o "formación de partículas" y desde 100°C hasta 200°C en "formación de solución".

15 La presión puede ser cualquier presión suficiente para iniciar la polimerización del monómero al polímero deseado y puede llevarse a cabo a presión inferior a la atmosférica, empleando un gas inerte como diluyente, a presión superior a la atmosférica de hasta aproximadamente 70000 kg/cm² manométricos, o mayor, pero la presión preferida es desde la atmosférica hasta aproximadamente 70 kg/cm² manométricos. Como regla general, se prefiere una presión de 1,4 a 56 kg/cm² manométricos.

25 Cuando se emplea un medio disolvente orgánico inerte en el procedimiento de polimerización de este invento debe ser uno que sea inerte a todos los otros componentes y productos del sistema de reacción y sea estable en las condiciones de reacción que se emplean. No es necesario, sin embargo, que el medio disolvente orgánico inerte sirva también como disolvente para el po-

30

1 límero producido. Los disolventes orgánicos inertes que
pueden emplearse incluyen hidrocarburos alifáticos satu-
rados, tales como hexano; heptano, pentano, iso-octano,
5 queroseno purificado y similares, hidrocarburos cicloali-
fáticos saturados, tales como ciclohexano, ciclopentano,
dimetilciclopentano y metilciclohexano y similares, hidro-
carburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno,
y similares e hidrocarburos clorados, tales como cloroben-
ceno, tetracloroetileno, orto-di-clorobenceno y similares.
10 Los medios disolventes particularmente preferidos son ci-
clohexano, pentano, hexano y heptano.

15 Cuando el disolvente sirve como medio de
reacción principal, es naturalmente deseable mantener el
medio disolvente sustancialmente anhidro y libre de cual-
quier veneno de catalizador posible tal como humedad y
oxígeno, redestilando o purificando de otra forma el di-
solvente antes de emplearlo en este procedimiento. El tra-
tamiento con un material absorbente tal como sílices, alú-
minas, tamices moleculares y materiales similares de ele-
20 vada superficie específica son beneficiosos para eliminar
cantidades trazas de contaminantes que pueden reducir la
velocidad de polimerización o envenenar el catalizador du-
rante la reacción de polimerización.

25 Pueden emplearse procedimientos convencio-
nales para recuperar el polímero de cualesquiera medios
disolventes en los que pueden producirse.

Llevando a cabo la reacción de polimeriza-
ción en presencia de hidrógeno, que funciona como agente
de transferencia de cadena, el peso molecular del políme-
30 ro puede ser además controlado.

1 Puede emplearse hidrógeno en la reacción de polimerización en cantidades que varían entre aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de monómero olefínico.

5 La polimerización de los alfa-olefinas tales como etileno con los catalizadores de este invento puede también realizarse en un procedimiento de lecho fluido tal como el descrito en las patentes del Reino Unido 1.248.952 y 1.248.953, las descripciones de las cuales están incorporadas en la presente memoria como anterioridad.

10 Los Ejemplos siguientes están diseñados para ilustrar simplemente el presente invento y no intentan una limitación de su alcance.

15 Las propiedades de los polímeros producidos en los Ejemplos se determinaron por los métodos de ensayo siguientes:

Densidad	ASTM D-1505 - La placa es acondicionada durante una hora a 120°C para aproximar la cristalinidad del equilibrio.
Indice de fusión (IF)	ASTM D-1238 - Medido a 190°C descrito como gramos por 10 minutos.
Indice de fluidez (HLMI)	ASTM D-1238 - Medido a 10 veces el peso empleado en el en-

1

sayo de índice de fusión anterior.

Sustancias extraíbles con ciclohexano

Extracción en ciclohexano no hirviendo durante

5

\geq 10 horas.

Rendimiento del polímero

Medido como gramos de polímero por hora de tiempo de polimerización por gramo de catalizador compuesto empleado ($gh^{-1}g^{-1}$)

10

EJEMPLOS 1 a 17

A. Preparación del catalizador

15

Se prepararon una serie de 17 catalizadores con y sin varios compuestos fenólicos para demostrar la utilidad de dichos compuestos de acuerdo con las enseñanzas del presente invento. Con fines comparativos, el catalizador del Ejemplo 1 se preparó sin ningún compuesto fenólico, y los catalizadores de los Ejemplos 16 y 17 se prepararon con p-hidroquinona en lugar de un compuesto fenólico del presente invento.

20

El soporte empleado para cada catalizador fué sílice de calidad intermedia que tenía una superficie específica de 300 m^2 por gramo y un diámetro medio de poros de 200 \AA . El soporte había sido activado previamente calentándolo bajo nitrógeno durante \geq 18 horas a 600°C .

25

El compuesto del éster de cromato empleado para cada catalizador era cromato de bis(trifenil-sililo).

30

El éster de cromato (20 mg o 32×10^{-3} milimoles) se depositó en $1,0$ gramos del soporte en $30\text{-}35\text{ ml}$.

1 de n-hexano a la temperatura ambiente. Cuando se empleó
el compuesto fenólico del presente invento, o la p-hidro
quinona se añadió una hora después que el éster de cromato,
se depositó sobre el soporte y se dejó reaccionar du-
5 rante aproximadamente 10 minutos. Después de este período
de 10 minutos se añadió el agente reductor.

Después que el compuesto fenólico reaccionó
con el éster de cromato soportado el catalizador soportado
se volvió de color pardo oscuro, a partir de su color ama-
10 rillo-naranja original.

A cada uno de los sistemas catalizadores en
suspensión resultante se añadió luego $168 \pm 3 \times 10^{-3}$ mili-
moles de etóxido de dietil-aluminio, como agente reductor,
a una temperatura de aproximadamente 25°C. La reacción de
15 reducción se dejó transcurrir durante al menos 10 minutos.

Los sistemas catalizadores en suspensión re-
sultantes se añadieron a continuación, tal cual a las
reacciones de polimerización sin intentar separar el cata-
lizador compuesto del disolvente.

20 Las cantidades y tipos de los compuestos fe-
nólicos, y las cantidades de agente reductor, empleadas en
preparar cada uno de los sistemas catalizadores de los
Ejemplos 1 a 17 se recogen a continuación en la Tabla I.

B. Reacciones de polimerización

25 Cada uno de los 17 sistemas catalizadores
preparados como se han descrito antes se emplearon para
homopolimerizar etileno a 30°C en 500 ml de n-hexano como
disolvente a una presión de 0,1 kg/cm² de H₂ y una presión
de etileno de 13 kg/cm². Cada reacción se llevó a cabo du-
30 rante 40-100 minutos. Los rendimientos y propiedades de los

1 polímeros resultantes se recogen también a continuación
en la Tabla I. Una revisión de dichos datos indica que
cuando se emplean los compuestos fenólicos del presente
5 invento, como en los Ejemplos 2-15, los valores del índice
de fusión y el índice de fluidez de las resinas resultantes
se aumentan significativamente sin originar un cambio
significativo en los contenidos de sustancias extraí-
bles con ciclohexano de dichas resinas. En algunos casos,
notablemente con el empleo de fenol, hay también un aumento
10 significativo en el rendimiento de la resina.

15

20

25

30

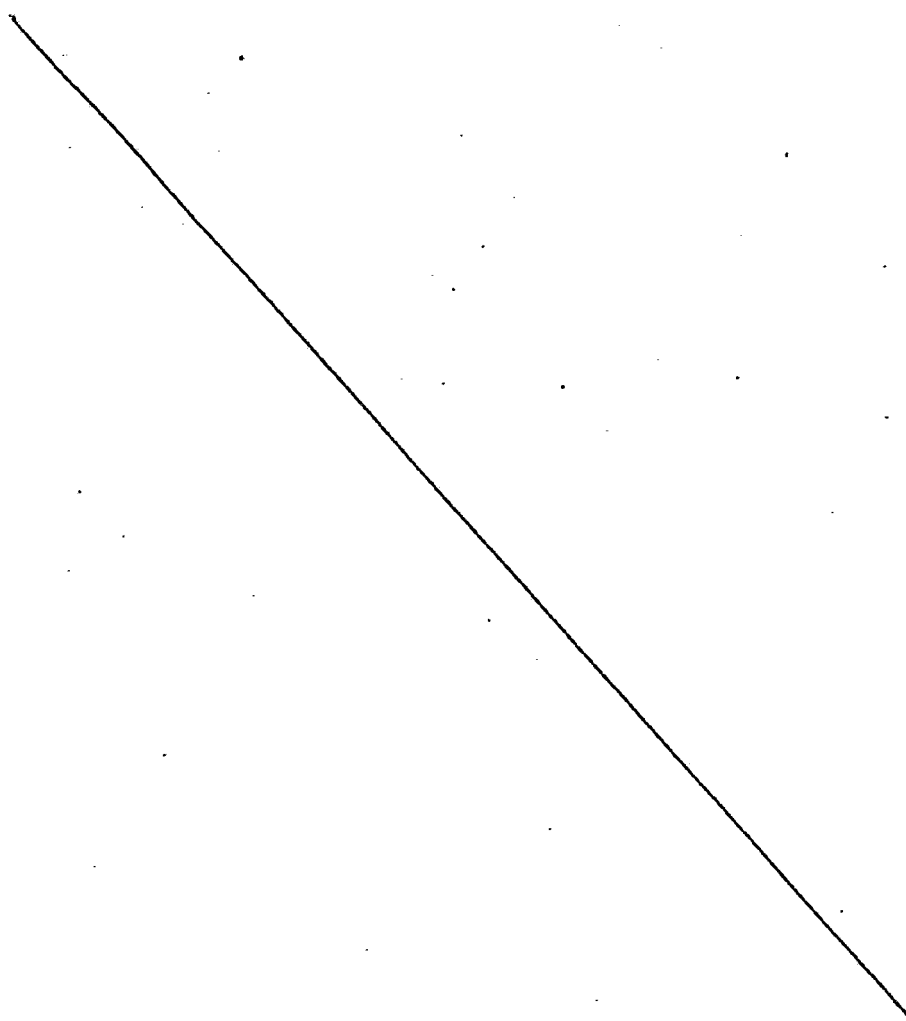


TABLA I

Exp. No	Rendimiento de polímero g-1	Índice de fusión gr/10 min.	Índice de fluidez gr/10 min.	Relación de fluidez en fusión	Núm. de extracciones con ciclohexano	Agente reductor	Componentes de catalizador (µmoles x 10 ⁵)	Íster de cromato de sililo
1	250	0,43	28,9	68	4,0	168	0	32
2	305	0,71	45,6	64	3,9	168	18,4	32
3	247	0,65	42,4	65	4,1	170	p-bromofenol	32
4	331	0,56	35,8	64	4,0	168	17	32
5	230	0,75	40,5	62	2,9	168	25	32
6	264	1,00	56,7	57	5,0	168	32	32
7	215	0,57	35,4	62	4,2	168	p-cresol	32
8	87	0,56	28,4	51	4,3	168	25	32
9	200	0,59	36,0	62	4,8	168	39	32
10	220	0,61	37,0	61	4,4	168	p-Du + fenol	32
11	255	0,65	40,9	65	4,2	168	34	32
12	155	0,53	30,4	65	4,1	168	42	32
13	195	0,52	36,2	70	4,1	168	3-naftol	32
14	152	0,59	40,0	68	4,8	168	16	32
15	119	0,56	38,4	68	-	168	24	32
16	165	0,42	28,8	69	4,2	165	52	32
17	87	0,47	35,5	76	4,0	167	p-11-croquinona	32

TABLA I

Exp. No	Rendimiento de polímero		Indice de fusión gr/10 min.	Indice de fluidez gr/10 min.	Relación de fluidez en fusión	% de extracciones con ciclohexano
	gh-l	g-l				
1	250		0,43	28,9	68	4,0
2	385		0,71	45,6	64	3,9
3	247		0,65	42,4	65	4,1
4	331		0,56	35,8	64	4,0
5	250		0,75	46,5	62	2,9
6	264		1,00	56,7	57	5,0
7	215		0,57	35,4	62	4,2
8	87		0,56	28,4	51	4,3
9	200		0,59	36,0	62	4,8
10	220		0,61	37,0	61	4,4
11	255		0,65	40,9	65	4,2
12	155		0,58	38,4	65	4,1
13	195		0,52	36,2	70	4,1
14	152		0,59	40,0	68	4,8
15	119		0,56	38,4	68	-
16	165		0,42	28,8	69	4,2
17	87		0,47	35,5	76	4,0

Componentes de
catalizador
(mmoles x 103)

<u>Índice de extrai- bles con ciclohexano</u>	<u>Agente reductor</u>	<u>Fenol</u>	<u>Ester de cromato de sililo</u>
4,0	168	0	32
3,9	168	18,4	32
		<u>p-bromofenol</u>	
4,1	170	17	32
4,0	168	23	32
2,9	168	32	32
5,0	168	47	32
		<u>p-cresol</u>	
4,2	168	23	32
4,3	168	32	32
4,8	168	39	32
		<u>p-Bu t fenol</u>	
4,4	168	24	32
4,2	168	33	32
4,1	168	42	32
		<u>B-naftol</u>	
4,1	168	16	32
4,8	168	24	32
-	168	32	32
		<u>p-hidroquinona</u>	
4,2	165	12	32
4,0	167	23	32

EJEMPLOS 18 a 21A. Preparación del catalizador

Se preparó una serie de cuatro catalizadores como se ha descrito antes respecto a los Ejemplos 1 a 17, empleando el mismo soporte, éster de cromo y agente reductor. Se empleó fenol como compuesto fenólico al preparar cada catalizador.

Estos catalizadores se prepararon y evaluaron para demostrar el efecto que el tiempo de reacción para el compuesto fenólico tiene en los valores del índice de fusión de las resinas preparadas con dichos catalizadores,

Cada catalizador se preparó con 1,0 gramos del soporte, 20 mg (32×10^{-3} milimoles) del éster de cromato, 21×10^{-3} milimoles de fenol y 160×10^{-3} milimoles del agente reductor.

Después que se hubo depositado el éster de cromato en el soporte se añadió el fenol a la suspensión resultante y se dejó reaccionar con el éster soportado durante varios períodos de tiempo, es decir, 2,5, 6, 21 y 30 minutos antes de añadir el agente reductor al sistema. El efecto de dicha variación en el tiempo de reacción del fenol en los valores del índice de fusión de las resinas resultantes se muestra a continuación en la Tabla II. Los sistemas catalizadores en suspensión resultantes se añadieron como estaban a sus respectivos recipientes de polimerización.

B. Reacciones de polimerización

Cada uno de los cuatro sistemas catalizadores preparados como se ha descrito antes se emplearon

1 para homopolimerizar etileno como se ha descrito antes
 respecto a los Ejemplos 1 a 17. Los rendimientos y pro-
 piedades de los polímeros resultantes se recogen a conti-
 nuación en la Tabla II. Una revisión de tales datos indi-
 5 ca que, en comparación con los resultados obtenidos con
 el catalizador del Ejemplo I, los valores del índice de
 fusión y del índice de fluidez de las resinas resultante
 aumenta, en general, a medida que aumenta el tiempo de
 reacción del compuesto fenólico, obteniéndose los valo-
 10 res máximos del índice de fusión y del índice de fluidez
 con catalizadores preparados con un tiempo de reacción
 del compuesto fenólico en el intervalo de aproximadamente
 5 a 20 minutos.

15 TABLA II

Ejem- plo	Rendi- miento de polímero g-h-1 g-1	Indi- ce de fusión gr/10min.	Indi- ce de fluidez gr/10min.	Rela- ción de flui- dez en fusión	% de extraí- bles con ciclo- hexano	Tiempo de reac- ción del compuesto fenólico
20 18	197	0,45	36,4	81	4,6	2,5
19	205	0,66	37,1	56	4,2	6
20	280	0,65	37,6	58	4,0	21
21	120	0,57	36,0	63	4,0	30

EJEMPLOS 22 a 23

25 Preparación del catalizador

Se evaluó una serie de cuatro catalizadores
 para demostrar que es indispensable el calentamiento de los
 sistemas catalizadores compuestos durante un período de
 tiempo prolongado. Uno de los sistemas catalizadores em-
 pleado fue el del Ejemplo 1, y los otros tres se prepara-
 30

1 ron como el del Ejemplo 19. El catalizador del Ejemplo 1
se preparó, como se ha señalado antes, sin compuesto fe-
nólico y por tanto no había tiempo de reacción del com-
puesto fenólico (como se ha descrito antes). Los otros
5 tres catalizadores, los de los Ejemplos 19, 22 y 23 de la
presente memoria, se prepararon cada uno con fenol y te-
nían un tiempo de reacción del compuesto fenólico de 6 mi-
nutos (como en el Ejemplo 19 anterior).

Después de la formación de los cataliza-
10 dores, se añadieron, como sistemas de suspensión a sus sis-
temas de reacción de polimerización respectivos. Los sis-
temas catalizadores de los Ejemplos 22 y 23 sin embargo,
se envejecieron luego con calor a 80°C durante 10 a 30 mi-
nutos en el disolvente a 0,1 kg/cm² de nitrógeno. Las can-
15 tidades de los componentes de estos sistemas catalizadores,
y sus tiempos de envejecimiento con calor se recogen a con-
tinuación en la Tabla III.

B. Reacciones de polimerización

Cada uno de los cuatro sistemas catalizado-
20 res preparados como se ha descrito antes se emplearon lue-
go para homopolimerizar etileno como se ha descrito antes
con respecto a los Ejemplos 1 a 17. Los rendimientos y
tiempos de propiedades de los polímeros resultantes se re-
cogen también a continuación en la Tabla III. Una revi-
25 sión de tales datos indica que cuando el sistema cataliza-
dor compuesto se calienta durante un período de tiempo pro-
longado se disminuye su capacidad para proporcionar polí-
meros de índice de fusión relativamente elevado y en ren-
dimientos elevados.

TABLA III

Ejemplo	Rendimiento de polímero g-h ⁻¹ g ⁻¹	Índice de fusión gr/10 min.	Índice de fluidez gr/10 min.	Relación de fluidez en fusión	Índice de extrusables con ciclohexano	Componentes del catalizador (mmoles x 10 ⁻³)			Tiempo de envejecimiento con calor (min.)
						Aceto reductor	Fenol	Ester de oronato	
1	250	0,43	28,9	68	4,0	168	0	32	0
19	205	0,66	37,1	56	4,2	160	21	32	0
22	201	0,66	40,5	61	4,1	160	21	32	10
23	140	0,52	34,7	67	3,8	160	21	32	30

TABLA III

<u>Ejemplo</u>	<u>Rendi- miento de polímero</u> gh ⁻¹ g ⁻¹	<u>Índice de fusión</u> gr/10 min.	<u>Índice de fluidez</u> gr/10 min.	<u>Rela- ción de fluidez en fusión</u>	<u>% de extraíbles o ciclohexano</u>
1	250	0,43	28,9	68	4,0
19	205	0,66	37,1	56	4,2
22	201	0,66	40,3	61	4,1
23	140	0,52	34,7	67	3,8

<u>% de extraíbles con ciclohexano</u>	<u>Componentes del catalizador (mmoles x 10³)</u>			<u>Tiempo de envejecimiento con calor (minutos)</u>
	<u>Agente reductor</u>	<u>Fenol</u>	<u>Ester de cromato</u>	
4,0	168	0	32	0
4,2	160	21	32	0
4,1	160	21	32	10
3,8	160	21	32	30

EJEMPLOS 24 a 31A. Preparación del catalizador

Se preparó una serie de ocho catalizadores para demostrar la utilidad de los catalizadores del presente invento con el fin de preparar copolímeros de etileno-propileno.

Cada uno de los catalizadores se preparó como se había preparado el catalizador del Ejemplo 19 excepto por el empleo de varias cantidades, desde 0 a $46,3 \times 10^{-3}$ milimoles, de fenol como el compuesto fenólico. Cuando se empleó el fenol, es decir, en los Ejemplos 25-31, el tiempo de reacción del compuesto fenólico en cada caso fue de 6 minutos. Cada catalizador se preparó así con 32×10^{-3} milimoles del éster de cromato y 160×10^{-3} milimoles de agente reductor de óxido de dietil-aluminio. La cantidad del fenol empleado para cada catalizador se recoge a continuación en la Tabla IV.

Después de la adición del agente reductor al sistema de catalizador en suspensión, y la reacción del agente reductor con el éster de cromato, se añadieron los sistemas catalizadores compuestos en suspensión resultantes, tal cuales, a sus respectivos recipientes de reacción de polimerización sin intentar separar el catalizador compuesto del disolvente.

B. Reacciones de polimerización

Cada uno de los ocho catalizadores preparados como se ha descrito antes se empleó luego para copolimerizar etileno y propileno a 80°C en 500 ml de n-hexano, a una presión de 7 kg/cm^2 de propileno y 13 kg/cm^2 de etileno. Se realizó cada reacción de polimerización durante

1 40-100 minutos. Los rendimientos y propiedades de los po-
limeros resultantes se recogen a continuación en la Ta-
bla IV. Una revisión de dichos datos indica que los va-
lores del índice de fusión de los copolímeros puede aumen-
5 tarse significativamente, con relaciones molares de fenol
al éster de cromato de aproximadamente $> 0,5$ a al menos
aproximadamente 1,5 (Ejemplos 28-31) sin cambiar signifi-
cativamente el contenido de sustancias extraíbles con ci-
clohexano de dichos polímeros.

10

15

20

25

30

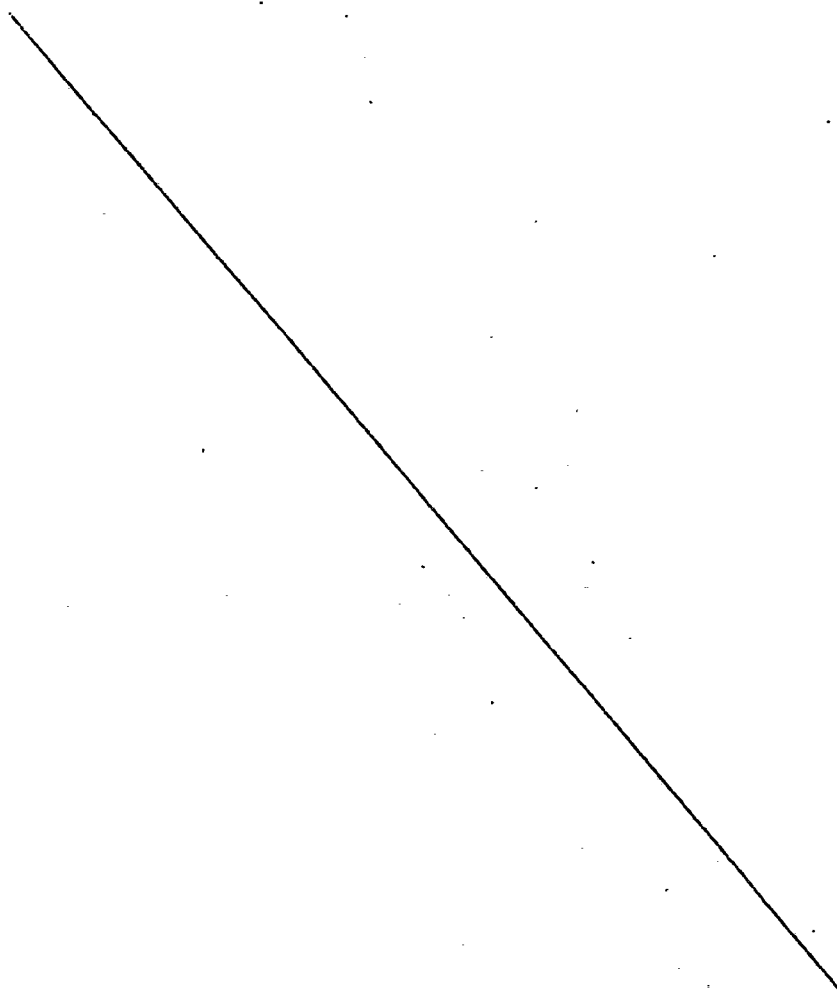


TABLA IV

Ejemplo	Rendi- miento de polímero g/l -1	Indice de fusión FR/10min.	Indice de fluidez FR/10 min.	Rela- ción de fluidez en fusión
24	540	2,3	140	60
25	462	1,6	102	63
26	584	1,8	110	61
27	487	2,0	130	64
28	508	4,7	-	-
29	487	4,1	-	-
30	542	3,0	-	-
31	376	8,4	-	-

% de extrai- bles con ciclohexano	Densidad g/cm ³	Cantidad de fenol usada (mmoles x 10 ³)
7,8	0,9520	0,0
5,4	0,9545	8,0
5,9	0,9545	9,2
5,9	0,9546	16,8
7,0	0,9543	24,2
6,5	0,9544	36,0
6,1	0,9562	45,2
8,7	0,9538	46,3

31057

1

5

10

15

20

25

1
5
10
15
20
25

TABLA IV

<u>Ejemplo</u>	<u>Rendi- miento de polímero gh⁻¹ s⁻¹</u>	<u>Índice de fusión gr/10min.</u>	<u>Índice de fluidez gr/10 min.</u>	<u>Rela- ción de fluidez en fusión</u>	<u>% de ext bles co cicloho</u>
24	540	2,3	140	60	7,8
25	462	1,6	102	63	5,4
26	584	1,8	110	61	5,9
27	487	2,0	130	64	5,9
28	508	4,7	-	-	7,0
29	487	4,1	-	-	6,5
30	542	3,0	-	-	6,1
31	376	8,4	-	-	8,7

<u>% de extraí-</u> <u>bles con</u> <u>ciclohexano</u>	<u>Densidad</u> <u>g/cm³</u>	<u>Cantidad</u> <u>de fenol</u> <u>usada</u> <u>(mmoles x 10³)</u>
7,8	0,9520	0,0
5,4	0,9545	8,0
5,9	0,9545	9,2
5,9	0,9546	16,8
7,0	0,9543	24,2
6,5	0,9544	36,0
6,1	0,9562	45,2
8,7	0,9538	46,3

EJEMPLOS 32 a 36A. Preparación del catalizador

Se preparó una serie de cinco catalizadores para demostrar la utilidad del éster de cromato de adamantilo en los sistemas catalizadores del presente invento.

Cada uno de los catalizadores se preparó como lo habían sido los catalizadores de los Ejemplos 1-17, empleando 1,0 gramos del soporte, 32×10^{-3} milimoles del cromato de adamantilo, 0 a 46×10^{-3} milimoles de fenol como el compuesto fenólico y 320×10^{-3} milimoles de etóxido de dietil-aluminio como agente reductor. Cuando se empleó el compuesto fenólico, es decir, en los Ejemplos 34 a 36, el tiempo de reacción del compuesto fenólico fue aproximadamente 10 minutos. Las cantidades de los reaccionantes empleados para preparar cada catalizador se recogen a continuación en la Tabla V.

Después de la adición del agente reductor a los sistemas catalizadores en suspensión, y la reacción del agente reductor con el éster de cromato, los sistemas catalizadores compuestos en suspensión resultante se añadieron, tal cuales, a sus respectivos recipientes de reacción de polimerización sin intentar separar el catalizador compuesto del disolvente.

B. Reacciones de polimerización

Cada uno de los cinco catalizadores preparados como se ha descrito antes se empleó luego para homopolimerizar etileno a 80°C en 500 ml de n-hexano, a una presión de $0,1 \text{ kg/cm}^2$ de hidrógeno y 13 kg/cm^2 de etileno. Cada reacción de polimerización se realizó durante 40-100 minutos. Los rendimientos y propiedades de los polímeros re-

1 sultantes se recogen también a continuación en la Tabla V.
Una revisión de tales datos indica que los valores del índice de fusión de los polímeros preparados con los catalizadores de éster de cromato de adamantilo pueden aumentarse significativamente sin cambiar significativamente los contenidos de sustancias extraíbles con ciclohexano de tales polímeros tratando el catalizador con un compuesto ferromagnético.

10

15

20

25

30

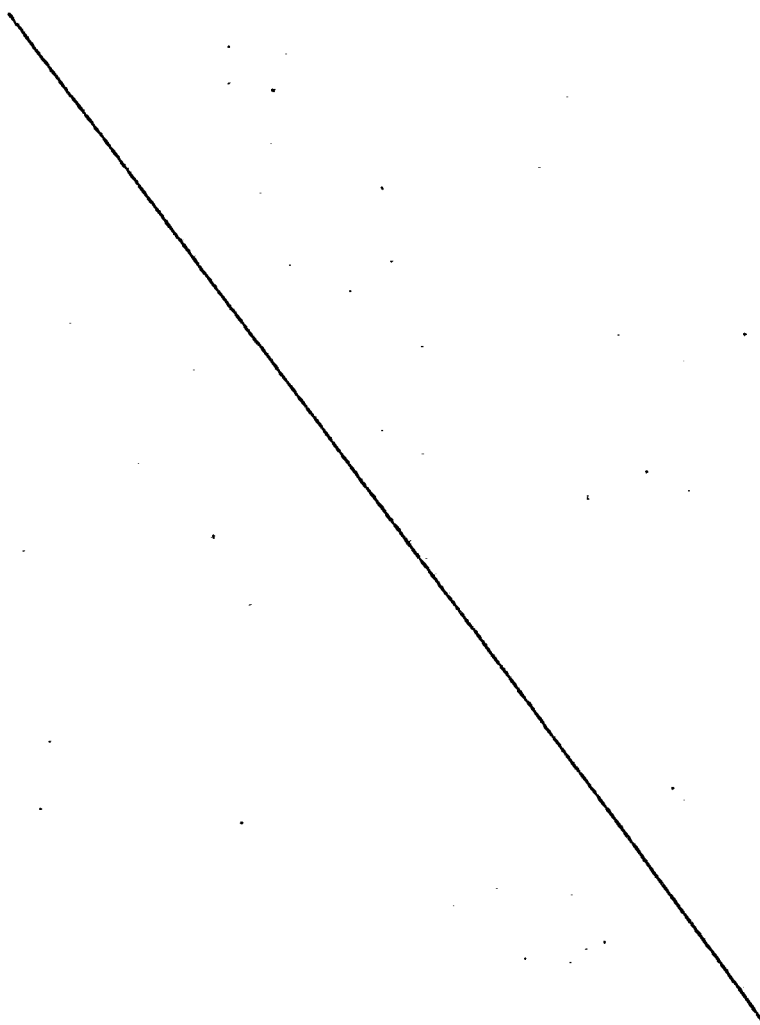


TABLA V

Ejemplo	Rendimiento de polímero $\frac{\text{gr-l}}{\text{gr-l s-l}}$	Indice de fusión $\frac{\text{gr}}{\text{lcmín.}}$	Indice de fluidez $\frac{\text{gr}}{\text{lO min.}}$	Relación de fluidez en fusión	% de extraíbles con ciclohexano	Cantidad de fenol usada $(\text{mmoles} \times 10^3)$
32	159	0,21	15,1	71	3,5	0
33	116	0,22	15,5	71	-	0
34	70	0,37	27,0	70	-	23
35	84	0,32	23,2	72	-	31
36	70	0,32	24,3	77	3,9	46

1

5

10

TABLA V

<u>Ejemplo</u>	Rendimiento de polímero <u>gh⁻¹ g⁻¹</u>	Indice de fusión <u>gr/10min.</u>	Indice de fluidez <u>gr/10 min.</u>	Relación de fluidez en fusión <u> </u>
32	159	0,21	15,1	
33	116	0,22	15,5	71
34	70	0,37	27,0	71
35	84	0,32	23,2	70
36	70	0,32	24,5	72
				77

15

20

25

30

Relación
de fluidez
en fusión

% de extraíbles
con ciclohexano

Cantidad de
fenol usada
(mmoles $\times 10^3$)

71	3,5	0
71	-	0
70	-	25
72	-	31
77	3,9	46

EJEMPLOS 37 a 38A. Preparación del catalizador

Se preparó una serie de dos catalizadores para demostrar la utilidad de cloruro de cromilo como éster de cromato en los sistemas catalizadores del presente invento.

Se preparó cada uno de los catalizadores como se habían preparado los catalizadores de los Ejemplos 1-17, empleando 1,0 gramos del soporte, 32×10^{-3} milimoles de cloruro de cromilo, 0 a 37×10^{-3} milimoles de fenol como el compuesto fenólico y 350×10^{-3} milimoles de óxido de dietil-aluminio como agente reductor. Cuando se empleó el compuesto fenólico, es decir, en el Ejemplo 37, el tiempo de reacción del compuesto fenólico fue aproximadamente 10 minutos. Las cantidades de los reaccionantes empleados para preparar cada catalizador se recogen a continuación en la Tabla VI.

Después de la adición del agente reductor a los sistemas catalizadores en suspensión, y la reacción del agente reductor con el éster de cromato, los sistemas catalizadores compuestos en suspensión resultantes se añadieron, tal cuales, a sus respectivos recipientes de reacción de copolimerización sin intentar separar el catalizador del disolvente.

B.- Reacciones de polimerización

Cada uno de los dos catalizadores preparados como se ha descrito antes se empleó a continuación para homopolimerizar etileno al 75°C en 500 ml de n-hexano, a una presión de 2 kg/cm^2 de hidrógeno y 12 kg/cm^2 de etileno. Cada reacción de polimerización se realizó durante

1 40-100 minutos. Los rendimientos y propiedades de los polímeros resultantes se recogen también a continuación en la Tabla VI. Una revisión de tales datos indica que los valores de índice de fusión de los polímeros preparados con catalizadores de cloruro de cromo pueden aumentarse significativamente sin cambiar significativamente los contenidos de sustancias extraíbles con ciclohexano de dichos polímeros tratando el catalizador con un compuesto fenólico.

10

15

20

25

30

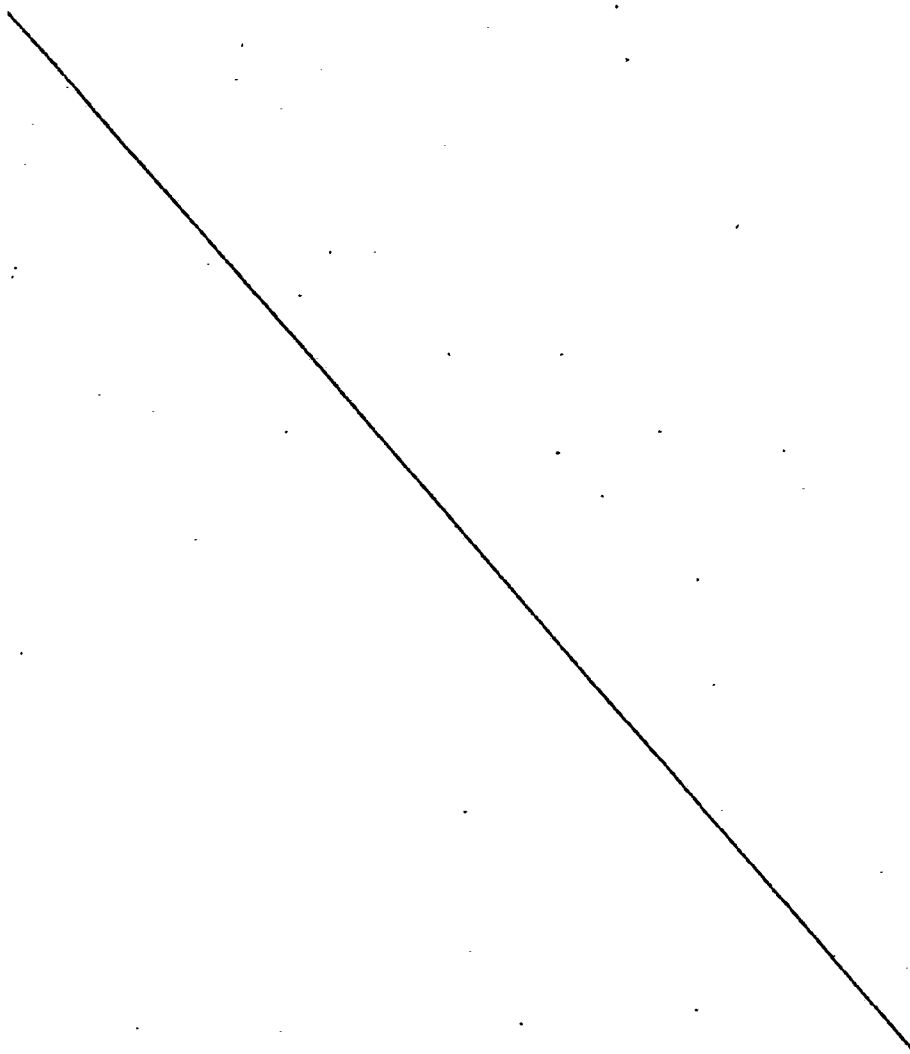


TABLA VI

Ejemplo	Rendimiento de polímero g ⁻¹ s ⁻¹	Indice de fusión gr/10 min.	Indice de fluidez gr/10 min.	Relación de fluidez en fusión	% de extraíbles con ciclohexano	Cantidad de fenol usada (mmoles x 10 ³)
37	20	0,20	21,5	110	6,3	0
38	38	0,37	32,1	86	6,2	37

1
5
10
15
20
25
30

TABLA VI

<u>Ejemplo</u>	<u>Rendimiento de polímero</u> <u>gh⁻¹ s⁻¹</u>	<u>Índice de fusión</u> <u>gr/10 min.</u>	<u>Índice de fluidez</u> <u>gr/10 min.</u>	<u>Relación fluidez fusión</u>
37	20	0,20	21,5	110
38	38	0,37	32,1	86

Relación de
fluidez en
fusión

110

86

% de extraíbles
con ciclohexano

6,3

6,2

Cantidad de
fenol usada
(mmoles x 10³)

0

37

EJEMPLOS 39 a 42A. Preparación del catalizador

Se preparó una serie de cuatro catalizadores para demostrar la utilidad de trietil-aluminio como agente reductor en los sistemas catalizadores del presente invento.

Cada uno de los catalizadores se preparó como lo habían sido los catalizadores de los Ejemplos 1-17, empleando 1,0 gramos del soporte, 32×10^{-3} milimoles del éster de cromato de sililo, 0 a 72×10^{-3} milimoles de fenol como el compuesto fenólico y 96 o 112×10^{-3} milimoles del agente reductor de trietil-aluminio. Cuando se empleó el compuesto fenólico, es decir, en los Ejemplos 40 a 42, el tiempo de reacción del compuesto fenólico fue aproximadamente 10 minutos. Las cantidades de los reaccionantes empleados para preparar cada catalizador se recogen a continuación en la Tabla VII.

Después de la adición del agente reductor a los sistemas catalizadores en suspensión, y la reacción del agente reductor con el éster de cromato, se añadieron los sistemas catalizadores compuestos en suspensión resultantes, tal cuales, a sus respectivos recipientes de reacción de polimerización sin intentar separar el catalizador compuesto del disolvente n-hexano.

B. Reacción de polimerización

Cada uno de los cuatro catalizadores preparados como se ha descrito antes se emplearon luego para homopolimerizar etileno a 80°C en 500 ml de n-hexano a una presión de $0,1 \text{ kg/cm}^2$ de hidrógeno y 13 kg/cm^2 de etileno. Cada reacción de polimerización se realizó durante

1 40-100 minutos. Los rendimientos y propiedades de los po-
límeros resultantes se recogen también a continuación en
la Tabla VII. Una revisión de dichos datos indica que los
valores del índice de fusión de los polímeros preparados
5 con los sistemas catalizadores del presente invento, es
decir, los de los Ejemplos 40 a 42, pueden aumentarse sig-
nificativamente sin cambiar significativamente los conte-
nidos de las sustancias extraíbles con ciclohexano de di-
chos polímeros.

10

15

20

25

30

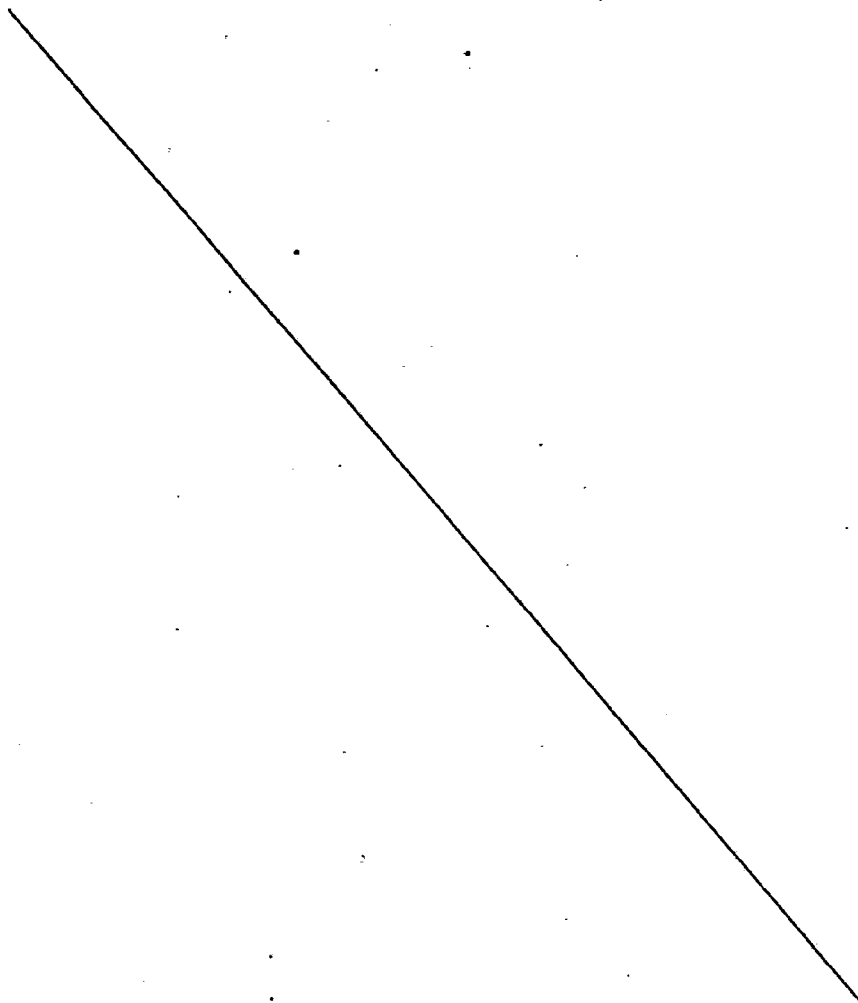


TABLA VII

Ejemplo	Rendimiento de polímero g-h-1 g-l	Índice de fusión gr/10 min.	Índice de fluidez gr/10 min.	Relación Ce fluidez en fusión	% de extraíbles con ciclohexano	Componentes de catalizador (mmoles x 10 ³)
						Agente reductor
39	160	0,07	10,3	156	6,8	112
40	186	0,24	29,2	124	6,5	96
41	316	1,00	87,4	87	7,4	96
42	457	1,74	127,5	73	-	96
						fenol
						0
						24
						48
						72

1

5

10

TABLA VII

<u>Ejemplo</u>	<u>Rendimiento de polímero</u> gh ⁻¹ g ⁻¹	<u>Índice de fusión</u> gr/10 min.	<u>Índice de fluidez</u> gr/10 min.	<u>Relación de fluidez en fusión</u>
39	160	0,07	10,3	156
40	186	0,24	29,2	124
41	316	1,00	87,4	87
42	457	1,74	127,3	73

20

25

30

<u>Relación de fluidez en fusión</u>	<u>% de extraíbles con ciclohexano</u>	<u>Componentes de catalizador (mmoles x 10³)</u>	
		<u>Agente reductor</u>	<u>Fenol</u>
156	6,8	112	0
124	6,5	96	24
87	7,4	96	48
73	-	96	72

1

REIVINDICACIONES

5

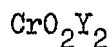
Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar un catalizador de polimerización, que comprende las operaciones de depositar éster de cromato sobre un soporte que comprende sílice y, a continuación, tratar secuencialmente el éster de cromato soportado, primero con un compuesto fenólico a una temperatura comprendida entre aproximadamente -10 y + 60°C y luego con un agente reductor fuerte a una temperatura que oscila entre aproximadamente -10 y + 100°C, conteniendo dicho éster de cromato uno o más grupos que tienen la fórmula

15

20



en la que Y son iguales o diferentes y son radicales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, -O-R, -O-Ti(-

25

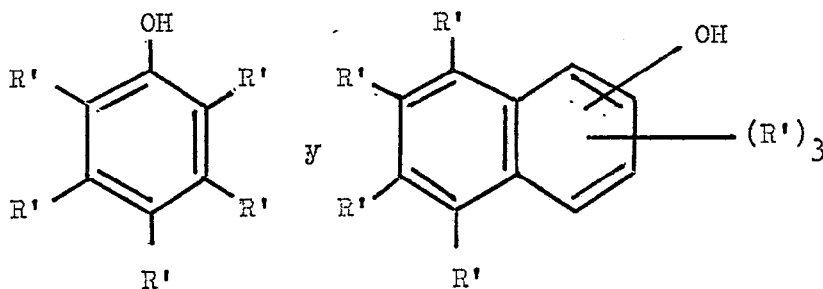
$\overset{\text{O}}{\parallel}$
-OR)₃, -O-P(-OR)₂ y -O-M(-R)₃, y en los que R es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₄ y M se selecciona del grupo que consiste en Si y Sn.

30

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto fenólico tiene una de las estructuras

1

5



10

en las que las R son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en H, hidrocarbilo de C₁ a C₁₄ y halógeno.

15

3^a.— Un procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que dicho éster de cromato comprende cloruro de cromilo.

4^a.— Un procedimiento según la reivindicación 3^a, en el que dicho compuesto fenólico se selecciona del grupo que consiste en fenol, p-bromofenol, p-cresol, p-butil terciario-fenol y β -naftol.

20

5^a.— Un procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que dicho éster de cromato comprende éster de cromato de sililo.

6^a.— UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION.

25

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

Esta Memoria consta de CUARENTA Y CINCO hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14. MAR 1978

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder.

30

100378

VAL