

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 21	NUMER <b>459019</b>	10 A 1
22		FECHA DE PRESENTACION 21-5-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 76/05535	32 FECHA 24-5-76	33 PAIS Holanda
--	---------------------	--------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UN 1-ALQUENO QUE CONTIENE 2 A 8 ATOMOS DE CARBONO"

71 SOLICITANTE (S)

STAMICARBON B.V. 2818 ES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

P.O. Box 10, Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)

Lambertus Johannes Maria Augustinus VAN DE LEEMPUT y Godefridus Arnoldus Henricus Nooijen

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 65.701)

El invento se refiere a un procedimiento para poli-  
merizar un 1-alqueno que contiene 2-8 átomos de carbono, sin o en  
combinación con cantidades menores de como máximo 10% en moles de  
uno o varios 1-alquenos que contienen 2-8 átomos de carbono, en  
5 presencia de un catalizador que consiste en un compuesto de cromo  
y un compuesto organometálico de un elemento del grupo II o III del  
sistema periódico sobre un soporte.

Un procedimiento como se ha indicado antes se cono-  
ce de la patente de EE.UU. 3.704.287 que describe catalizadores de  
10 polimerización obtenidos depositando un éster de cromato sobre un

soporte y activando el depósito con un compuesto organometálico que contiene aluminio, magnesio o galio como el componente metálico.

La polimerización de 1-alcenos por medio de un catalizador que consiste en óxido de cromo sobre un soporte es conocida por ejemplo las memorias de las patentes de EE.UU. 2.825.721 y 2.951.816. El cromo en este catalizador es de cualquier modo en la etapa más temprana de la polimerización al menos parcialmente hexavalente. La actividad catalítica se hace óptima calentando el catalizador durante algún tiempo en una atmósfera no reductora y preferiblemente oxidante.

De las memorias de las patentes holandesas 101.985 y 103.272 se sabe que los 1-alcenos pueden polimerizarse con un catalizador que consiste en un óxido soportado de un metal del grupo VIb del sistema periódico, por ejemplo óxido de cromo y un compuesto organometálico de un elemento del grupo II del sistema periódico, como por ejemplo boro o aluminio.

Además, se han desarrollado métodos de polimerización que emplean catalizadores que contienen compuestos de cromo así como compuestos de otros elementos, por ejemplo un óxido de fósforo, como se sabe de la memoria de la patente holandesa 101.269, o catalizadores basados en un compuesto de cromo diferente de un óxido, como se sabe por ejemplo de la patente del Reino Unido 1.430.463 y de la publicación de la solicitud de patente alemana DOS 2.307.147, que describen la aplicación de catalizadores obtenidos depositando acetilacetonato de cromo (III) sobre un so-

porte de sílice y activando el compuesto de cromo con un aluminio-  
-trialcoholo.

Es un objeto del invento proporcionar un procedimien  
to para la polimerización de 1-alquenos, en presencia de un compues  
5 to de cromo soportado que sirve como catalizador activo, que da muy  
buenos rendimientos de un polímero que contiene sólo muy pequeñas  
cantidades de residuos de catalizador.

Es además un objeto del invento proporcionar un pro  
cedimiento para la polimerización de etileno. Otro objeto del in-  
10 vento es proporcionar un procedimiento para la preparación de polie  
tileno que posee buenas propiedades mecánicas y físicas, polimeri-  
zando etileno que contiene cantidades menores de menos del 5% en mo  
les de propileno y/o butileno.

De acuerdo con el invento, uno o varios 1-alquenos,  
15 preferiblemente etileno al que - si se desea - se han añadido can-  
tidades menores de propileno y/o butileno, se polimeriza o polime-  
rizan en presencia de un catalizador que, - y éste es el aspecto  
inventivo - se han preparado haciendo reaccionar un compuesto 1,3-  
-diceto que tiene la fórmula  $Cr(OCR_1CR_2CR_3O_3)$ , en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  
20  $R_3$  pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo  
alcoholo con 1-10 átomos de carbono y  $R_2$  puede además representar  
un átomo de hidrógeno, con un compuesto organometálico de un metal  
del grupo II o III del sistema periódico, en el cual grupos hidro-  
carbonados de los compuestos que tienen 1-20 átomos de carbono es-  
25 tán unidos al metal en cuestión a través de un átomo de carbono, de

5 sitando subsiguientemente el producto de reacción sobre un soporte inorgánico inerte, calentando el compuesto de cromo soportado en una atmósfera no reductora entre 200 y 1200°C, y combinando subsiguientemente el producto resultante con un compuesto organometálico de un elemento del grupo II o III del sistema periódico.

Los compuestos de cromo que tienen la fórmula anterior son complejos de cromo de compuestos 1,3-diceto de la fórmula general



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen los significados anteriores, tal como acetil-acetona, hexano-2,4-diona, heptano-2,4-diona; octano-2,4-diona, octano-3,5-diona y homólogos de dichos compuestos, significando R<sub>2</sub> un grupo alcoholo con 1 a 10 átomos de carbono en lugar de un átomo de hidrógeno.

Preferiblemente, se emplea la acetil-acetona como el compuesto dioxo y el acetil-acetonato de cromo (III) de la misma como el compuesto de cromo.

20 Dicho compuesto de cromo-1,3-diceto, preferiblemente acetilacetato de cromo (III) se hace reaccionar con un compuesto organometálico de un metal del grupo II o III del sistema periódico, tal como berilio, magnesio, boro, aluminio o galio.

Los grupos hidrocarbilo preferidos en estos compuestos son grupos alcoholo con 1-20 átomos de carbono. Los compuestos particular-

mente adecuados son los aluminio-trialcoholes y magnesio-dialcoholes. Los grupos alcoholo en los magnesio-dialcoholes deben contener preferiblemente 4-12 átomos de carbono. Los compuestos de organo-magnesio adecuados son dietil-magnesio, dipropil-magnesio, diisopropil-magnesio, y preferiblemente dibutil- o di-isobutilmag-  
5 nesio, y también diamil-magnesio, dihexil-magnesio, dioctil-magnesio, didecil-magnesio, didodecil-magnesio, pero también dicicloalcohol-magnesio con grupos cicloalcoholes idénticos o diferentes con 3-12 átomos de carbono y preferiblemente 5 o 6 átomos de  
10 carbono. Pueden ser tanto un grupo alcoholo como cicloalcoholo unido al magnesio. Aunque se prefieren los compuestos alcohol-magnesio o cicloalcohol-magnesio, pueden también emplearse arilos magnesio, principalmente difenil-magnesio, así como ditolil- y dixilil-magnesio. Los compuestos de diaril-magnesio son insolubles o escasamente solubles en los hidrocarburos alifáticos, y  
15 por esta razón, se disuelven en los hidrocarburos aromáticos. Los compuestos de organomagnesio pueden prepararse de cualquier modo conocido (véase por ejemplo Organometallic Compounds Vol 1; G.E. Coates; M.L.H. Green y K.Wade; Organometall-verbindungen; F. Runge). Especialmente, se emplean soluciones de magnesio-dialcoholes preparadas de acuerdo con el procedimiento descrito en la  
20 patente de EE.UU. 3.737.393 (= patente del Reino Unido 1.304.746).

Los compuestos de aluminio adecuados son aluminio-trialcoholes y compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula  
25 general  $(R_4)_2AlX$ , en la que  $R_4$  significa un grupo alcoholo que

tiene átomos de carbono y X significa hidrógeno o halógeno.

Pueden también emplearse compuestos de aluminio que contienen uno o varios grupos moleculares derivados de un dieno, tales como los conocidos por ejemplo de las solicitudes de patentes alemanas publicadas (DAS) 1.956.353, 1.183.084, 1.136.113 y 1.186.633.

El compuesto cromo-diceto, preferiblemente el acetilacetato de cromo (III) se hace reaccionar con un compuesto de organomagnesio u organo-aluminio en un disolvente inerte.

Preferiblemente la reacción del compuesto de cromo con el compuesto organometálico se efectúa en un disolvente de hidrocarburo, particularmente en uno o más hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano o gasolina de bajo punto de ebullición.

A pesar de que el acetil-acetonato de cromo (III) se disuelva más rápidamente en los hidrocarburos aromáticos que en los alifáticos, y pueda hacerse reaccionar con magnesio-diarilos que son solubles en los hidrocarburos aromáticos, hay una inclinación general a no emplear disolventes de hidrocarburos aromáticos debido a su precio de costo y principalmente, cuando están disponibles realizaciones adecuadas del método de preparación en disolventes alifáticos y/o cicloalifáticos.

El acetil-acetonato de cromo (III) es sólo ligeramente soluble en hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos, y estará parcialmente dispersado. Sin embargo, por la adición de un compuesto de organomagnesio u organoaluminio, el acetil-acetonato de cromo (III) entrará, al menos parcialmente, en solución,

probablemente con formación simultánea de un compuesto complejo con el compuesto de organomagnesio u organoaluminio. La disolución se favorece por calentamiento suave, por ejemplo a temperaturas de 40-100°C o, si se emplean disolventes de punto de ebullición más bajo, en el punto de ebullición del disolvente en cuestión. En gasolinas de bajo punto de ebullición, el acetil-acetonato de cromo (III) produce una coloración violeta débil debido a que se disuelve ligeramente en este medio. La reacción con el compuesto de organomagnesio u organoaluminio proporciona una solución de color oscuro.

La relación atómica Mg/Cr o Al/Cr, en estas debe ser preferiblemente 0,5:1 a 10:1, y más particularmente variará de 1:1 a 3:1. Dicha solución se combina subsiguientemente con un soporte inorgánico inerte que puede prepararse por ejemplo añadiendo la solución lentamente y con agitación simultánea a un soporte dispersado en el disolvente. El compuesto de cromo puede depositarse sobre el soporte por evaporación, en cuanto no se deposite rápidamente de la solución en el soporte. La deposición del compuesto de cromo sobre el soporte se hace evidente de la coloración de la solución que se transfiere bien completamente o sustancialmente al soporte. El soporte inorgánico inerte es preferiblemente un óxido, tal como sílice, alúmina, mezcla de alúmina-sílice, u óxidos de zirconio, torio o magnesio. La sílice, alúmina y la mezcla de sílice y alúmina se prefieren y más particularmente la sílice. La sílice está disponible en muchas formas, siendo todas

adecuadas en cuanto que resistirán la calcinación.

Se ha encontrado conveniente secar el soporte por ejemplo calentando en aire seco, antes de que se deposite sobre él el compuesto de cromo complejo. El secado debe hacerse preferiblemente de tal modo que dejará el soporte libre del agua físicamente unida.

El compuesto de cromo complejo antes descrito que ha de depositarse sobre un soporte puede variar ampliamente en cantidad, pero generalmente ascenderá a 0,01-10% en peso calculado como cromo sobre el soporte. Las cantidades por encima o por debajo de este intervalo son posibles, pero esto no ofrece ventajas. Preferiblemente, cuanto más de compuesto de cromo complejo se deposite sobre el soporte más se llevará el contenido de cromo de éste a 0,02-2% en peso, más en particular a 0,05-1% en peso.

Después que el compuesto de cromo complejo y el soporte se hayan llevado juntos a un disolvente, el soporte y el compuesto de cromo se separan del disolvente por evaporación o filtración. Si el compuesto de cromo deja de depositarse sobre el soporte - en cuyo caso el disolvente retendrá todo o sustancialmente todo su color original - el disolvente se separará por evaporación.

El soporte más el compuesto de cromo depositado sobre él se calienta subsiguientemente a 200-1200°C en una atmósfera no reductora, tal como oxígeno, aire, nitrógeno, dióxido de carbono o un gas noble. Preferiblemente, esto se hace en una atmósfera oxidante, como por ejemplo, oxígeno o aire, respecto a

lo cual será evidente que aire con un contenido de oxígeno reducido o aumentado también constituye tal atmósfera oxidante. El soporte más el compuesto de cromo se calienta preferiblemente a 400-1200°C, más en particular a 500-1100°C.

5 El tiempo de calentamiento puede variar de unos cuantos segundos a 10 horas o más. A temperaturas en el intervalo de 500-1100°C el tiempo de calentamiento puede estar generalmente entre 30 minutos y 6 horas.

Cualquier experto en la técnica no tendrá dificultad en determinar experimentalmente el período de calentamiento óptimo preparando catalizadores de composición idéntica en circunstancias también idénticas, variando los períodos a los cuales se lleva a cabo el calentamiento a una temperatura dada y determinando las propiedades de polimerización del catalizador terminado.

10  
15

Después de ser enfriado a temperatura ambiente, el catalizador soportado se dispersa preferiblemente en un disolvente de hidrocarburo y preferiblemente un disolvente de hidrocarburo que ha de emplearse como medio de polimerización. Ejemplos de dichos disolventes son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tal como butano, isobutano, pentanos normal o ramificado, hexanos, heptanos, octanos, etc; ciclo-pentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, etc, y sus mezclas, principalmente fracciones recuperadas directa o indirectamente de aceite mineral, tales como gasolina de bajo punto de ebullición, gasolina, queroseno o

20  
25

gasoil, que aunque contienen posiblemente hidrocarburos aromáticos, consisten predominantemente en alifáticos y/o cicloalifáticos.

Desde un punto de vista técnico, los hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, xilenos o hidrocarburos halogenados son también  
5 bastante adecuados, pero a causa de consideraciones prácticas tales como el precio de coste y la toxicidad se preferirá normalmente emplear hidrocarburos alifáticos o fracciones de aceites minerales.

Al componente de cromo soportado dispersado en un  
10 disolvente inerte se añade un compuesto organometálico en un elemento del grupo II o III del sistema periódico, por ejemplo berilio, magnesio, boro, aluminio o galio.

La relación molar entre el compuesto organometálico y el componente de cromo soportado puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 0,1:1 y 200:1. Preferiblemente,  
15 las relaciones se eligen entre 5:1 y 40:1.

La polimerización de 1-alcenos con los catalizadores de acuerdo con el invento se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente inerte en condiciones tales que se obtendrá una suspensión del polímero en el disolvente. Respecto a la polimerización de etileno, ésta implica que la temperatura de polimerización se elegirá normalmente por debajo de 110°C, preferiblemente por debajo de 100°C y más en particular no por encima de 90°C.  
20 En disolvente muy volátiles, la polimerización en suspensión puede llevarse a cabo también a 110°C e incluso a temperaturas mayo-

res. La polimerización también es posible a temperaturas superiores, por ejemplo a 150-200°C, proporcionando una solución de polietileno en el disolvente que puede tratarse adicionalmente de una forma conocida. La polimerización también puede llevarse a  
5 cabo como una polimerización en fase gaseosa de acuerdo con cualquiera de los procedimientos conocidos.

Pueden también polimerizarse el propileno y las olefinas superiores en un monómero líquido. Para conseguir una velocidad adecuada de polimerización, el procedimiento se ejecuta  
10 rá normalmente a temperaturas elevadas, por ejemplo 50°C o superiores, preferiblemente a 70°C o superiores. La polimerización puede llevarse a cabo a la presión atmosférica, pero también a presiones elevadas, siendo éstas una necesidad en aquellos casos en los que se emplean disolventes de bajo punto de ebullición,  
15 como por ejemplo butano, isobutano y pentano. Puesto que la polimerización bajo presión dará rendimientos superiores, la presión se elegirá normalmente en un intervalo elevado, por ejemplo hasta 100 kg/cm<sup>2</sup>. Son también adecuadas incluso presiones mayores hasta por ejemplo 2000 kg/cm<sup>2</sup> y superiores, pero éstas no se emplearán por regla general a causa de consideraciones prácticas.  
20

Preferiblemente, la presión de polimerización se elige entre 6 y 80 Kg/cm<sup>2</sup>, y más en particular entre 12 y 50 kg/cm<sup>2</sup>.

En la mayor parte de los casos se emplea una cantidad de catalizador tal que llevará el contenido de cromo en el  
25 medio de polimerización a 0,001-10 milimoles por litro, preferi-

blemente a 0,01-1 milimol/litro. Las suspensiones o soluciones de polímeros pueden tratarse además por métodos conocidos.

En el procedimiento presente puede hacerse uso de cualquiera de las técnicas de modificación convencionales. Por ejemplo, el peso molecular puede controlarse por la adición de hidrógeno u otros agentes modificadores empleados con este fin.

La polimerización puede llevarse a cabo en dos o más etapas dispuestas en serie o en paralelo, en las que - si se desea - pueden emplearse composiciones de catalizadores, temperaturas, tiempos de permanencia, presiones, concentraciones de hidrógeno, etc, diferentes. Por ejemplo, pueden prepararse productos de una distribución de amplio peso molecular, empleando tales condiciones en la primera etapa que se formará un producto de elevado peso molecular, y eligiéndolos por tanto en la segunda etapa de modo que se formará un producto de peso molecular relativamente bajo.

El invento se ilustrará además por los ejemplos siguientes.

#### Ejemplo 1

##### 20 A. Preparación del catalizador

En un matraz de 1 litro provisto de un agitador, un refrigerante de reflujo y un tubo de entrada, se puso en suspensión 1 gramo de acetilacetato de cromo (III) (2,87 moles) en 500 ml de gasolina anhidra de bajo punto de ebullición (intervalo de ebullición 65-85°C). Mientras se agita, esta suspensión se calien

ta hasta el punto de ebullición de la gasolina, después de lo cual se añaden gota a gota 2,2 ml de una solución de triisobutil-aluminio (TIBA) 3,91 molar (8,61 milimoles). La solución verde parduzca oscura resultante contiene solamente trazas del material sólido.

Después de filtración, se añaden gota a gota 210 ml de esta solución a una suspensión de 60 g de aerosil 200 V en 900 ml de gasolina anhidra. El Aerosil 200 V se había secado previamente, es decir calentado a 120°C durante 16 horas. El Aerosil 200 V es un gel de sílice vendido por Degussa.

Después de un corto intervalo de tiempo, la solución oscura se habrá decolorado, mientras que el color se habrá transferido al soporte de sílice. La sílice con el compuesto de cromo depositado sobre ella se separa ahora del disolvente por evaporación de la gasolina ligera, después de lo cual el polvo resultante se calienta a 50°C a vacío durante 16 horas. Después de esto, el polvo se calienta bajo una corriente de aire seco de 900°C en un horno giratorio. El calentamiento dura aproximadamente 1 hora, después de lo cual el polvo se mantiene a 900°C durante 1 hora. A continuación el catalizador en polvo se enfría y se pone en suspensión en gasolina, siendo la cantidad de gasolina elegida de tal modo que la suspensión contendrá 5 g de catalizador soportado por 100 ml de gasolina. Se analiza una fracción del catalizador en polvo calcinado a 900°C y parece que contiene 0,2% en peso de cromo y 0,20% en peso de aluminio.

## B. Polimerización de etileno

Se añaden 40 ml de suspensión de catalizador a 1500 ml de gasolina anhidra en un autoclave de 3,2 litros con agitación. A continuación, se añaden 0,6 ml de una solución de TIBA de 1 M en  
5 gasolina, después de lo cual el reactor se cierra y se somete a presión por admisión de etileno que contiene 5% de hidrógeno. El autoclave se calienta hasta 85°C y su contenido polimerizó durante 1 hora a una presión total de 4 atm.

El rendimiento de polietileno es 128 g, que corresponde a 1297 g de polietileno por milimol de cromo por atmósfera  
10 de presión de etileno por hora.

El índice de fusión del polietileno cuando se mide conforme con la norma ASTM D-1238 es 0,33.

## Ejemplos 2-20

### 15 A. Preparación de los catalizadores

Del mismo modo que se ha descrito en el Ejemplo 1 se prepararon varios catalizadores en los que la cantidad de cromo sobre el soporte se varió desde la que se ha mencionado en el Ejemplo 1A, variando la relación entre la cantidad de acetyl-acetonato  
20 de cromo (III) y la cantidad de soporte en los Ejemplos 3-17, el acetyl-acetonato de cromo (III) se convirtió con una solución de magnesio-dialcoholo, se varió el período de calentamiento y las temperaturas de calentamiento y se emplearon varios tipos de Aero-sil.

25 Las cantidades y clases de los compuestos empleados,

las cantidades de cromo, aluminio o magnesio expresadas en % en peso del soporte, el tiempo de calentamiento y la temperatura de calentamiento así como los tipos del soporte y activadores se representan en la Tabla 1.

## 5 B. Polimerizaciones

Las polimerizaciones se llevaron a cabo de una forma similar a la descrita en el Ejemplo 1B. Además de los datos del catalizador, la tabla menciona el rendimiento del polímero, la actividad catalítica expresada en gramos de polietileno por milimol de cromo por presión de atmósfera de etileno por hora, el índice de fusión del polietileno y la composición del gas en el reactor; en prácticamente todos estos ejemplos se suministró hidrógeno además de etileno, mientras que en el Ejemplo 18 se empleó también butileno como comonomero en una concentración de 1%. Del Ejemplo 8 se observa que el calentamiento del complejo de acetyl-acetonato de cromo (III)/dibutilmagnesio sobre el soporte durante catorce horas a 120°C proporciona un catalizador que posee una actividad muy pequeña.

### Ejemplo 21

El catalizador se prepara de forma similar a la del Ejemplo 1; los datos referentes a las cantidades y la composición última del catalizador se mencionan en la Tabla. En este Ejemplo la polimerización se llevó a cabo en forma de una polimerización en fase gaseosa durante un período de 1,5 horas a una temperatura de aproximadamente 70°C. El etileno se llevó a través de

una solución de triisobutil-aluminio. La presión durante la polimerización en fase gaseosa era 1 atmósfera.

5

10

15

20

25

Ejemplo	Propiedades del catalizador				calentamiento			activador R <sup>1</sup>		polimero		gas en el reactor	
	Cr	Al	Mg	soporte	tiempo minutos	temperatura °C	TIBA	Mg	MgR <sup>2</sup>	rendimiento	actividad	% C <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub>
	% en peso	% en peso	% en peso				mili moles/l	OR <sup>1</sup>	mili moles/l	PE por mili- mol de	de fusión		
1	0,12	0,20	-	Aerosil 200 V	60	900	0,39	-	-	128	0,33	95	5
2	0,24	0,23	-	Aerosil 200 V	60	900	0,27	-	-	192	0,3	95	5
3	0,17	-	0,37	Aerosil 130 V	60	900	0,53	-	-	226	0,51	90	10
4	0,15	-	0,31	Aerosil 130 V	60	600	0,53	-	-	103	0,04	90	10
5	0,25	-	0,38	Aerosil 130 V	60	750	0,53	-	-	144	0,31	90	10
6	0,13	-	0,19	Aerosil 220 V	60	900	0,13	-	0,44	79	0,86	90	10
7	0,22	-	0,19	Aerosil 220 V	60	900	0,52	-	-	154	0,21	95	5
8	0,22	-	0,19	Aerosil 220 V	840	120	0,52	-	-	32	20	95	5
9	0,25	-	0,21	Aerosil 380	60	900	0,53	-	-	256	0,74	90	10
10	0,25	-	0,21	Aerosil 380	60	900	-	0,60	-	86	0,21	90	10
11	0,25	-	0,21	Aerosil 380	60	900	0,53	0,60	-	106	0,37	90	10
12	0,10	-	0,22	Aerosil 130 V	60	900	0,53	-	-	138	0,02	100	-
13	0,10	-	0,22	Aerosil 130 V	60	900	0,53	-	-	173	1,16	90	10
14	0,10	-	0,22	Aerosil 130 V	60	900	0,53	-	-	78	2,0	80	20

R<sup>1</sup> = n-butilo  
R<sup>2</sup> = n-decilo

Ejemplo	Propiedades del catalizador				soporte	activador		polimero		gas en el reactor				
	Cr	Al	Mg	Calentamiento		TIBA	Mg <sup>R</sup>	MgR <sup>E</sup>	rendi- miento	activi- dad g de PE	indice de fu- sion	% C <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub>	% C <sub>4</sub>
	% en peso	% en peso	en minutos	temperatura °C		mili- moles/l	mili- moles/l		por mi- limol de Cr					
15	0,13	-	0,19	60	900	Aerosil 220 V	0,39	-	115	1131	0,77	90	10	-
16	0,13	-	0,19	60	900	Aerosil 220 V	0,53	-	139	1371	1,04	90	10	-
17	0,13	-	0,19	60	900	Aerosil 220 V	0,78	-	145	1433	1,29	90	10	-
18	0,12	0,20	-	60	900	Aerosil 200 V	0,39	-	121	1229	0,4	94	5	1 <sup>EE</sup>
19	0,09	-	0,19	-	900	SiO <sub>2</sub> poroso	0,53	-	85	1211	0,47	90	10	-
20	0,11	0,19	-	360	900	-	0,39	-	90,4	1000	0,48	95	5	-
21 <sup>E</sup>	0,12	0,20	-	60	900	Aerosil 200 V	-	-	15,6	230	-	100	-	-

<sup>R</sup> Polimerización en fase gaseosa; temp. 70 °C; 1,5 h, C<sub>2</sub> conducido a través de TIBA, presión 1 at.

<sup>EE</sup> veáse texto

### REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la polimerización de un 1-  
-alqueno que contiene 2 a 8 átomos de carbono, sin o en combinación  
con cantidades menores de como máximo 10% en moles de uno o más 1-  
-alquenos que contienen 2 a 8 átomos de carbono, en presencia de un  
catalizador compuesto de un compuesto de cromo soportado y un com-  
puesto organometálico de un elemento del grupo II o III del siste-  
ma periódico, caracterizado porque se emplea un catalizador que  
se ha preparado haciendo reaccionar un compuesto de cromo-1,3-dice-  
to de la fórmula  $\text{Cr}(\text{OCR}_1\text{CR}_2\text{CR}_3\text{O})_3$  en la que  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  pueden ser  
iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alcohol con  
1-10 átomos de carbono y  $\text{R}_2$  puede representar además un átomo de  
hidrógeno, con un compuesto organometálico de un metal del grupo II  
o III del sistema periódico, en el que los grupos hidrocarbilo del  
compuesto que contienen 1-20 átomos de carbono están unidos al me-

tal en cuestión por un átomo de carbono, depositando subsiguientemente el producto de reacción en un soporte inorgánico inerte en una atmósfera no reductora entre 200 y 1200°C, y combinando subsiguientemente el producto resultante, con un compuesto organometálico de un elemento del grupo II o III del sistema periódico.

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el cromo en el compuesto diceto ha sido hecho reaccionar con 0,5-10 moles de un compuesto organometálico de un metal del grupo II o III del sistema periódico por mol de cromo.

3ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado porque se han hecho reaccionar 1-3 moles del compuesto organometálico por mol de cromo unido al compuesto diceto.

4ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-2ª, caracterizado porque el acetyl-acetonato de cromo (III) ha sido hecho reaccionar con un aluminio-trialcoholo.

5ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque el compuesto de cromo-diceto ha sido hecho reaccionar con un magnesio-dialcoholo.

6ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado porque el compuesto de cromo-diceto ha sido hecho reaccionar con un magnesio-dialcoholo disuelto en un hidrocarburo.

7ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque el compuesto de cromo-diceto ha sido hecho reaccionar con un aluminio-trialcoholo.

8ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque el compuesto de cromo-diceto ha sido hecho reaccionar con un hidruro de dialcohol-aluminio o un haluro de dialcohol-aluminio.

5 9ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque el soporte inorgánico inerte es bien alúmina, sílice o una mezcla de alúmina y sílice.

10 10ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-9ª, caracterizado porque el compuesto de cromo soportado ha sido calentado en una atmósfera que contiene oxígeno.

11ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-10ª, caracterizado porque el compuesto de cromo soportado ha sido calentado a 400-1200°C.

15 12ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª, caracterizado porque el compuesto de cromo soportado ha sido calentado a 500-1100 °C.

13ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque el compuesto de cromo soportado ha sido calentado durante 30 minutos hasta 6 horas.

20 14ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-13ª, caracterizado porque 0,01 al 10% en peso del compuesto de cromo, calculado como cromo, ha sido depositado sobre el soporte.

25 15ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14ª, caracterizado porque 0,02 a 2% en peso del compuesto de cromo, calculado como cromo, ha sido depositado sobre el soporte.

16ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª, caracterizado porque 0,05 a 1% en peso del compuesto del cromo, calculado como cromo, ha sido depositado sobre el soporte.

5 17ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-16ª, caracterizado porque la relación molar entre el compuesto organometálico de un metal del grupo II o III del sistema periódico y el compuesto de cromo depositado, soportado y calentado es igual a 0,1:1 a 200:1.

10 18ª.- Procedimiento para la polimerización de un 1-alqueno que contiene 2 a 8 átomos de carbono.

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

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

15

Madrid, 21 MAY 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

20

25