

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

11	NUMERO	471405	12	A1
21	FECHA DE PRESENTACION	4-Julio-1.978		

20 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

471.405

30	PRIORIDADES:			
31	NUMERO	77/07959	32	FECHA
				18-7-77
			33	PAIS
				Holanda

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

64	TITULO DE LA INVENCION	"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR UN 1-ALQUENO"
----	------------------------	--

71	SOLICITANTE (S)	STAMICARBON B.V.	(2909 ES)
----	-----------------	------------------	-----------

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE	P.O. Box 10, Geleen, Holanda
--	---------------------------	------------------------------

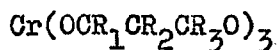
72	INVENTOR (ES)	Lambertus Johannes Maria Augustinus van de Leemput y Hendrikus Willem van der Loo
----	---------------	---

73	TITULAR (ES)	
----	--------------	--

74	REPRESENTANTE	DON FERNANDO DE ELZASURU MARQUEZ	(P.-69.299)
----	---------------	----------------------------------	-------------

MCS/.

1 La invención se refiere a un procedimiento para
polimerizar un 1-alqueno que contiene 2 a 8 átomos de car-
bono, juntamente o no con una cantidad pequeña, como má-
ximo de 10 moles %, de otro u otros 1-alquenos que contie-
5 nen 2 a 8 átomos de carbono, preferiblemente eteno, y op-
cionalmente junto con como máximo 2 moles % de propeno y/o
buteno, en presencia de un catalizador obtenido haciendo
reaccionar un compuesto de cromo-1,3-dicetona de fórmula

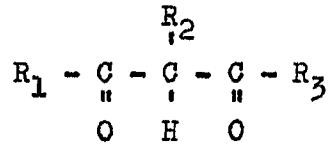


10 en la que R_1 , R_2 , R_3 son iguales o diferentes, y cada uno
representa un grupo alcoholilo que contiene 1 a 10 átomos
de carbono, si bien R_2 puede representar también un átomo
de hidrógeno, con un compuesto organometálico de un metal
del grupo II ó III de la Tabla Periódica, en el que hay
15 unidos grupos hidrocarbilo que contienen 1-20 átomos de
carbono al metal por medio de un átomo de carbono, ponien-
do en contacto después el producto de reacción con un ma-
terial de soporte inorgánico inerte, calentando a conti-
nuación el producto de reacción del compuesto de cromo de-
20 positado sobre el soporte a una temperatura de entre 200
y 1200°C en una atmósfera no reductora, y combinar el pro-
ducto resultante con un compuesto organometálico de un ele-
mento del grupo II o III de la Tabla Periódica.

25 Se ha descrito un procedimiento de este tipo en
la Solicitud de patente Holandesa, no publicada previamen-
te, nº 76.05535.

Los compuestos de cromo de la fórmula anterior
son complejos de cromo de los compuestos 1,3-dicetónicos
de fórmula general

1



5 donde R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado anterior, tal como por ej. acetil-acetona; hexano-2,4-diona; heptano-2,4-diona; octano-2,4-diona; octano-3,5-diona y homólogos de dichos compuestos, en que R_2 es un grupo alcoholo con 1-20 átomos de carbono en lugar de un átomo de hidrógeno. El compuesto dicetónico es preferiblemente acetil-acetona y su compuesto de cromo acetil-acetonato de cromo (III).

10 Un compuesto cromo-1,3-dicetónico de este tipo, preferiblemente el acetil-acetonato de cromo (III), se convierte con un compuesto organometálico de un metal del grupo II ó III de la Tabla Periódica, tal como berilio, 15 magnesio, boro, aluminio o galio. Los grupos hidrocarbilo de estos compuestos son preferiblemente grupos alcoholo con 1-20 átomos de carbono.

20 Son compuestos organometálicos particularmente adecuados los aluminio-trialcoholos y los magnesio-dialcoholos. Los grupos alcoholo en los magnesio-dialcoholos contienen preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono, y en particular 4 a 8 átomos de carbono. Son compuestos de organomagnesio adecuados el dietil-magnesio, dipropil-magnesio, diisopropil-magnesio, dibutil- o diisobutil-magnesio, 25 diamil-magnesio, dihexil-magnesio, dioctil-magnesio, didecil-magnesio, didodecil-magnesio, y también dicicloalcoholo-magnesio con los mismos o diferentes grupos cicloalcoholos con 3 a 12 átomos de carbono, y, preferiblemente, 5 ó 6 átomos de carbono. También pueden haberse unido al magnesio un grupo alcoholo y un grupo cicloalcoholo. Aunque

30

1 son preferibles los compuestos de alcohol- o cicloalcohol
-magnesio, pueden usarse también aril-magnesio, especial-
mente difenil-magnesio, y también ditoluil- y dixilil-mag-
nesio. Los compuestos de diaril-magnesio no son solubles,
5 o lo son poco, en hidrocarburos alifáticos, y por consi-
guiente se disuelven en hidrocarburos aromáticos. Los
compuestos de organomagnesio pueden prepararse por méto-
dos conocidos por sí mismos (véase, por ej. Organometallic
Compounds; Vol. 1; G.E. Coates; M.L.H. Green y K. Wade;
10 Organometallverbindungen; F. Runge). Se usan en particu-
lar disoluciones de alil magnesio preparadas por el proce-
dimiento de la Memoria descriptiva de la patente Holande-
sa 139.981.

15 Son compuestos de aluminio adecuados los trial-
cohol-aluminios y los compuestos de organoaluminio de la
fórmula general $(R_4)_2AlX$, donde R_4 indica un grupo alcohil-
lo con 1-10 átomos de carbono y X indica hidrógeno o un
halógeno. También pueden usarse compuestos de aluminio
que contienen uno o más radicales derivados de dieno, co-
20 nocidos, por ej. por las "Auslegeschriften" Alemanas - -
1.956.353; 1.183.084; 1.136.113 y 1.186.633.

25 La conversión del compuesto cromo-dicetónico,
preferiblemente el acetil-acetonato de cromo (III), con
un compuesto de organomagnesio u organoaluminio puede efec-
tuarse en un disolvente que es inerte para estos compues-
tos. Esta conversión del compuesto de cromo con el com-
puesto organometálico se efectúa preferiblemente en un di-
solvente de hidrocarburo, más en particular en uno o más
hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, heptano o una
30 gasolina ligera que consta sustancialmente de hexanos o

1 heptanos. También pueden usarse hidrocarburos más ligeros, tales como butanos y pentanos, e hidrocarburos más pesados, especialmente fracciones de petróleo, tales como gasolina, queroseno, y gasoil. También pueden usarse como medio de reacción otros disolventes adecuados, tales como hidrocarburos halogenados.

5

10 Los compuestos cromo-1,3-dicetónicos, y especialmente el acetyl-acetonato de cromo (III), son más solubles en hidrocarburos aromáticos que en hidrocarburos alifáticos, y pueden hacerse reaccionar fácilmente con diaril-magnesios que sean solubles en hidrocarburos aromáticos. Por el precio de los disolventes de hidrocarburos aromáticos, y especialmente por su toxicidad, su uso se evita preferiblemente en general, si pueden usarse realizaciones adecuadas del procedimiento en disolventes alifáticos y/o cicloalifáticos. El acetyl-acetonato de cromo (III) es poco soluble en hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos y se dispersará parcialmente en ellos. Si se añade un compuesto de organomagnesio u organoaluminio, el acetyl-acetonato de cromo (III), al menos parte de él, entra en disolución, probablemente formando al mismo tiempo un compuesto complejo con el compuesto de organomagnesio u organoaluminio. La disolución se favorece calentando suavemente, por ej. a una temperatura de 40 a 100°C, o al punto de ebullición del disolvente en el caso de disolventes con inferiores puntos de ebullición. El acetyl-acetonato de cromo (III) en gasolina ligera imparte un color violeta claro, al disolverse una pequeña cantidad. Se forma una disolución de color oscuro con el compuesto de organomagnesio u organoaluminio. En estas disoluciones, la relación

15

20

25

30

1 atómica Mg/Cr ó Al/Cr está comprendida preferiblemente entre 0,5/1 y 10/1, y más particularmente entre 1/1 y 3/1.

5 Una disolución de este tipo se pone en contacto con un soporte inorgánico inerte, por ej. añadiendo lentamente la disolución con agitación a un soporte en suspensión en el disolvente. Puede hacerse que el compuesto de cromo se deposite sobre el soporte por evaporación, siempre que no precipite completamente o en gran proporción de la disolución sobre el soporte. Si el compuesto de cromo se deposita desde la disolución al soporte, ello puede percibirse bien porque la disolución se colorea completamente o en gran parte y el soporte toma color. El

10 soporte y el compuesto de cromo se separan después del vehículo por decantación, filtración o evaporación, y después se calientan a temperaturas de entre 200 y 1200°C en una atmósfera no reductora. Se ha encontrado que la actividad de tal catalizador puede variar ampliamente. Se observó que la actividad es afectada por el método de preparación del componente de cromo y la elección de los materiales de partida para este componente, y la temperatura y el tiempo de calentamiento del soporte con el componente de cromo. Las condiciones más favorables pueden determinarse fácilmente de modo experimental, y usarse en

15 la preparación. Pero si el catalizador se prepara en condiciones similares por lo demás, aún se encuentra que las actividades difieren ampliamente cuando se usan soportes diferentes. En la invención se han establecido las condiciones a cumplir por el soporte con el fin de producir catalizadores, sobre tal soporte, que tienen una actividad

20 excelente para la polimerización de alquenos.

25

30

1 Se ha encontrado que un 1-alqueno que contiene
2 a 8 átomos de carbono puede polimerizarse con altos ren-
dimientos, juntamente o no con cantidades pequeñas, como
máximo de 10 moles %, de otro u otros 1-alquenos que con-
5 tienen 2-8 átomos de carbono, y preferiblemente eteno,
opcionalmente junto con pequeñas cantidades de como máxi-
mo 2 moles % de propeno y/o buteno, en presencia de un ca-
talizador obtenido haciendo reaccionar un compuesto cromo
-1,3-dicetónico de fórmula



en la que R_1 , R_2 y R_3 son iguales o diferentes, y repre-
sentan individualmente un grupo alcohilo que contiene 1-10
átomos de carbono, mientras que R_2 puede representar tam-
bién un átomo de hidrógeno, con un compuesto organometáli-
co de un metal del grupo II o III de la Tabla Periódica,
15 en el que hay unidos grupos hidrocarbilos que contienen
1-20 átomos de carbono al metal por medio de un átomo de
carbono, poniendo en contacto después el producto de reac-
ción con un soporte inorgánico inerte, calentando después
20 el producto de reacción del compuesto de cromo depositado
sobre el soporte a una temperatura de entre 200 y 1200°C
en una atmósfera no reductora, y combinando después el pro-
ducto resultante con un compuesto organometálico de un ele-
mento del grupo II o III de la Tabla Periódica, mientras
25 que el soporte usado es una sílice con un volumen de po-
ros de al menos 1,5 cm³/g y un contenido de sodio de como
máximo 200 ppm (partes en peso por millón de partes en pe-
so de soporte), que es característico de la invención.

30 Se prepara sílice para soportes, especialmente
xerogeles de sílice, formando primero un hidrogel a partir

1 de una disolución de silicato de sodio y un ácido, usual-
mente ácido sulfúrico. Por consiguiente, los geles que
contienen mucho sodio han de lavarse cuidadosamente. Véan-
se, por ej. las Offenlegungsschriften Alemanas 2.411.734
5 y 2.411.735, la Memoria descriptiva de la patente Cana-
diense 967.936, y las Memorias descriptivas de las paten-
tes de los Estados Unidos 2.700.061; 2.763.533; 2.785.051;
3.041.140; 3.081.154; 3.428.425; 3.453.077; 3.652.214;
3.794.713 y 3.819.811.

10 Sin embargo, quedan presentes pequeñas cantida-
des de sodio. Se ha encontrado que pueden tener un efec-
to desfavorable en la actividad final del catalizador du-
rante la calcinación del mismo sobre el soporte. Cuando
hay presentes cantidades apreciables de sodio, por ej. 500
15 ppm o más, tiene lugar algo de sinterización cuando un gel
de sílice se calienta a temperaturas de 800-950°C que son
las más usuales para la calcinación, de modo que el volu-
men de poros se reduce fuertemente, y los geles de sílice
de este tipo son inadecuados como soportes para los cata-
20 lizadores de esta invención. A contenidos de sodio infe-
riores, hay un fuerte descenso del volumen de poros a unas
décimas de cm^3/g durante el calentamiento a 900°C, por
ejemplo, pero en algunos casos la reducción del volumen
de poros es sólo limitada, y el volumen de poros puede
25 llegar aún a al menos $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ tras la calcinación. Se
observa que a un contenido de sodio de más de 200 ppm no
pueden obtenerse catalizadores activos con estos soportes,
ni siquiera cuando tiene lugar sólo una reducción limita-
da de volumen de poros durante el calentamiento. La cau-
30 sa no está completamente clara, pero se supone, aunque --

1 ello no puede considerarse una indicación que comprometa
al solicitante de la presente invención, que tiene lugar
la cristalización del gel de sílice durante el calentamien
to, y que esta cristalización es perjudicial para la for-
5 mación de un catalizador activo sobre tal soporte.

Quando el contenido de sodio es inferior a 200
ppm, el volumen de poros puede disminuir en algunas déci-
mas de cm^3/g durante el calentamiento a, por ej. 900°C, pe
ro estos geles de sílice pueden usarse para preparar cata-
10 lizadores activos si el volumen de poros del gel original
es al menos de 1,5 cm^3/g . El contenido de sodio es prefe-
riblemente como máximo de 150 ppm. La sílice puede exis-
tir en muchas formas diferentes. Los xerogeles de sílice
son los más adecuados para la preparación de los cataliza-
15 dores de esta invención. Se ha comprobado que es favora-
ble secar la sílice que ha de emplearse como soporte del
catalizador, por ej. por calentamiento en aire seco, an-
tes de depositar sobre ella el compuesto complejo de cro-
mo. El secado ha de efectuarse de tal modo que el sopor-
te preferiblemente no contenga más agua fijada físicamen-
te.

La cantidad de compuesto complejo de cromo des-
crito anteriormente que se pone en el soporte puede variar
entre amplios límites, pero en general asciende a 0,01 a
25 10% en peso, calculado como cromo sobre el soporte. Pue-
de usarse una cantidad mayor o menor, pero ello no supone
ventaja alguna. Preferiblemente, se pone compuesto com-
plejo de cromo sobre el soporte en tal cantidad que su
contenido de cromo sea de 0,02 a 2% en peso, y particular-
30 mente 0,05 a 1% en peso. Una vez que el compuesto comple-

1 jo de cromo se ha puesto en contacto con el soporte en un
vehículo, el soporte y el compuesto de cromo se separan
del vehículo por evaporación, decantación o filtración.
Cuando el compuesto de cromo no se deposita sobre el so-
5 porte en cantidad considerable, lo que se observa por el
hecho de que el vehículo no se colorea, o lo hace muy po-
co, el vehículo se separa por evaporación. La atmósfera
no reductora en la que se calienta el soporte con los com-
ponentes de cromo puede ser oxígeno, aire, nitrógeno, di-
10 óxido de carbono, o un gas noble. Preferiblemente, la
atmósfera en la que el calentamiento se efectúa es oxidan-
te, tal como por ej. oxígeno o aire, y el aire con un con-
tenido de oxígeno aumentado o reducido también forma una
atmósfera oxidante.

15 El soporte con compuesto de cromo se calienta
preferiblemente a 400 a 1200°C, y más particularmente a
500 a 1100°C. Los tiempos de calentamiento pueden variar
desde algunos segundos a docenas de horas o más. A tempe-
raturas de 500 a 1100°C, el tiempo de calentamiento puede
20 ser en general de 30 minutos a seis horas. El mejor perío-
do de calentamiento puede determinarse con facilidad ex-
perimentalmente por un experto preparando catalizadores
de composiciones iguales en condiciones iguales en lo de-
más, y variando los tiempos de calentamiento a una tempe-
25 ratura de calentamiento dada, y determinando las propieda-
des del catalizador final.

Preferiblemente, el soporte con el componente
del catalizador, una vez enfriado a temperatura ambiente,
se pone en un disolvente de hidrocarburo, que preferible-
mente es el medio de polimerización. Este disolvente pue-
30

1 de estar formado por hidrocarburos alifáticos o cíclicos,
tales como butano, isobutano, pentanos normales o ramifi-
cados, hexanos, heptanos, octanos, etc., ciclopentano, ci-
clohexano, cicloheptano, ciclooctano, etc., y mezclas, en
5 particular las fracciones obtenidas directa o indirecta-
mente de fracciones de petróleo, tales como gasolina lige-
ra, gasolina, queroseno o gasoil, que pueden contener com-
puestos aromáticos, ciertamente, pero sustancialmente cons-
ta de compuestos alifáticos y/o cicloalifáticos. Técnica-
10 mente también pueden usarse muy bien hidrocarburos aromá-
ticos, tales como benceno, tolueno, xilenos o hidrocarbu-
ros halogenados, pero por razones prácticas, tales como
el precio y la toxicidad, generalmente se prefieren los
hidrocarburos alifáticos o las fracciones de petróleo. Al
15 componente de cromo sobre el soporte se añade un compues-
to organometálico de un elemento del grupo II o III de la
Tabla Periódica, tal como berilio, magnesio, boro, alumi-
nio o galio, que se dispersa en un vehículo inerte.

La relación molar entre el compuesto organometá-
20 lico y el componente de cromo sobre el soporte puede va-
riar entre límites amplios, por ej. de 0,1:1 a 200:1. Las
relaciones están preferiblemente entre 5:1 y 40:1. La po-
limerización de 1-alquenos con los catalizadores según la
invención se efectúa preferiblemente en un vehículo iner-
25 te, en condiciones tales que se obtiene una suspensión del
polímero en el vehículo. En la polimerización de eteno
ésto implica que la temperatura de polimerización se eli-
ge en general por debajo de 110°C, y preferiblemente de
100°C, y más particularmente como máximo 90°C. En disol-
30 ventos muy volátiles, se encuentra que la polimerización

1 es posible incluso a 110°C o a temperatura aún más alta.
Sin embargo, la polimerización puede efectuarse también a
temperaturas más altas, por ej. 150-200°C, obteniéndose
5 generalmente una disolución de polietileno en el vehículo,
que puede tratarse de un modo conocido per se. La polime-
rización puede efectuarse además en forma de la llamada
polimerización en fase gaseosa, de la que se conocen rea-
lizaciones, entre otras, la de la Memoria descriptiva de
10 la Patente Británica 1.373.982. La polimerización de pro-
peno y olefinas superiores puede efectuarse también en un
monómero líquido.

Para obtener una adecuada velocidad de polimeri-
zación, se efectuará usualmente a temperatura elevada,
por ej. 50°C o superior, preferiblemente a temperaturas
15 de al menos 70°C.

La polimerización puede efectuarse a presión at-
mosférica, y también a presión elevada, que será neces-
aria cuando se usan disolventes con bajos puntos de ebulli-
ción, tales como butano, isobutano, pentano. Pueden obte-
nerse rendimientos superiores efectuando la polimeriza-
20 ción bajo presión, de modo que generalmente se usarán pre-
siones elevadas de hasta, por ej. 100 kg/cm². Son posi-
bles las presiones más altas, incluso de hasta, por ej.
2000 kg/cm² o superiores, pero en general no se usan por
razones prácticas.

La polimerización se efectúa preferiblemente a
presiones de entre 6 y 80 kg/cm², y más particularmente
de entre 12 y 50 kg/cm². La cantidad de catalizador se
elige generalmente de modo que el vehículo contiene de
30 0,001 a 10 mmoles, y preferiblemente de 0,01 a 1 mmol, de

1 romo por litro de vehículo.

Las disoluciones o suspensiones obtenidas en la polimerización en un disolvente pueden tratarse de un modo conocido per se.

5 En el procedimiento de la presente invención pueden usarse modificaciones que son conocidas per se. Así pues, el peso molecular puede controlarse añadiendo hidrógeno u otros agentes modificadores que se usan con este fin. La polimerización puede usarse también en dos o más
10 etapas, bien en paralelo o en serie, en las que, si se desea, pueden usarse diferentes composiciones de catalizador, temperaturas, tiempos de permanencia, presiones, concentraciones de hidrógeno, etc. Así, pueden prepararse productos con una amplia distribución de pesos moleculares, eligiendo las condiciones de tal modo que en una de
15 las etapas se forma un polímero con un alto peso molecular, mientras que las condiciones en la otra etapa se eligen de modo que se forma un polímero con un peso molecular comparativamente bajo.

20 La invención se ilustrará además por medio de los ejemplos siguientes, sin estar limitada a ellos.

Ejemplo Comparativo A

a. Preparación del catalizador

25 20,78 gramos de acetyl-acetonato de cromo (III) (59,5 mmoles) se ponen en suspensión en 400 ml de gasolina ligera seca (intervalo de ebullición 65-85°C) en un matraz de 1 litro provisto de un agitador, un condensador de reflujo, y una entrada. Esta suspensión se calienta con agitación hasta que la gasolina hierve, tras lo cual se añaden
30 gota a gota 45 ml de triisobutil-aluminio puro (TIBA).

1 La disolución resultante tiene un color pardo-verde oscuro y contiene sólo trazas de sólidos.

5 Después de filtrar, 15,5 ml de la disolución así obtenida se añaden gota a gota a una suspensión de 20 gramos de Ketjen-F 5 en 250 ml de gasolina seca. El Ketjen-F 5 se ha secado previamente, es decir se ha calentado a 200°C durante 4 horas en aire, que después se sustituyó por nitrógeno seco.

10 El Ketjen-F 5 es un gel de sílice con un volumen de poros de $1,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un contenido de sodio de 220 ppm, que comercializa Ketjen.

15 Al cabo de un tiempo breve la disolución de color oscuro ha perdido su color y el soporte de sílice se ha coloreado. El soporte de sílice con el compuesto de cromo depositado sobre sí se separa del vehículo evaporando la gasolina ligera, tras lo cual el polvo resultante se seca en vacío a 50°C durante 16 horas. A continuación el polvo se calienta a 900°C en un horno giratorio en un flujo de aire seco. Se tarda alrededor de 1 hora en llegar a 900°C, y el polvo se mantiene a esta temperatura durante 6 horas. Después de enfriar, el catalizador en polvo se pone en suspensión en tal cantidad de gasolina que la concentración es de 10 gramos de catalizador sobre soporte por 100 ml de gasolina. Una fracción del catalizador en polvo calcinado a 900°C se analiza y se encuentra que contiene 0,53% en peso de cromo y 0,83% en peso de aluminio.

25 b. Polimerización de eteno

30 1500 ml de gasolina seca se ponen en un autoclave agitado (3,2 litros) y después se añaden 5 ml de sus-

1 pensión de catalizador. A continuación se añaden 0,4 ml
de una disolución de TIBA 1 M en gasolina, tras lo cual
el reactor se cierra y su presión se eleva por medio de
5 eteno con 5% de hidrógeno. El contenido del autoclave se
calienta a 85°C y se efectúa la polimerización durante 90
minutos a una presión total de 4 atm.

La producción de polietileno alcanza sólo 5 gra-
mos, lo que corresponde a una actividad de 30 gramos de
polietileno por mmol de cromo por atmósfera de eteno por
10 hora.

Se determinó el volumen de poros del soporte de
Ketjen-F 5, una vez que se hubo calentado a 900°C del mis-
mo modo que el soporte con catalizador. Era sólo de 0,16
cm³/g.

15 Ejemplo 1

a. Preparación del catalizador

Se repite el procedimiento del ejemplo compara-
tivo, mientras se añaden 15,5 ml de disolución de compues-
to de cromo complejo gota a gota a una suspensión de 15
20 gramos de Ketjen F-7 lavado en 250 ml de gasolina seca.

El Ketjen F-7 es un gel de sílice con un volumen
de poros de 2,0 cm³/g y un contenido de sodio de 300 ppm,
comercializado por Ketjen. En este experimento se usó un
Ketjen F-7 cuyo contenido de sodio se había reducido a 5
25 ppm por medio de un tratamiento de lavado adicional del
gel. El volumen de poros era de 1,6 cm³/g.

El volumen de poros era aún el mismo después de
haber calentado este gel de sílice a 900°C durante 6 ho-
ras.

30 Al cabo de un tiempo corto la disolución de co-

1 lor oscuro había perdido el color y el soporte de sílice
se había coloreado. El soporte de sílice con el compues-
to de cromo depositado sobre sí se separa del vehículo
evaporando la gasolina ligera, tras lo cual el polvo re-
5 sultante se seca en vacío a 50°C durante 16 horas. A con-
tinuación, el polvo se calienta a 900°C en un horno gira-
torio bajo un flujo de aire seco.

Se tarda alrededor de 1 hora en alcanzar 900°C,
y el polvo se mantiene a esta temperatura durante 6 horas.
10 Después de enfriar, el catalizador en polvo se pone en
suspensión en la gasolina necesaria para que la concentra-
ción sea de 0,0048 mmoles de cromo por litro de gasolina.
Se analiza una fracción del catalizador en polvo calcina-
do a 900°C, y se encuentra que contiene 0,50% en peso de
15 cromo y 0,78% en peso de aluminio.

b. Polimerización de eteno

1500 ml de gasolina seca se ponen en un autocla-
ve agitando (3,2 litros) y después se añaden 10 ml de sus-
pensión de catalizador. Después se añaden 0,3 ml de una
20 disolución de TIBA 1 M en gasolina, y después el reactor
se cierra y la presión en su interior se eleva por medio
de eteno con 10% de hidrógeno. El contenido del autocla-
ve se calienta a 85°C y la polimerización se efectúa du-
rante 90 minutos a una presión total de 7 atmósferas.

25 La producción de polietileno alcanza 195 g, que
corresponde a una actividad de 575 gramos de polietileno
por mmol de cromo por atmósfera de eteno y por hora.

Ejemplo 2

30 Se repitió el Ejemplo 1, pero poniendo suficien-
te suspensión de catalizador en el autoclave para que la

1. concentración de cromo fuera de 0,016 mmoles/litro. Además, se añadieron 0,3 ml de una disolución 1M de TIBA. -- Ahora la producción fue de 101 gramos, que corresponde a una actividad de 595.

1

REIVINDICACIONES

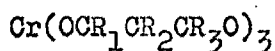
5

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 polimerizar un 1-alqueno que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, juntamente o no con una cantidad pequeña, como máximo de 10 moles %, de otro u otros 1-alquenos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, preferiblemente eteno, opcionalmente junto con como máximo 2 moles % de propeno y/o buteno, en presencia de un catalizador obtenido haciendo reaccionar un compuesto cromo-1,3-dicetónico de fórmula

15



20

en la que R_1 , R_2 y R_3 son iguales o diferentes, y representan individualmente un grupo alcoholilo que contiene 1 a 10 átomos de carbono, al mismo tiempo que R_2 puede representar también un átomo de hidrógeno, con un compuesto organometálico de un metal del grupo II ó III de la Tabla Periódica, en el que hay unidos grupos hidrocarbilo que contienen 1-20 átomos de carbono al metal por medio de un átomo de carbono, poner en contacto después el producto de reacción con un material de soporte inorgánico inerte, calentar a continuación el producto de reacción del compuesto de cromo depositado sobre el soporte a una temperatura de entre 200 y 1200°C en una atmósfera no reductora, y combinar el producto resultante con un compuesto organometálico de un elemento del grupo II ó III de la Tabla Pe-

25

30

1 riódica, caracterizándose este procedimiento porque el soporte del catalizador usado es una sílice que tiene un volumen de poros de al menos $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un contenido de sodio de como máximo 200 ppm.

5 2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque la sílice es un gel de sílice.

3a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1a-2a, caracterizado porque el contenido de sodio de la sílice es como máximo de 150 ppm.

10 4a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR UN 1-ALQUENO".

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

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

Madrid, 04. JUL. 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder

JAC.

27068