

26 MAYO 1978

ES

11

21

22

NUM. 464417 A1

FECHA DE PRESENTACION

24. NOV. 1977



ESPAÑA

**CONCEDIDA**

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
725.542	22.9.76	EE. UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	Nº 462.508

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CATALITICA DE ETILENO SOLO O CON UNA O MAS ALFA-OLEFINAS ADICIONALES"

71 SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION

C-10844-SF  
Div.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Isaac Jacob Levine y Frederick John Karol

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.153)

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUL 1978

MCG.

La presente invención se refiere a catalizadores para la homopolimerización y copolimerización de etileno y más particularmente a un método para preparar catalizadores de polimerización de cromo con soporte.

Los catalizadores de plimerización del etileno que contienen cromo y titanio son antiguos en este arte. Estos catalizadores fueron una mejora sobre los catalizadores anteriores que contenían cromo solamente en cuanto a que ofrecieron polímeros etilénicos de más bajo peso molecular que se podían procesar con más facilidad que los polietilenos de más elevado peso molecular. En particular varias patentes han descrito métodos específicos para producir catalizadores de cromo modificados con titanio para la polimerización del etileno. La patente estadounidense No. 3.349.067 revela un proceso de preparación de un catalizador de polimerización que comprende poner en contacto un material portador con una solución de compuesto con contenido de cromo en solvente orgánico anhidro. En esta revelación la memoria describe la reacción, en presencia de sílice, de cloruro de cromilo ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) y titanato de tetra (n-butilo) para formar un precipitado, que contiene titanio y cromo, sobre el soporte de sílice. Este tipo de procedimiento, por lo tanto, depende del producto de reacción de cloruro de cromilo y el titanato orgánico a depositarse, en forma no única, sobre el sustrato.

La patente estadounidense No. 3.622.521 describe un

catalizador formado por el agregado, primero, a un soporte, de un compuesto con contenido de cromo usando un medio acuoso y luego el agregado de un compuesto que contiene titanio usando un medio no acuoso. Tal procedimiento comprende el uso de dos solventes diferentes que comprenden dos pasos de deposición separados y distintos. Este procedimiento puede ser trabajoso y conduce a una catálisis no reproducible para la polimerización del etileno.

La patente estadounidense No. 3.879.362 trata de un procedimiento para plimerizar etileno usando un catalizador preparado por (1) calentamiento conjunto de un compuesto de titanio y un material de soporte seleccionado entre sílice, alúmina, zirconia, toria y compuestos de los mismos y (2) calentamiento del producto de (1) con un compuesto de cromo a una temperatura dentro del margen de 350 a 550°C para producir un catalizador activo. Un número de compuestos de cromo es citado en las memorias, incluyendo al bis (ciclopentadienil)cromo, es decir, cromoceno. La principal atención está dedicada a este proceso en dos pasos que comprende al óxido de cromo o al cromato de terc-butilo como fuente del compuesto de cromo.

Todas las vías citadas precedentemente para la preparación de estos catalizadores modificados pueden causar problemas. Los catalizadores son sensibles a los métodos de preparación produciendo con ello polietilenos que varían en propiedades poliméricas tales como peso molecular, distribución

del peso molecular, y densidad. La actividad catalítica también varía según el método de preparación del catalizador.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proveer un catalizador para la polimerización del etileno que es simple de preparar y que exhibe una actividad catalítica constante.

Otros objetos resultarán evidentes para quienes son expertos en el arte al leer la presente memoria.

Un método para preparar un catalizador para la polimerización constante de etileno es provisto por los pasos de:

(1) Secar un soporte de catalizador de óxido inorgánico, con una alta área superficial, seleccionado entre el grupo que comprende alúmina, toria, sílice, zirconia y mezclas de los mismos a una temperatura de 100°C a 800°C;

(2) Suspender el soporte seco obtenido en el paso (1) con un hidrocarburo normalmente líquido anhidro;

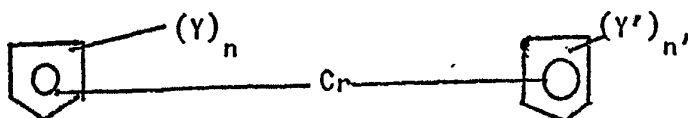
(3) Mezclar la suspensión obtenida en el paso (2) con una solución de un compuesto de cromoceno en un hidrocarburo normalmente líquido y un compuesto de titanio que sea soluble en dicho hidrocarburo y sea calcinable dando  $TiO_2$  por lo cual la mezcla resultante, fuera del hidrocarburo, contiene de 0,2 a 3,0% ponderal de cromo elemental y 1,0 a 10% ponderal de titanio elemental.

(4) Eliminar el hidrocarburo dejando un residuo sólido;

(5) Agregar al residuo proveniente del paso (4) de 0 a 2,5% ponderal de un agente de fluoruración calculado como  $F_2$  y

(6) Calentar el producto del paso (5) en una atmósfera con contenido de oxígeno sustancialmente anhidra a una temperatura de 300°C a 1000°C hasta obtenerse un catalizador activo de polimerización de etileno.

Para las finalidades de la presente invención los compuestos de cromoceno, también denominados compuestos de bis(ciclopentadienil)cromo (II), tienen la estructura:



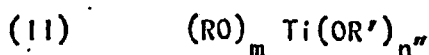
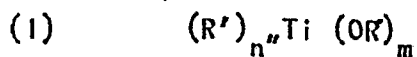
en la cual cada uno de  $Y$  e  $Y'$  es un radical hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono y cada uno de  $n$  y  $n'$  tiene un valor de 0 a 5.

Si bien la mezcla de compuestos de cromoceno y soporte en el paso (3) puede contener de 0,02 a 3% ponderal de cromo, se prefiere usar mezclas que contienen de 0,1 a 1,0% ponderal de cromo.

Los compuestos de titanio que se pueden usar incluyen a todos los que son calcinables danto  $TiO_2$  bajo las condiciones de activación empleadas, e incluyen aquellos revelados en la patente estadounidense No. 3.622.521 y la publicación de la solicitud de patente holandesa 72-10881 (las

revelaciones de estas publicaciones son incorporadas en esta memoria como referencia).

Estos compuestos incluyen a aquellos que tienen las estructuras



en las cuales  $m$  es 1, 2, 3 ó 4;  $n''$  es 0, 1, 2 ó 3 y  $m + n'' = 4$ , en donde  $R$  es un grupo alquilo, arilo o cicloalquilo con 1 a 12 átomos de carbono, y combinaciones de los mismos, tales como aralquilo o alcarilo.

$R'$  es  $R$ , ciclopentadienilo, y grupos alquenoilo con 2 a 12 átomos de carbono, tales como etenilo, propenilo, isopropenilo, o butenilo, y

(III)  $TiX_4$  donde  $X$ , un átomo de halógeno, es flúor, cloro, bromo o yodo.

Los compuestos de titanio incluirían así tetracloruro de titanio, titanato de tetraisopropilo y titanato de tetrabutilo. Los compuestos de titanio son depositados más convenientemente sobre el soporte a partir de una solución de solvente hidrocarbúrico de los mismos.

En el caso de los titanatos orgánicos no hay una interacción aparente entre el compuesto de titanio y el cromo-ceno. La deposición de los compuestos de titanio y cromo se cree que se produce por reacción directa con el sustrato para proveer especies de titanio y como químicamente ancladas.

Este tipo de vía hacia los catalizadores soportados permite una máxima eficiencia de los compuestos de titanio y cromo y permite un control mucho mejor de la preparación del catalizador que el método descrito en la patente estadounidense No. 3.349.067.

El titanio (como Ti) está presente en el catalizador, con respecto al Cr (como Cr), en una relación molar de 0,5 a 180, y preferiblemente de 4 a 35.

Si bien la mezcla en el paso (3) puede contener de aproximadamente 1,0% a 10% ponderal de titanio, se prefiere preparar una mezcla de que contenga del 3 a 7% de titanio sobre la base del peso de la mezcla seca.

No es necesario incluir un agente de fluoruración. Sin embargo, la fluoruración tiene la ventaja de ofrecer una distribución más estrecha del peso molecular y una mejor copolimerización de las alfa-olefinas. Si bien se puede usar hasta aproximadamente el 5% ponderal de agente de fluoruración, se prefiere usar del 0,05 al 1,0% ponderal, calculado como F.

Los compuestos de flúor que se pueden usar incluyen al HF, o a cualquier compuesto de flúor que rinda HF bajo las condiciones de activación empleadas. Los compuestos de flúor que no sean HF que se pueden usar se revelan en la publicación de la solicitud de patente holandesa 72-10881. Estos compuestos incluyen al hexafluorofosfato de amonio, hexafluorosilicato de amonio y tetrafluoroborato de amonio, y

al hexafluorotitanato de amonio.

Los compuestos de flúor son depositados convenientemente sobre el soporte a partir de una solución acuosa de los mismos, o por mezcla en seco de los compuestos de flúor sólidos con los demás compuestos del catalizador antes de su activación.

Los materiales de óxido inorgánico que se pueden usar como soporte en las composiciones de catalizador de la presente invención son materiales porosos que tienen una elevación área superficial, es decir, un área superficial en el margen de 50 a 1000 metros cuadrados por gramo, y un tamaño de partícula de 50 a 200 micrones. Los óxidos inorgánicos que se pueden usar incluyen sílice, alúmina, toria, zirconia, y otros óxidos inorgánicos comparables, así como tales óxidos.

Los hidrocarburos normalmente líquidos pueden ser los alifáticos  $C_5-C_{10}$  o los aromáticos  $C_6-C_{10}$ . Son los preferidos el isopentano, hexano, benceno, tolueno y xileno.

El soporte debe ser secado antes de ponerlo en contacto con el cromoceno y los compuestos de titanio. Esto se realiza normalmente simplemente calentando o presecando el soporte del catalizador con un gas inerte seco o con aire seco antes de usarlo. Se ha encontrado que las temperaturas de secado tiene un efecto apreciable sobre la distribución del peso molecular y el índice de fusibilidad del polímero producido. La temperatura de secado preferida es de 100 a 300°C con temperaturas de 120 a 250°C como las de mayor preferen-

cia.

La activación del catalizador se puede llevar a cabo a casi cualquier temperatura hasta aproximadamente su temperatura de sinterización. El pasaje de una corriente de aire seco o de oxígeno a través del catalizador sostenido durante su activación ayuda a desplazar el agua del soporte. Las temperaturas de activación de 300°C a 900°C durante un corto período de seis horas aproximadamente son suficientes si se usa aire bien seco u oxígeno, y no se permite que la temperatura ascienda tanto como para causar la sinterización del soporte. Una temperatura de activación preferida es de 300°C a 800°C.

Se puede usar cualquier calidad de soporte, pero se prefieren el sílice microesférico de densidad intermedia (MSID) con un área superficial de 300 metros cuadrados por gramo, y un diámetro de poro de 200 angstroms, y un tamaño de partícula promedio de 70 micrones (Calidad W.R. Grace's G-952), y el sílice de densidad intermedia (ID) con un área superficial de 300 metros cuadrados por gramo, un diámetro de poro de 160 angstroms y un tamaño de partícula promedio de 103 micrones (Calidad W.R. Grace's G-56). Cuando se desean polímeros etilénicos de índice de fusibilidad más elevado se prefiere usar sílice con volumen de poros de  $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  y área superficial de  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La invención se describe adicionalmente en los ejemplos que siguen. Todas las partes y porcentajes son ponde-

rales excepto cuando se especifique de otro modo.

### Ejemplo 1

#### Preparación del catalizador

Un sílice de densidad intermedia microesférico de calidad G-952-200 de W.R. Grace and Co. con un área superficial de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo y un diámetro de poro de 200 angstroms se secó a 200°C durante 8 horas. El sílice seco (481 gramos) fue agitado con una solución seca de isopentano que contenía 5,3 gramos de bis(ciclopentadienil)cromo II insustituido (cromoceno) y 168 gramos de titanato de tetraisopropilo. El isopentano fue eliminado por evaporación, dejando un residuo seco que consistía en 1,1% ponderal de cromoceno y 35% ponderal de titanato de tetraisopropilo codepositados sobre el soporte de sílice. El residuo fue activado calentando durante dos horas bajo nitrógeno a 150°C, y luego 2 horas a 300°C. La atmósfera de nitrógeno fue reemplazada por aire y se continuó calentando a 300°C durante dos horas. Finalmente, la temperatura fue elevada a 800°C y mantenida así durante ocho horas.

### EJEMPLO 2

#### Preparación del catalizador

El procedimiento descrito en el ejemplo 1 fue repetido, con las siguientes diferencias:

- (1) La cantidad de sílice usado fue de 400 gramos;
- (2) La cantidad de bis(ciclopentadienil)cromo II

usado fue de 4,4 gramos;

(3) La cantidad de titanato de tetraisopropilo usado fue de 140 gramos; y

(4) El residuo antes de la activación fue tratado con 1,2 gramos de hexafluorosilicato de amonio para efectuar una deposición de 0,3% ponderal sobre el soporte de sílice.

### EJEMPLO 3

#### Evaluación del catalizador

El catalizador preparado en el ejemplo 1 fue evaluado en un reactor de lecho fluido de 35 cm de diámetro (similar al descrito en la patente británica No. 1.253.063) a 84°C y una presión en el reactor de 21 kg/cm<sup>2</sup>/manométrico con una mezcla de buteno/etileno presente en una relación de 0,083. La productividad de catalizador fue de 5,3 gramos/(gramo de Cr x 10<sup>-6</sup>). El producto de copolímero de etileno/buteno tenía una densidad (ASTM-D-1505) de 0,914 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusibilidad (ASTM D-1238) de 0,87 dg/min.

### EJEMPLO 4:

#### Evaluación del catalizador:

El procedimiento usado en el ejemplo 3 fue empleado para evaluar el catalizador preparado en el ejemplo 2 con la excepción de que la relación buteno/etileno fue de 0,084. La productividad del catalizador fue de 4,9 gramos (gramo de Cr x 10<sup>-6</sup>). El producto de copolímero etileno, buteno tenía una densidad de 0,920 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusibilidad de

0,17 dg/min.

#### EJEMPLO 5

##### Preparación del catalizador

El procedimiento descrito en el ejemplo 3 fue modificado en cuando a que se agregó 7 ml de una solución toluénica conteniendo 0,35 gramo de bis (ciclopentadienil)cromo II a una suspensión de n-pentano de 19,8 gramos de sílice 952 que había sido secada a 200°C y agitada bajo nitrógeno durante 1 hora, después de cuyo tiempo se agregaron 6,0 gramos de titanato de tetraisopropilo. El pentano y el tolueno fueron extraídos por evaporación y el residuo fue activado calentando oxígeno a 330°C durante 2 horas y a 720°C durante 17 horas.

#### EJEMPLO 6

##### Preparación del catalizador

Una mezcla de 18,6 gramos de sílice 952 secado a 200°C y 0,34 gramo de bis (ciclopentadienil)cromo II fue agitada en n-pentano durante una hora, tiempo después del cual se agregaron 5,6 gramos de titanato de tetraisopropilo. El n-pentano fue evaporado y el residuo fue mezclado con 0,19 gramo de hexafluorosilicato de amonio. El residuo fue activado por calentamiento en oxígeno durante cuatro horas a 330°C y durante 17 horas a 780°C.

#### EJEMPLO 7

##### Evaluación del catalizador

Un recipiente de reacción a alta presión agitado,

con un espacio vacio de 1000 ml, fue cargado con 0,43 gramo del catalizador preparado en el ejemplo 5 y 40 ml de 1-hexano. El recipiente fue sellado y presurizado con etileno hasta una presión de 14 kg/cm<sup>2</sup> manométrico. Se permitió que prosiguiera la polimerización a 86°C durante 12 minutos. Se obtuvo un rendimiento de 78 gramos de polímero de etileno con un índice de fusibilidad de 147 dg/min. y una densidad de 0,922 g/cm<sup>3</sup>.

En una segunda pasada que se apartó del procedimiento descrito precedentemente sólo en que se usó 0,31 gramo de catalizador y el tiempo de polimerización fue de 15 minutos, se obtuvo un rendimiento de 86 gramos con un índice de fusibilidad de 166 dg/min y una densidad de 0,917 g/cm<sup>3</sup>.

#### EJEMPLO 8

##### Evaluación de catalizador

Se repitió el ejemplo 7 en duplicado usando 0,35 gramo y 0,32 gramo respectivamente del catalizador preparado en el ejemplo 6, y tiempos de plimerización de 30 y 20 minutos, respectivamente. Se obtuvieron productos de polímero de etileno en rendimientos de 120 gramos y 56 gramos. Los índices de fusibilidad fueron de 0,32 dg/min y 0,64 dg/min, respectivamente. Las densidades fueron de 0,918 g/cm<sup>3</sup> y 0,917 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

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

15

20

25

1ª.- Un procedimiento para la polimerización catalítica de etileno solo o con una o más alfa-olefinas adicionales, caracterizado porque comprende emplear como medic catalizador una composición catalítica de polimerización de etileno preparada mediante los pasos de: (1) secar un soporte de catalizador de óxido inorgánico, con una elevada área superficial, seleccionado entre el grupo que comprende alúmina, toria, sílice, zirconia, y mezclas de los mismos a una temperatura de 100°C a 800°C; (2) suspender el soporte seco obtenido en el paso (1) con un hidrocarburo normalmente líquido anhidro; (3) mezclar la suspensión obtenida en el paso (2) con una solución de un compuesto de cromoceno en un hidrocarburo normalmente líquido y un compuesto de titanio que sea soluble en dicho hidrocarburo y sea calcinable dando  $TiO_2$  por lo cual la mezcla resultante, fuera del hidrocarburo, contiene 0,02 a 3,0% ponderal de cromo elemental y 1,0 a 10% ponderal de titanio elemental; (4) eliminar el hidrocarburo dejando un residuo sólido; (5) agregar al residuo del paso (4) de 0 a 2,5% ponderal de un agente de fluoración calculado como F; y (6) calentar el producto del paso (5) en una atmósfera con contenido de oxígeno sustancialmente anhidra a una temperatura de 300°C a 1000°C hasta que se obtiene un catalizador activo de polimerización de etileno.

30

1

2ª.- Un procedimiento para la polimerización catalítica de etileno solo o con una o más alfa-olefinas adicionales.

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

5

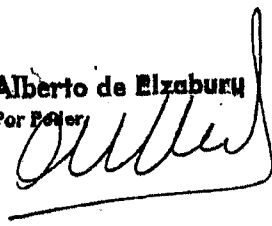
Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24. NOV. 1977

P.A.

10

Alberto de Elizaburu  
For Ester



15

20

25



30

CR. 19117