

277609



31 JUL 1962

277609

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 24 de Mayo de 1962, con el Núm. 277.609

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA POLIMERIZAR ETILENO"

---

Este invento se refiere a la polimerización de etileno y más particularmente a nuevos catalizadores de polimerización para uso en la misma.

5 Un objeto del presente invento es proporcionar nuevos catalizadores para polimerizar etileno dando polímeros sólidos. Otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento mejorado para polimerizar etileno y proporcionar productos polímeros sólidos de flexibilidad aumentada. Estos y otros objetos del invento se pondrán más  
10 fácilmente de manifiesto por la descripción y discusión -

277609

31



detalladas que se dan a continuación.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona un catalizador de polimerización que comprende óxido de cromo conteniendo cromo hexavalente y un óxido de un metal seleccionado entre níquel y cobalto, asociado con un material seleccionado entre sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de circonio y composiciones de los mismos.

El presente invento proporciona también un método para la preparación de un catalizador de polimerización, que comprende impregnar un material seleccionado entre sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de circonio y composiciones de los mismos, con una sal de un óxido de un metal seleccionado entre níquel y cobalto y con una sal de cromo, secando y activando a temperaturas que llegan sustancialmente hasta 815° C.

El presente invento proporciona además un método para polimerizar etileno que comprende poner en contacto dicho etileno bajo condiciones polimerizantes con un catalizador que comprende óxido de cromo que contiene cromo hexavalente y un óxido de un metal seleccionado entre níquel y cobalto, asociado con un material seleccionado entre sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de circonio y composiciones de los mismos.

Los objetos precedentes se consiguen en líneas generales polimerizando etileno en presencia de un catalizador que comprende óxido de cromo, preferiblemente que contenga cromo hexavalente, y un óxido de un metal seleccionado entre cobalto y níquel asociado con un material seleccionado entre sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de circonio y composiciones de los mismos, para obtener -

277009



un producto sólido. Se prefiere la presencia de, por lo menos, 0,1 por ciento, en peso, aproximadamente, de cromo hexavalente, basado en sobre el catalizador total, ya que así se obtiene la actividad catalítica máxima.

5 En una realización particular, el catalizador comprende óxido de níquel y óxido de cromo, conteniendo cromo hexavalente, soportado sobre sílice-alúmina.

10 Los polímeros de este invento se obtienen por la polimerización de etileno en presencia de un catalizador a una temperatura elevada, preferiblemente en presencia de un disolvente o material diluyente. La reacción se realiza usualmente a una temperatura comprendida entre unos 65,5° C. y unos 170° C y preferiblemente entre los límites de unos 76,6° C. La presión de polimerización se mantiene usualmente a un nivel suficiente para asegurar una reacción en fase líquida, es decir, por lo menos, unos 7,03 a 21,09 kg/cm<sup>2</sup>, según sea la temperatura de polimerización. Si se desea, puede usarse también una presión mayor que puede ascender hasta 35,15 - 49,21 kg./cm<sup>2</sup> o más. La reacción puede realizarse también en fase gaseosa, en cuyo caso la presión puede ser tan baja como la atmosférica. La velocidad de alimentación en un procedimiento en fase líquida con un catalizador de lecho fijo puede variar desde una cifra tan baja como, aproximadamente, 0,1 hasta unos 20 volúmenes de alimentación por volumen de catalizador, siendo los límites preferidos entre, aproximadamente, 1 y, aproximadamente, 6 volúmenes por volumen.

25 El uso de un diluyente en la reacción de polimerización cumple, en general dos finalidades. Como las reacciones son generalmente de naturaleza exotérmica, la presen-

30

277609

31



5  
10  
15  
20  
25  
30

cia de una cantidad de diluyente proporciona un método pa  
ra obtener un control riguroso de la temperatura de reac  
ción. Además, los polímeros formados en la reacción o una  
parte de los mismos, pueden ser de naturaleza pegajosa y,  
si sucede así, la presencia de un diluyente tiende a pre  
venir la adherencia del polímero a las paredes de la vasi  
ja de reacción y del equipo de recuperación que se usa pa  
ra el tratamiento del efluente de la reacción de polimeri  
zación. En general, la cantidad de diluyente es grande en  
relación con la del material olefínico de alimentación.  
Usualmente la olefina constituye entre 0,1 y 25 por cien  
to, aproximadamente, en volumen, de la mezcla y, preferi  
blemente, entre 2 y 15 % aproximadamente, en volumen.

15  
20  
25  
30

El disolvente o diluyente empleado en la reacción de  
polimerización incluye en general los hidrocarburos para  
fínicos. Entre los disolventes más usuales están los alca  
nos acíclicos que tienen entre 3 y 12 átomos de carbono,  
aproximadamente, por molécula, tal como, por ejemplo, pro  
pano, isobutano, pentano normal, isopentano, isooctano, -  
etc. y preferiblemente los alcanos acíclicos que tienen -  
de 5 a 12 átomos de carbono por molécula. Son igualmente  
útiles en la reacción de polimerización los cicloalcanos,  
tales como ciclohexano, metilciclohexano, etc. No se em  
plean normalmente diluyentes aromáticos porque ellos ( o  
las impurezas que contienen) tienden a acortar la vida —  
del catalizador. Sin embargo, si la vida del catalizador  
no es un factor importante en el procedimiento, pueden em  
plearse también disolventes de naturaleza aromática. To  
dos los arriba citados, y además otros diluyentes hidro  
carbonados que son relativamente inertes y están en esta

277609

31



do líquido en las condiciones de reacción, pueden también emplearse en la realización de la reacción de las olefinas para formar polímeros sólidos.

5 La reacción de polimerización puede realizarse como operación de lecho fijo o como operación de lecho movible. Un método preferido para realizar la reacción comprende poner en contacto el etileno alimentado con una papilla de catalizador suspendido en el disolvente o diluyente. El catalizador se mantiene preferiblemente en suspensión por medios adecuados, tal como, por ejemplo, agitación mecánica con un agitador. En este tipo de operación, el efluente de la zona de reacción contiene, además de polímero, catalizador y disolvente, que deben separarse los dos del producto. El disolvente recuperado se devuelve preferiblemente a la zona de reacción. El catalizador puede usarse también de nuevo, usualmente después de regeneración en una atmósfera oxidante para eliminar depósitos carbonosos residuales. En el procedimiento de tipo de lecho movible, la velocidad de alimentación líquida se mantiene usualmente entre los límites de, aproximadamente, 2 y 6 volúmenes por volumen, por hora; la concentración de olefina en la alimentación hidrocarbonada entre los límites de, aproximadamente, 0,1 y 25 por ciento en peso; y la velocidad de catalizador entre los límites de, aproximadamente, 0,1 y 0,5 volúmenes por volumen, por hora.

20 Los catalizadores de este invento comprenden un óxido de un metal del Grupo VIII de la tabla periódica en combinación con óxido de cromo, estando soportados estos óxidos sobre un material soporte adecuado, tal como sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de circonio, o compo-

30

277009

31



5 ciones de los mismos, tal como sílice-alúmina, sílice-óxido de circonio, etc. Los metales del Grupo VIII que se --  
usan en el catalizador son cobalto y níquel. El componen-  
te cromo del catalizador, debe contener cromo hexavalente  
para alcanzar la máxima eficacia, en la preparación de --  
los polímeros de este invento. Preferiblemente, la canti-  
dad de cromo que hay presente en estado hexavalente es --  
por lo menos 0,1 por ciento en peso de la composición ca-  
talítica según se determina por el cromo acuoso soluble que  
10 se separa por lixiviación con agua y analizando el cromo  
disuelto en los líquidos de lixiviación.

Aunque tanto el cobalto como el níquel son útiles pa-  
ra los fines de este invento, no dan necesariamente resul-  
tados equivalentes y el material catalítico preferido es  
15 níquel en forma de óxido de níquel. De los materiales se-  
ñalados uno preferido es el que contiene una composición  
de sílice-alúmina que contiene una proporción preponderan-  
te de sílice y una proporción secundaria de alúmina. En -  
general, las sílice-alúmina preparadas por cualquiera de  
20 los procedimientos bien conocidos en esta técnica anterior,  
son adecuados para los fines de este invento. Un soporte  
que se ha encontrado particularmente eficaz es un soporte  
de 90% de sílice-10% de alúmina coprecipitadas. Se ha en-  
contrado que el tratamiento con vapor de este material de  
25 soporte mejora la actividad y la vida de la composición -  
catalítica en la reacción de polimerización. Un ejemplo -  
típico de tal tratamiento implica poner en contacto el ca-  
talizador con vapor a una temperatura de, aproximadamente,  
592° C- 704° C. durante un período de 4 a 15 horas, aproxi-  
madamente, con vapor diluido con 90-97, por ciento, apro-  
30

277609 31



ximadamente, de aire. Se ha encontrado también que el efecto de la composición catalítica en la reacción de polimerización puede mejorarse pretratando el soporte catalítico con un fluoruro, en solución acuosa o no acuosa, seguido de calentamiento, por ejemplo, a 149- 593° C. durante un tiempo comprendido entre 0,5 y 10 horas, para eliminar fluoruro residual.

Los catalizadores de este invento se preparan por coimpregnación del soporte con el metal del Grupo VIII y cromo o mezclando físicamente un óxido del Grupo VIII dispuesto sobre un material soporte con óxido de cromo dispuesto también sobre el soporte. Los materiales de partida, cuando se usa, por ejemplo, níquel como material del Grupo VIII, pueden comprender sales solubles, tales como nitrato de níquel, cloruro de níquel, sulfato de níquel y análogos.

Se emplean sales análogas y otras sales solubles de los otros metales del Grupo VIII, cuando se incluyen estos metales en la composición catalítica. El cromo puede introducirse en el catalizador en forma de una solución de trióxido de cromo, nitrato crómico, acetato crómico, cloruro crómico, sulfato crómico, cromato amónico, dicromato amónico y otras sales solubles de cromo. Como se ha indicado anteriormente, el material soporte puede prepararse por varios de los procedimientos ya conocidos en esta técnica, tal como por ejemplo, coprecipitación e impregnación. Estos procedimientos son bien conocidos y se han descrito detalladamente en numerosos casos antes de ahora en esta técnica.

Al preparar los catalizadores de este invento, tal

277609

31



como por ejemplo, por coimpregnación, se pone en contacto una solución de una sal del metal del Grupo VIII y trióxido de cromo con el soporte durante un tiempo suficiente - para impregnar el soporte. Después de ésto, se retira el exceso de líquido, por ejemplo por filtración, después de lo cual se seca el catalizador sólido. La operación de secado se realiza a una temperatura por encima del punto de ebullición del agua y que, preferiblemente, no exceda de unos 149° C., y durante un período de tiempo suficiente - para eliminar la mayor parte del agua. En general, esta - operación requiere entre 0,5 y 20 horas, aproximadamente. Después de ésto, el catalizador se activa, calentando preferiblemente en condiciones no reductoras, generalmente - en presencia de oxígeno, usualmente en aire, a temperaturas crecientes hasta 815° C., usualmente de unos 510° C. Esta operación puede hacerse también bajo condiciones reductoras, a condición de que el contenido de cromo hexavalente del catalizador activado sea por lo menos de 0,1 -- por ciento en peso. Esta parte de la operación de preparación del catalizador se verifica usualmente a lo largo de un período de entre 3 y 10 horas, aproximadamente, utilizando aire seco (p.ej: punto de rocío por debajo de -17,7° C. Como la humedad envenena al catalizador, es conveniente realizar el enfriamiento y el almacenamiento del catalizador, después de la activación, en presencia de aire - seco o gas inerte seco, tal como nitrógeno. Las operaciones de secado y activación son análogas a las descritas - detalladamente en la patente belga nº. 535.082.

Cuando los catalizadores se preparan mezclando un - óxido de metal del Grupo VIII depositado sobre un material

277009



soporte con óxido de cromo también depositado sobre un ma-  
terial soporte, se preparan los dos componentes de la --  
mezcla por un procedimiento análogo al usado en la prepa-  
ración del catalizador coimpregnado, es decir, por impreg-  
nación del soporte con una sal del metal, seguido de fil-  
tración, secado y activación. Los dos componentes se mez-  
clan por cualquier medio corriente que sea adecuado para  
proporcionar una distribución uniforme de cada componente  
en la mezcla. La mezcla catalítica puede prepararse antes  
de introducir el catalizador en la zona de reacción, o --  
bien, pueden introducirse separadamente los dos componen-  
tes en dicha zona. En la patente arriba identificada, se  
describe un método detallado para la preparación del com-  
ponente que contiene óxido de cromo del catalizador mixto  
de este invento.

En general, la cantidad de óxidos metálicos conteni-  
dos en la composición catalítica está comprendida entre,--  
aproximadamente, 0,5 y, aproximadamente, 10 por ciento en  
peso, expresada como metal. Preferiblemente, la concentra-  
ción del metal del Grupo VIII y de cromo es entre, aproxi-  
madamente, 1 y, aproximadamente, 4 por ciento en peso del  
catalizador total. La relación del metal del Grupo VIII a  
cromo puede variar dentro de amplios límites, es decir, --  
entre, aproximadamente, 0,5 a 1 y aproximadamente 15 a 1  
en peso. Se ha encontrado que las propiedades del catali-  
zador son afectadas por el método de preparación del cata-  
lizador. Así, por ejemplo, cuando se usa catalizador coim-  
pregnado, conviene mantener la relación molar del metal --  
del Grupo VIII a cromo entre, aproximadamente, 1,5 :1, y  
aproximadamente, 15:1, y preferiblemente, entre, aproxima-

277609

31



damente 2:1, y, aproximadamente, 4:1. Por otra parte, para el catalizador mixto, la relación molar del metal del Grupo VIII a cromo se mantiene generalmente entre los límites de aproximadamente, 0,05 : 1 y 8:1, y preferiblemente entre, aproximadamente, 0,2: 1 y 2:1.

5

Como se ha indicado anteriormente, el catalizador de este invento, después de su uso inicial en la reacción de polimerización y eliminación del efluente de la zona de reacción, puede devolverse a la cámara de reacción para nuevo uso o puede tirarse si se quiere. Cuando se quiere emplear de nuevo el catalizador, se lava primeramente el catalizador con un disolvente hidrocarbonado, tal como pentano o isooctano, a una temperatura comprendida entre los límites de 149° C.-204° C. bajo presión suficiente para mantener el disolvente en fase líquida. Después de esto, cualquier polímero sólido remanente o material carbonoso se elimina del catalizador por combustión con aire, preferiblemente a una temperatura dentro de los límites de, aproximadamente, 482°C.-593°C. El catalizador se devuelve después a la zona de reacción.

10

15

20

El producto de la reacción de polimerización comprende principalmente polímero sólido con pequeñas cantidades de polímero pegajoso o líquido. Tal como aquí se emplea, la denominación de "polímero sólido" se entiende que abarca la porción del producto de polimerización que es normalmente sólida.

25

Los polímeros sólidos producidos aquí se caracterizan por el elevado grado de flexibilidad, tal como se pone de manifiesto por los bajos valores de temperatura de flexión y rigidez y los altos valores de elongación per-

30

277609



5 ciento. Además, los polímeros tienen valores de agrietamiento por tensión muy altos, es decir, gran resistencia al agrietamiento bajo tensión deformadora en presencia de ciertos productos químicos, comprendidos entre, aproximadamente, 650 horas, y 1000 horas y más. Los polímeros preparados mediante el uso de catalizador coimpregnado son particularmente convenientes y tienen valores de elongación comprendidos entre, aproximadamente, 100 y, aproximadamente, 200 por ciento, y valores de agrietamiento de --  
10 tensión que pasan de 1000 horas.

Los productos polímeros sólidos de este invento se utilizan generalmente en aplicaciones en las que se usan plásticos sólidos. Pueden moldearse para formar artículos de cualquier forma que se quiera, tal como por ejemplo, botellas y otros recipientes para líquidos. Debido a su elevado grado de flexibilidad y especialmente por sus propiedades de agrietamiento por tensión, son particularmente --  
15 útiles en la formación de tuberías y conducciones.

Los siguientes ejemplos y pruebas se presentan como ilustrativos de los catalizadores, procedimientos de polimerización y productos polímeros del invento.  
20

#### METODOS DE PREPARACION DEL CATALIZADOR

##### CATALIZADOR I

25 Una solución de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) y nitrato de cromo ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) en agua destilada se preparó de manera que diera una concentración de 0,38 molal con respecto a níquel y 0,38 molal con respecto a cromo. Se agitaron doscientos ml. (200) de sílice-alúmina 90/10 de malla 30-50 en 300 ml. de esta solución durante cinco minu-  
30

277609

31



5        tos. El exceso de solución se escurrió empleando un embudo  
Buchner y un aspirador que se dejó actuar sobre el catali-  
zador durante media hora. El catalizador se secó con agi-  
tación constante en una cápsula de evaporación sobre una  
10        placa caliente a unos 104 ° C. después de lo cual se acti-  
vó en un horno durante cinco horas a 510° C. con una velo-  
cidad espacial de aire seco de 500 a través del cataliza-  
dor. Se dejó enfriar el catalizador en presencia de aire  
seco y se conservó bajo nitrógeno prepurificado. El cata-  
15        lizador contenía 2,96 por ciento en peso de óxido de ní-  
quel más óxido de cromo medidos como níquel y cromo ele-  
mentales, y tenía una relación molar de níquel a cromo de  
0,83.

15        CATALIZADORES II-V

15        Estos catalizadores se prepararon siguiendo sustan-  
cialmente el mismo procedimiento que se siguió en la pre-  
paración del Catalizador I. Las composiciones catalíticas  
finales eran como sigue:

20        El catalizador II contenía 2,71 % en peso de óxido  
de níquel más óxido de cromo valorados como metales ele-  
mentales, y tenía una relación molar de níquel a cromo de  
2,15.

25        El catalizador III contenía 3,68% en peso de óxido  
de níquel más óxido de cromo valorados como metales ele-  
mentales, y tenía una relación molar de níquel a cromo de  
2,51.

30        El catalizador IV contenía 3,82% en peso de óxido de  
níquel más óxido de cromo valorados como metales elementa-  
les y tenía una relación molar de níquel a cromo de 3,50.

277609

31



El catalizador V contenía 3,15% en peso de óxido de níquel más óxido de cromo valorados como metales elementales y tenía una relación molar de níquel a cromo de 6,45.

#### CATALIZADOR VI

5

Se preparó una solución de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) en agua destilada para dar una concentración de 0,76 molar. Se agitaron 200 mililitros de sílice-alúmina 90/10 de malla 30-50 en 300 mililitros de esta solución durante 5 minutos. El exceso de solución se escurrió utilizando un embudo Buchner y un aspirador que se dejó actuar sobre el catalizador durante media hora. Luego se dejó secar el catalizador con agitación constante en una cápsula de evaporación sobre un hornillo a  $104^\circ\text{C}$ ., aproximadamente, después de lo cual se activó en un horno durante 5 horas a  $510^\circ\text{C}$ ., con una velocidad espacial de aire seco de 500 a través del catalizador. Se dejó enfriar el catalizador en presencia de aire seco y se conservó bajo nitrógeno prepurificado.

10

Se preparó una solución de nitrato de cromo ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) en agua destilada para dar una concentración de 0,76 molar. Se agitaron 300 mililitros de sílice-alúmina 90/10 de malla 30-50 en 200 mililitros de esta solución durante 5 minutos. Este material se filtró después, se secó y se activó de una manera sustancialmente igual a como se hizo con la solución de nitrato de níquel-sílice-alúmina para dar un óxido de cromo activado sobre sílice-alúmina.- Se mezclaron después físicamente 1,5 partes del catalizador de óxido de níquel y 1,6 partes del catalizador de óxido de cromo para dar una mezcla catalítica que contenía 2,55%

20

25

30



277609

en peso de óxido de níquel más óxido de cromo valorados como metales elementales y que tenía una relación molar de níquel a cromo de 0,89.

CATALIZADOR VII

5 Este catalizador se preparó sustancialmente de la misma manera que el catalizador VI para proporcionar un catalizador final que contenía 2,50% en peso de óxido de níquel más óxido de cromo valorados como metales elementales, que tenía relación molar de níquel a cromo de 0,24.

CATALIZADOR VIII

10 Este catalizador se preparó sustancialmente de la misma manera que los catalizadores VI y VII. El catalizador final contenía 2,50% en peso de óxido de níquel más óxido de cromo valorados como metales elementales y tenía una relación molar de níquel a cromo de 0,22.

CATALIZADOR IX

20 Se preparó un óxido de níquel activado soportado sobre sílice-alúmina siguiendo sustancialmente el mismo procedimiento empleado en la preparación del catalizador VI. Se agitaron 70 gramos de este material en 108 mililitros de nitrato de cromo ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) en agua destilada teniendo una concentración de 0,74 molar, durante 5 minutos. El ex-  
25 ceso de solución se escurrió usando un embudo Buchner y un aspirador que se dejó actuar sobre el catalizador durante media hora. Luego se secó el catalizador con agitación constante en una cápsula de evaporación sobre una  
30 placa caliente a unos 104°C., después de lo cual se acti-

277609



vó en un horno durante 5 horas a 510°C. con una velocidad espacial de aire seco de 500 a través del catalizador. Se dejó enfriar el catalizador en presencia de aire seco y se conservó bajo nitrógeno prepurificado. El catalizador contenía 4,98% en peso de óxido de níquel más óxido de cromo valorados como metales elementales y tenía una relación molar de níquel a cromo de 0,58.

#### CATALIZADOR X

Se preparó una solución de nitrato de cromo ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) en agua destilada de manera que diera una concentración de 0,76 molar. Se agitaron 300 mililitros de sílice-alúmina 90/10 de malla 30-50 en 200 mililitros de esta solución, durante cinco minutos. Este material se filtró luego, se secó y se activó sustancialmente de la misma manera que los catalizadores I-IX para proporcionar un óxido de cromo activado sobre sílice-alúmina. El catalizador final contenía 2,46% en peso de óxido de cromo valorado como metal elemental.

En los catalizadores I-V el cromo hexavalente comprendía aproximadamente 86 por ciento del cromo total.

En los catalizadores VI-VIII el cromo hexavalente comprendía aproximadamente 89 por ciento del cromo total.

En el catalizador IX el cromo hexavalente comprendía aproximadamente 78 por ciento del cromo total.

En el catalizador X el cromo hexavalente comprendía aproximadamente 89 por ciento del cromo total.

Se realizó una serie de pruebas en un reactor agitado de 1400 mililitros usando los catalizadores descritos y disolvente ciclohexano. En todas las pruebas, todos los

277609

31



5 catalizadores y todo el ciclohexano se cargaron en el reactor antes de comenzar la operación. Tanto el catalizador como el ciclohexano se introdujeron bajo una capa de nitrógeno seco exento de aire. Después de esto, se aplicó calor al reactor y se hizo hervir el ciclohexano hasta de  
10 jarle libre de gases fijos. El reactor se cerró después y se llevó a la temperatura de reacción deseada. Se introdujo etileno a una velocidad de 80 gramos por hora hasta que se alcanzó la presión en el reactor; luego se dejó fluir este material al reactor a una velocidad suficiente para mantener la presión sustancialmente constante. Una  
15 ver terminado el ensayo, se cerró la tubería de etileno, se retiró el calor y se redujo la presión, después de lo cual se sacó el polímero, se secó y se pesó. La separación del catalizador se hizo por filtración a partir de la solución en ciclohexano del producto del reactor a  
20 149<sup>o</sup> C. Durante el ensayo, la presión operatoria fue 31,62 kg./cm<sup>2</sup> y la duración del ensayo fue aproximadamente de 5 horas. La concentración de catalizador fue aproximadamente 0,6 por ciento del peso de disolvente. El peso de olefina por ciento fue aproximadamente 75 por ciento en peso en comparación con el disolvente.

25 Cuando se deseó eliminar la fracción soluble del polímero, se enfrió el filtrado, procedente de la operación de filtración del catalizador, a 26,6<sup>o</sup>C. para precipitar el polímero y luego se filtró. El polímero insoluble se convirtió de nuevo en una papilla dos veces en ciclohexano a temperatura ambiente y se filtró de nuevo. El polímero insoluble en ciclohexano se secó después en vacío a  
30 98,8<sup>o</sup> C. Para polímero que había de retener el material -

31



277609

soluble, el filtrado caliente se evaporó por evaporación brusca ("flash") en una cámara de vacío y la totalidad del polímero se secó bajo vacío a 98,8<sup>o</sup> C.

Los resultados de las pruebas realizadas se dan en la Tabla I.

5

277809

TABLA I

POLIMERIZACION DE ETILENO SOBRE CATALIZADOR DE NIQUEL-CROMO

| Ensayo n°                                     | 1              |           | 2              |           | 3            |           | 4      |           | 5         |                     |
|---|----------------|-----------|----------------|-----------|--------------|-----------|--------|-----------|-----------|---------------------|
|   | Catalizador n° | Retenidos | Catalizador n° | Retenidos | II           | II        | II     | III       | Retenidos | Retenidos Separados |
| Ni/Cr, molar                                  | 0,83           |           | 0,50           |           | 2,15         | 0,44      | 2,51   | 0,57      |           |                     |
| Concen. de catalizador, peso %                | 0,41           |           | 0,48           |           | 0,48         | 0,44      | 0,57   | 0,57      |           |                     |
| Temp. de reacción ° C.                        | 115            |           | 115            |           | 115          | 132       | 115    | 115       |           |                     |
| Temp. de reacción, horas                      | 4,12           |           | 5,75           |           | 5,18         | 6,0       | 4,83   | 4,83      |           |                     |
| Velocidad de reacción, Kg/Kg/hr.              | 11,2           |           | 13,0           |           | 18,7         | 11,6      | 18,2   | 18,2      |           |                     |
| Propiedades del polímero                      |                |           |                |           |              |           |        |           |           |                     |
| Sólidos solubles                              | -              |           | -              |           | -            | -         | -      | -         | 2,81      | 2,73                |
| Sólidos solubles, peso %                      | 0,03           |           | 0,05           |           | 0,04         | 0,04      | 0,08   | 0,06      | 0,04      | 0,06                |
| Índice de fusión                              | 123 ± 1,1      |           | 123 ± 1,1      |           | sin "meseta" | 118 ± 2,2 | 119    | 116 ± 2,2 | 120 ± 1,1 | 120 ± 1,1           |
| Punto de fusión, ° C                          | 0,964          |           | 0,964          |           | 0,945        | 0,946     | 0,945  | 0,946     | 0,946     | 0,943               |
| Densidad                                      |                |           |                |           | 89,000       | 66,000    | 66,905 | 66,700    | 66,700    | 99,800              |
| Peso mol (Visc.)                              |                |           |                |           | -8,8         | -5        | 1,1    | -10       | 1,1       | -10                 |
| Rigidez                                       |                |           |                |           | 64,4         | 2,60      | 56,6   | 3,40      | 73,3      | 3,40                |
| Temp. de flexión, ° C.                        |                |           |                |           | 4,69         | 5,72      | 1,72   | 4,09      | 1,72      | 4,10                |
| Rigidez de flexión                            |                |           |                |           |              |           |        |           |           |                     |
| Dist. por calor, ° C                          |                |           |                |           |              |           |        |           |           |                     |
| Impacto (Izod.)                               |                |           |                |           |              |           |        |           |           |                     |
| Resistencia a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup> |                |           |                |           | 237,59       | 240,84    | 247,45 | 239,93    | 237,59    | 238,09              |
| Moldeo de compresión                          |                |           |                |           | 283,51       | 282,60    |        | 289,42    | 283,51    |                     |
| Moldeo de inyección                           |                |           |                |           |              |           |        |           |           |                     |
| Elongación, %                                 |                |           |                |           | 5,97         | 8,22      | 3,64   | 8,15      | 11,76     | 12,28               |
| Moldeo de compresión                          |                |           |                |           | 1,96         | 0,70      |        | 2,81      |           |                     |
| Moldeo de inyección                           |                |           |                |           |              |           |        |           |           |                     |
| Agrietamiento de tensión, horas,              |                |           |                |           | 1000         |           |        |           |           |                     |

271009

271009

TABLA I (continuación)

| POLIMERIZACIÓN DE ETILENO SOBRE CATALIZADOR DE NIQUEL-CROM |            |           |           |           |           |             |           |  |  |  |  |
|--|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|--|--|--|--|
|  | 6          | 7         | 8         | 9         | 10        | 11          | 12        |  |  |  |  |
|  | comprimado |           |           | mixto     |           | Cr sobre Ni |           |  |  |  |  |
|  | IV         | V         | VI        | VII       | VIII      | IX          | X         |  |  |  |  |
| Ensayo no  |            |           |           |           |           |             |           |  |  |  |  |
| Catalizador  | IV         | V         | VI        | VII       | VIII      | IX          | X         |  |  |  |  |
| Catalizador no   | 3,50       | 6,45      | 0,8       | 0,24      | 0,22      | 0,58        | 0         |  |  |  |  |
| Ni/cr.molar  | 0,6        | 0,55      | 0,5       | 0,88      | 0,88      | 0,61        | 0,55      |  |  |  |  |
| Concn.catalizador, peso %                                  | 115        | 115       | 115       | 115       | 115       | 115         | 115       |  |  |  |  |
| Temp. de reacción, °C                                      | 4,0        | 4,0       | 5,5       | 5,0       | 4,55      | 4,83        | 4,0       |  |  |  |  |
| Tiempo de reacción, hr.                                    | 11,2       | 2,7       | 1,8       | 9,8       | 6,9       | 11,0        | 18        |  |  |  |  |
| Velocidad de reacción, Kg/Kg/Hr.                           |            |           |           |           |           |             |           |  |  |  |  |
| Propiedades del polímero                                   | Retenidos  | Retenidos | Retenidos | Retenidos | Separados | Retenidos   | Separados |  |  |  |  |
| sólidos solubles   | -          | -         | -         | -         | 5,93      | -           | 1,34      |  |  |  |  |
| Sólidos solubles, peso %                                   | 0,15       |           | 2,88      | 0,40      | 0,27      | 0,01        | 0,02      |  |  |  |  |
| Índice de fusión   | 118 ± 1,1  | 115 ± 1,1 | 118       | 117 ± 1,1 | 120 ± 1,1 | 120 ± 2,2   | 122 ± 2,2 |  |  |  |  |
| Punto de fusión, °C.                                       | 0,943      | 0,938     | 0,939     | 0,941     | 0,941     | 0,963       | 0,958     |  |  |  |  |
| Densidad   | 55,600     | 42,275    |           | 66,000    | 77,200    | 79,800      | 117,000   |  |  |  |  |
| Peso molecul. (visc.)                                      |            |           |           | -17,2     | -30       | 10          | 126,000   |  |  |  |  |
| Rigidez  |            |           |           | 2,25      |           |             | 10,5      |  |  |  |  |
| Temp. de flexión, °C.                                      |            |           |           | 69,4      |           |             | 61,6      |  |  |  |  |
| Rigidez de flexión   |            |           |           | 1,62      |           |             | 7,47      |  |  |  |  |
| Dist. por calor, °C  |            |           |           | 200,63    |           |             | 298,63    |  |  |  |  |
| Impacto (Izod.)  |            |           |           | 239,56    |           |             | 384,37    |  |  |  |  |
| Resistencia a la tracción                                  | 215,32     |           |           | 223,57    |           |             | 294,74    |  |  |  |  |
| Moldeo de compresión                                       |            |           |           | 263,70    |           |             | 345,73    |  |  |  |  |
| Moldeo de inyección  |            |           |           |           |           |             | 411,63    |  |  |  |  |
| Elongación, %  | 112        |           |           | 42        |           |             | 54        |  |  |  |  |
| Moldeo de compresión                                       |            |           |           | 48        |           |             | 16        |  |  |  |  |
| Moldeo de inyección  |            |           |           |           |           |             | 13        |  |  |  |  |
| Agrietamiento de tensión, horas                            |            |           |           |           |           |             | 105       |  |  |  |  |



277609

Métodos de ensayo

5 La densidad se midió, sobre una muestra moldeada - por compresión, por un método de flotación. Una mezcla de metilciclohexano y tetracloruro de carbono se ajustó al mismo peso específico de la muestra haciendo flotar la muestra en la mezcla. Después se midió el peso específico del líquido suspensor con una balanza de Westphal.

10 Las temperaturas de distorsión térmica se determinaron sobre muestras moldeadas por inyección de acuerdo con el método ASTM D 648-45T.

15 La temperatura de flexión es el límite de temperatura mínimo de utilidad como plástico no rígido. Es la temperatura a la cual el módulo de elasticidad en la torsión del material es  $9.490 \text{ kg/cm}^2$ . Las mediciones se hicieron de acuerdo con el método ASTM D 1043-49T.

20 La resistencia a la tracción es la carga de tensión máxima por área unidad de sección transversal original soportada por la muestra que se examina. La elongación es la dilatación registrada en el momento de la ruptura de la muestra expresada como porcentaje de la longitud original de la sección de elongación medida. Las mediciones se hicieron con el aparato de tracción Instron de acuerdo con el método ASTM D 639-52T (dimensiones de muestra moldeada por inyección) y ASTM D 412-49T. La velocidad de tracción fue de 50,80 cm./min.

25 La resistencia al impacto (Izod) es un ensayo de la resistencia a la fractura por carga de choque (ASTM D 256 -42T)

30 El índice de fusión es la velocidad de extrusión de un termoplasto a través de un orificio de longitud y diámetro

277609



metro especificados bajo condiciones especificadas de temperatura y presión. Se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 1238-52T.

5 La rigidez a la flexión es un ensayo de flexibilidad sencillo ideado por D.G. Stechert, de Gates Rubber Company, y publicado en la 123 Reunión Anual de la ACS en Los Angeles, en 1953. El ensayo utilizaba una muestra de 1,27 cm. x 0,31 cm. x 20,94 cm. que se dobla en forma de U entre dos superficies planas paralelas conectadas por un enlace de pantógrafo. Conociendo la curvatura productora de la fuerza y la distancia en que se dobla la muestra, es posible calcular la rigidez a la flexión. El ensayo es útil únicamente para comparar la rigidez de muestras de la misma sección transversal (determinada sobre muestras de tracción de moldeo por inyección)

10 El agrietamiento por tensión ambiental se ensayó a 50<sup>o</sup> C. de acuerdo con el método ideado por DeCoste, Malm y Wallder de Bell Telephone Laboratories (reseñado en Ind. and Eng. Chem. 43, 117(1951)). Estos ensayos miden la resistencia de los polímeros al agrietamiento bajo esfuerzos poliaxiales en un ambiente químico. El producto químico empleado fué Igepal, que es alcohilaril polietilenoglicol éter.

20 La temperatura de fragilidad se ensayó de acuerdo con el método ASTM D 846-52

25 Punto de fusión. El punto de fusión se determinó fundiendo una muestra del polímero y dejándole enfriar lentamente, representándose gráficamente la temperatura en función del tiempo para obtener una curva de enfriamiento. La temperatura correspondiente a un "plató" en la curva -

277609



de enfriamiento se tomó como punto de fusión.

Peso molecular. Los pesos moleculares se calcularon de acuerdo con la ecuación:

5

$$M = \frac{4,03 \times 10^3 \times \eta_i \times 14}{2,303} = 24,500 \eta_i.$$

donde

M es el peso molecular promedio y  $\eta_i$  es la viscosidad inherente tal como se determina para una solución de 0,2 --  
10 gramos del polímero en 50 cc. de tetralina a 130° C. (Véase Ind. Eng. Chem. 35, 1108 (1943).

Rigidez. La rigidez se determinó de acuerdo con la norma D 747-50.

15 Hay que advertir que los catalizadores de este invento (I-VIII) proporcionan productos que tienen un grado de flexibilidad muy elevado en comparación con el catalizador de cromo (X) y el catalizador de níquel-cromo preparado por impregnación de níquel-alúmina con cromo (IX).  
20 Por ejemplo, la elongación por ciento (moldeo por compresión) de los productos obtenidos usando catalizadores I-VIII llega hasta 175 por ciento y da un promedio de 100 por cien en comparación de 35-50 por ciento para los polímeros de los catalizadores IX y X. La flexibilidad mejorada es particularmente apreciable en los productos obtenidos al realizar la reacción de polimerización en presencia de los catalizadores coimpregnados (I-V). También hay  
25 que advertir que las temperaturas de flexión y los valores de rigidez de los productos de los catalizadores de este invento son notablemente menores que los producidos con los catalizadores IX y X. También es de destacar la --  
30

277609



resistencia al agrietamiento por esfuerzo de los polímeros obtenidos, particularmente de los polímeros obtenidos con el catalizador coimpregnado.

Los catalizadores de este invento proporcionan productos que contienen un elevado porcentaje de polímeros sólidos. En la Tabla II se presenta un análisis típico:

TABLA II

ANALISIS DEL PRODUCTO DE LA POLIMERIZACION DE ETILENO SOBRE CATALIZADOR DE NIQUEL-CROMO COIMPREGNADO (Ni/ Cr = 2,51 molar) a 115 ° C.

| <u>Componente</u> | <u>Peso % de etileno reaccionado</u> |
|-------------------|--------------------------------------|
| 1-buteno          | 4,0                                  |
| 2-buteno          | 2,4                                  |
| Hexenos           | 3,5                                  |
| Octenos           | 0,2                                  |
| Decenos           | 0,1                                  |
| Polímero sólido   | 89,8                                 |

Habiendo, pues, descrito el invento mediante ejemplos específicos del mismo, se sobreentenderá que no han de deducirse limitaciones o restricciones indebidas del mismo por ello, sino que el alcance del invento se define por las reivindicaciones que figuran al final.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se



277609

presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5 1.- Un método para polimerizar etileno que incluye poner en contacto etileno con un catalizador que contiene óxido de cromo en condiciones de polimerización, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador comprende -- óxido de cromo que contiene cromo hexavalente y un óxido de un metal seleccionado entre níquel y cobalto, asociado con un material seleccionado entre sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de circonio y sus composiciones.

10 2.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho etileno y catalizador se ponen en contacto a una temperatura en el margen de desde substancialmente 65,5º C hasta 162,5º C, en una proporción con respecto a la relación del catalizador de, desde 15 substancialmente 1 hasta 6 volúmenes por volumen.

20 3.- Un método de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho etileno y catalizador se ponen en contacto en presencia de un diluyente hidrocarburo líquido inerte seleccionado de los hidrocarburos parafínicos y naftenicos que tienen desde 3 hasta 12 átomos de carbono, manteniéndose suficiente presión en la zona de reacción para asegurar una reacción en fase líquida.

25 4.- Un método de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la reacción de polimerización se realiza en la fase gaseosa.

30 5.- Un método para preparar un catalizador para utilizarlo en el método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque se impregna un material -

277609



seleccionado entre sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de circonio y sus composiciones, con una sal de un óxido de un metal seleccionado entre níquel y cobalto, y con una sal de cromo, se seca y se activa a temperaturas de hasta substancialmente 815,5° C.

5  
6.- Un método de acuerdo con el punto 5, caracterizado por el hecho de que dicho material se impregna con una sal de un óxido de un metal seleccionado entre níquel y cobalto, secándose y activándose después dicho material impregnado, se impregna un material seleccionado entre sílice, alúmina, óxido de torio, circonio y sus compuestos, con una sal de cromo, después se seca y se activa dicho material impregnado de cromo, y se mezclan los materiales secados y activados en una cantidad en el margen de desde substancialmente 0,05:1 hasta 8:1 y, preferiblemente, desde 0,2:1 hasta 2:1 moles de níquel o cobalto por cada mol de cromo.

10  
15  
7.- Un método de acuerdo con el punto 5, caracterizado por el hecho de que dicho material se coimpregna con una sal de un metal seleccionado entre níquel y cobalto y con una sal de cromo.

20  
25  
8.- Un método de acuerdo con el punto 7, caracterizado por el hecho de que se coimpregna sílice-alúmina con una sal de níquel seleccionada entre nitrato de níquel, cloruro de níquel y sulfuro de níquel, y con una sal de cromo seleccionada entre nitrato crómico, acetato crómico, cloruro crómico, sulfuro crómico, sulfato amónico y dicromato amónico.

30  
9.- Un método de acuerdo con los puntos 7 u 8, caracterizado por el hecho de que la relación molar de ní-



277609

31 JUL

quel a cobalto a cromo se mantiene en el margen de desde substancialmente 1,5:1 a 15:1 y, preferiblemente, en el - margen de desde substancialmente 2:1 a 4:1.

10.- Un método para polimerizar etileno.

5

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

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

Madrid, 31 JUL. 1962

Alberto de Elzaburr  
Por Poder