

277821



P.- 22.880

A 64.123

Case 9410 JRH (AMS)

17 SEP. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 30 de Mayo de 1.962, con el Núm.277.821

en

ESPAÑA

por DIEZ años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR POLIMEROS OLEFINICOS SOLIDOS"

---

La presente invención se refiere a un perfeccionamiento en un procedimiento para la polimerización de olefinas en presencia de un catalizador que contiene óxido de cromo. En un aspecto de la invención, ésta se refiere a un procedimiento perfeccionado para fabricar, con altos rendimientos, polímeros olefínicos de gran peso molecular.

Recientemente ha sido revelado por J.P.Hogan y R.L.Banks, en la patente U.S. 2.825.721 concedida el 4 de marzo de 1958, que es posible producir polímeros y copolímeros singulares, por contacto de una o más olefinas con un catalizador que com-

277821



prende como ingrediente esencial óxido de cromo, en el cual se incluye una apreciable proporción de cromo hexavalente. El óxido de cromo viene ordinariamente asociado con al menos otro óxido, y en particular al menos un óxido elegido de entre el grupo que comprende la sílice, alúmina, óxidos de circonio y de torio. La carga olefínica de alimentación empleada para la polimerización es al menos una olefina elegida de entre una clase de monocolefinas que poseen un máximo de 8 átomos de carbono por molécula y no tienen ramificación alguna, cerca del doble enlace, antes de la posición 4. Como ejemplos de olefinas que pueden ser polimerizadas mediante el procedimiento descrito se citan el etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno y 1,3-butadieno. También pueden prepararse, utilizando el catalizador que contiene óxido de cromo, copolímeros tales como los de etileno-propileno y etileno-butadieno. La temperatura para la reacción de polimerización está usualmente comprendida entre los límites aproximados de 37,8 y 260°C. prefiriéndose a menudo, en la polimerización de etileno, una temperatura comprendida entre 107° y 191°C. La presente invención tiende a un perfeccionamiento del método revelado en la patente de Hogan y Banks. Así, se ha descubierto que llevando a cabo la polimerización en presencia de cierta mezcla diluyente, como más adelante se describe, se obtiene ciertos resultados y ventajas inesperados, en particular por lo que concierne al rendimiento total de productos poliméricos.

Es objeto de esta invención un procedimiento perfeccionado para la polimerización de olefinas polimerizables en presencia de un catalizador que contiene óxido de cromo.

Otro objeto de la invención es un procedimiento mediante el cual pueden obtenerse polímeros olefínicos sólidos de

277821



gran peso molecular, con altos rendimientos totales, expresados en polímero producido por kilogramo de catalizador empleado.

5 Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento para preparar polímeros olefínicos, en el cual el medio de reacción empleado en la polimerización puede ser fácilmente separado del producto polimérico.

10 Otro objeto más de la invención consiste en un procedimiento para preparar polímeros olefínicos sólidos, en el cual el catalizador puede ser separado, a elevadas velocidades de filtración, de la solución polimérica que se obtiene en la polimerización.

15 Otros objetos y ventajas más de la invención se irán desprendiendo para aquellas personas versadas en la materia, del estudio de la exposición que se acompaña.

20 El presente invento reside en un procedimiento perfeccionado para polimerizar olefinas polimerizables en presencia de un catalizador que contiene óxido de cromo. Hablando en términos generales, el procedimiento comprende la etapa de poner en contacto una olefina polimerizable con una suspensión de un catalizador que contiene óxido de cromo en una mezcla hidrocarburada líquida de hexano normal y ciclohexano. Se ha descubierto que llevando a cabo la polimerización en presencia de semejante mezcla diluyente, la productividad del catalizador se aumenta de modo inesperado. Asimismo, utilizando  
25 la mezcla diluyente de esta invención como medio de reacción, se obtienen mejores velocidades de filtración de catalizador cuando a continuación se separa el catalizador de la solución polimérica. Cuando se preparan copolímeros (por ejemplo, copolímeros de etileno y propileno o de etileno y buteno-1),  
30

277821



según se ha visto asimismo, la utilización de la mezcla diluyente facilita en alto grado la separación del diluyente respecto del polímero. Aún surgen otras ventajas del empleo de la mezcla diluyente específica de esta invención, como se irá viendo por la descripción que sigue.

La mezcla diluyente a que se hace referencia más arriba funciona como medio inerte, dispersante y de transmisión de calor, en la práctica del procedimiento de polimerización. La mezcla de hexano normal y ciclohexano es un disolvente de la carga olefínica de alimentación, y del polímero formado en el proceso, a la temperatura a la cual se lleva a cabo la polimerización. El ciclohexano constituye al menos un 15% en peso de la mezcla diluyente total, siendo el resto de la mezcla hexano normal. La mezcla diluyente contiene de preferencia de 15% a 85% en peso de ciclohexano y de 85% a 15% en peso de hexano normal. Una mezcla diluyente particularmente deseable, según se ha determinado, es la que contiene aproximadamente un 25% en peso de ciclohexano y un 75% en peso de hexano normal. Aún cuando en la mezcla diluyente pueden tolerarse otras parafinas en pequeña proporción, las fracciones individuales empleadas para componer la mezcla son preferiblemente de gran pureza (por ejemplo, 90% y superior).

El catalizador empleado en el procedimiento de esta invención comprende, como ingrediente esencial, óxido de cromo, que de preferencia incluye una proporción apreciable de cromo hexavalente. El óxido de cromo va usualmente asociado al menos con otro óxido, en particular con al menos un óxido elegido de entre el grupo que comprende sílice, alúmina, óxidos de circonio y de torio.

277821



El contenido de óxido de cromo del catalizador puede oscilar entre 0,1% y 10% o más en peso (por ejemplo, hasta alrededor del 50% o más, y usualmente 50% o menos), pero el margen preferido es el comprendido entre 2% y 6% en peso, expresado como cromo elemental. Un componente no crómico preferido es un conjunto o preparado de sílice y alúmina que contiene sílice en proporción principal y alúmina en proporción secundaria. Si bien el método de hacer el preparado de sílice y alúmina afecta indudablemente y en cierta extensión a la actividad del catalizador, parece que los preparados hechos por cualquiera de los procedimientos ya conocidos para formar estos preparados catalíticamente activos (por ejemplo, coprecipitación e impregnación) son operantes o eficaces para el procedimiento de esta invención. Los métodos para la preparación y activación de este catalizador se describen con detalle en la mencionada patente de Hogan y Banks. Un método satisfactorio para producir el catalizador comprende el uso de un catalizador de cracking comercial, envejecido al vapor de agua, que comprende un gel coprecipitado que contiene aproximadamente 90% en peso de sílice y 10% en peso de alúmina. Este gel es impregnado con una solución acuosa de un compuesto de cromo que puede convertirse térmicamente en óxido de cromo. Son ejemplos de tales compuestos el trióxido de cromo, nitrato de cromo, acetato de cromo y cromato amónico. El preparado resultante de la etapa de impregnación es secado y puesto luego en contacto, durante un periodo de varias horas y a una temperatura aproximadamente comprendida entre 232° y 316°C, preferiblemente entre unos 482° y 538°C, en condiciones no reductoras, por ejemplo, con una corriente esencialmente anhidra

277821



(punto de rocío, preferiblemente, de  $-17,8^{\circ}\text{C}$  o menos) de un gas que contiene oxígeno, tal como el aire. Para preparar el catalizador también puede emplearse con ventaja un preparado comercial de sílice-alúmina microesferoidal.

5 El catalizador empleado en el presente procedimiento está en forma de polvo relativamente fino, de modo que puede mantenerse fácilmente en suspensión en la mezcla líquida de hidrocarburos. El polvo de catalizador tiene generalmente un tamaño de partículas de malla 100 y aún menor,  
10 preferiblemente de 100 micras y menos. Si bien el tamaño de partículas del catalizador no es crítico, éstas deben ser lo bastante pequeñas para que puedan mantenerse fácilmente en suspensión en la mezcla líquida de hidrocarburos.

15 La concentración del catalizador en la zona de reacción puede variar entre límites bastante amplios, y el valor efectivo de la concentración dependerá en alto grado de consideraciones prácticas. En general, la concentración de catalizador en la zona de reacción está comprendida usualmente entre los límites de 0,005% a 5% en peso, preferiblemente  
20 de 0,01% a 1,0% en peso, basado en la cantidad total de mezcla diluyente presente en la zona de reacción. El tiempo de residencia o de contacto utilizado en la práctica del presente procedimiento puede variar ampliamente para un cuadro dado cualquiera de condiciones de trabajo.  
25 Ahora bien, el tiempo de contacto para un cuadro particular cualquiera de condiciones de trabajo no ha de ser tan largo que permita la acumulación de una concentración excesiva de polímero en la zona de reacción. Puede decirse que el tiempo de contacto estará en general comprendido entre  
30 0,1 y 12 horas, y de preferencia entre 1 y 5 horas.

277821



La temperatura a la cual se realiza la reacción de polimerización está usualmente comprendida entre alrededor de 38° y unos 260°C. Usualmente se prefiere trabajar a una temperatura comprendida entre 107° y 191°C. Al llevar a cabo la polimerización en presencia de la mezcla diluyente de esta invención, se ha descubierto que hacen falta temperaturas de reacción algo superiores (por ejemplo, de unos 5°C más) para obtener un producto polimérico comparable al polímero obtenido empleando un solo diluyente, tal como el ciclohexano. Al hablar de polímeros "comparables", se tiene la intención de referirse a polímeros de igual índice de fusión. La presión en la zona de polimerización sólo necesita ser suficiente para mantener la mezcla líquida de hidrocarburos esencialmente en la fase líquida. Esta presión oscila de ordinario entre alrededor de 7 y unos 49 kg/cm<sup>2</sup>. Ahora bien, ha de sobrentenderse que es posible emplear presiones mayores y menores sin salirse por ello del espíritu o del ámbito de la invención.

Puede obtenerse una más completa comprensión del invento con referencia al dibujo que se acompaña, que es un esquema de circulación ilustrativo de una forma preferida de realización del invento. Si bien la invención se estudiará con respecto a la polimerización del etileno utilizando una mezcla de ciclohexano y hexano normal como diluyente o medio de reacción, se sobrentiende que el presente invento es en general aplicable a la polimerización de al menos una olefina polimerizable. La presente invención es particularmente aplicable a la polimerización de monoolefinas alifáticas, y especialmente a la de aquellas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono por molécula y no poseen

277821



ramificación alguna más próxima al doble enlace que en la posición 4. Entre los ejemplos de monoolefinas preferidas se incluyen el etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-etil-1-hexeno, 6-metil-1-hepteno, 4-etil-1-hexeno, butadieno, isopreno y similares. También pueden polimerizarse mezclas de las monoolefinas, conforme a esta invención, para preparar copolímeros, tales como los copolímeros de etileno y propileno, etileno y 1-buteno, y similares.

10 Como se indica en el dibujo, en el sistema entra, por la tubería o línea de conducción de entrada 10, una mezcla diluyente que contiene, por ejemplo, 25% en peso de ciclohexano y 75% en peso de hexano normal. A la mezcla diluyente se le agrega un catalizador, que de preferencia tiene un tamaño de partículas de 100 micras o menor, por medio de una tubería 11 que conecta el depósito de almacenamiento 12 del catalizador con la tubería 10. La suspensión de catalizador en la mezcla diluyente, que así se forma, es introducida luego mediante bombeo en el recipiente de reacción 13. El catalizador puede ser, por ejemplo, un catalizador de sílice-alúmina-óxido de cromo preparado por impregnación de un gel de 90% en peso de sílice y 10% en peso de alúmina con trióxido de cromo, seguida de un secado y caldeo en aire para obtener un preparado catalizador que contiene aproximadamente 2,0% en peso de cromo, en forma de óxido de cromo del cual aproximadamente la mitad está en la forma de cromo hexavalente.

25 El etileno entra en el sistema por la tubería de entrada 14, y es puesto en íntimo contacto con la suspensión de catalizador en el recipiente de reacción 13. Se prevén medios adecuados de agitación 16 movidos por un motor (que no se re-

277821



presenta), para facilitar la puesta en contacto y mantener el catalizador en suspensión en la mezcla de reacción. La zona de reacción es mantenida a una temperatura comprendida entre 107° y 191°C, en tanto que la presión en el recipiente de reacción 13 es tal que la mezcla diluyente se mantiene esencialmente en la fase líquida. Aún cuando no hay nada crítico acerca de la presión de reacción, salvo lo de que sea suficiente para mantener el medio de reacción en la fase líquida, la presión está comprendida generalmente entre los 7 y 49 kg/cm<sup>2</sup>. Al llevar a efecto la polimerización con la mezcla diluyente de esta invención, según se ha visto, es posible obtener elevadísimos índices de productividad con el catalizador. Por ejemplo, en el caso de la producción de polietileno, se pueden obtener rendimientos hasta de 1250 kg y más de polímero por kilogramo de catalizador. De modo correspondiente, se pueden obtener altos rendimientos globales empleando otros monómeros en el procedimiento.

El efluente que se retira del recipiente de reacción 13 por la tubería 17 comprende una solución polimérica que contiene catalizador y pequeñas cantidades de etileno sin reaccionar. El efluente de la zona de reacción se hace pasar a la zona de extracción de etileno 18, donde el etileno que no ha reaccionado se vaporiza y se saca luego como cabeza por la tubería 19. Este material puede devolverse entonces al recipiente de reacción 13 de la polimerización. La solución de polímero es retirada de la zona de extracción de etileno por una tubería 21, e introducida a continuación en la zona de extracción de catalizador 22.

En la zona de extracción del catalizador, la solución

277821



5 polimérica es tratada de modo que se elimina esencialmente todo el catalizador de la solución. En un método de tratamiento, que se describe con mayor detalle en la solicitud de patente U.S. nº. 606.427, presentada el 27 de Agosto de 1.957, la solución de polímero se hace pasar un filtro discontinuo de hoja y por un filtro de disco, que se hacen trabajar en serie. Con este sistema de filtración, según se ha descubierto, se obtienen factores de velocidad de filtración rendimiento de pasos mucho más elevados (litros/hora/m<sup>2</sup> x litros/m<sup>2</sup>) cuando la carga de alimentación es una solución polimérica que contiene ciclohexano y hexano normal como hidrocarburos líquidos. Por ejemplo, en una operación de filtración con una solución polimérica que contenía polietileno de un índice de fusión de 0,2 disuelto de una mezcla de ciclohexano y hexano normal, se obtuvo un factor de velocidad de filtración rendimiento de paso de 480.000 l<sup>2</sup>/h/m<sup>4</sup>. Filtrando una solución de un polímero similar en ciclohexano se obtiene usualmente un factor de velocidad de filtración-rendimiento de paso de unos 400.000 l<sup>2</sup>/h/m<sup>4</sup>. Durante la filtración de una solución de polímero que contenía un copolímero de un índice de fusión de 0,4 y una densidad de 0,935, y que había sido producido en presencia de la mezcla diluyente de esta invención, se obtuvo un factor de velocidad de filtración-rendimiento de paso de 495.000 l<sup>2</sup>/h/m<sup>4</sup>. Con un copolímero similar producido en presencia de ciclohexano, se obtiene normalmente un factor de velocidad de filtración-rendimiento de paso de unos 248.000 l<sup>2</sup>/h/m<sup>4</sup>. Así, como puede verse, se obtienen mejores resultados con el filtro cuando se filtran soluciones poliméricas obtenidas a base de la presente polimerización que cuando se emplean solu-

10

15

20

25

30

277821

75



ciones poliméricas obtenidas de una polimerización a base de un diluyente único, tal como el ciclohexano. Aun cuando en general se prefiere emplear dos filtros en serie, como antes se ha dicho, pueden utilizarse otros medios para separar el catalizador de la solución polimérica. Por ejemplo, es posible emplear una serie de centrifugadoras como se describe en la solicitud de patente U.S. 606.140 presentada el 24 de Agosto de 1.956, en la actualidad patente U.S. 2.914.518 de J.E. Cottle. La tubería 23 conectada a la zona 22 de extracción de catalizador proporciona medios para retirar de aquella zona el catalizador gastado. La solución polimérica esencialmente libre de catalizador se retira de la zona de extracción de catalizador por una tubería 24.

A su retirada de la zona 22, la solución de polímero se hace pasar a una zona de ajuste de concentración 26, en la cual se ajusta la concentración de la solución de polímero. La concentración de polietileno en la mezcla diluyente es por lo general reducida, y el disolvente se separa o retira de la zona 26 por una tubería 27. Ahora bien, si la concentración es alta puede agregarse diluyente a la zona 26 por una tubería 28. La solución en la zona 26 es enfriada, por ejemplo, a unos 116°C, bien por evaporación de diluyente o por adición de diluyente frío a aquella zona. La solución polimérica se ajusta en general de modo que la concentración de polímero en la misma esté comprendida entre el 1% y el 8% en peso, y de preferencia de 2% a 5% en peso. Ahora bien, ha de sobrentenderse que no se tiene la intención de limitar el invento al tratamiento de soluciones de polímero de una concentración particular cualquiera.

La solución polimérica, de la concentración deseada,



se retira de la zona 26 de ajuste de concentración a través de una tubería 27. La solución de polímero se hace pasar luego a la T mezcladora 31 donde se mezcla, por ejemplo, con 1 a 5 volúmenes de agua fría, introducidos en la T por una tubería 32. La mezcla de polímero, hidrocarburos líquidos y agua permanece en la zona 31 durante un tiempo suficiente para producir la precipitación de esencialmente todo el polímero. El tiempo de permanencia o residencia en la zona depende de la temperatura final de la mezcla, pero ha de ser suficiente para dejar que el polímero se endurezca por completo. A continuación, se hace pasar la dispersión resultante a una zona de separación ("stripping") 34 con vapor de agua, donde los hidrocarburos líquidos son separados del polímero precipitado y del agua. La zona de separación se hace funcionar de preferencia a una presión aproximadamente igual a la atmosférica y a unos 77°C, aun cuando pueden utilizarse presiones y temperaturas mayores y menores. Para evitar la aglomeración del polímero granular, es importante que el polímero no se encuentre en condición glutinosa o pegajosa en la zona de separación. Cuando se preparan polímeros de una densidad de aproximadamente 0,955 e inferior (por ejemplo, copolímeros de etileno y buteno-1) en presencia de ciclohexano como único diluyente, es necesario hacer funcionar el separador de vapor al vacío (por ejemplo, a 0,53kg/cm<sup>2</sup> de presión absoluta) para poder realizar la operación de separación a temperaturas (por ejemplo, de unos 60°C) a las cuales el polímero no esté glutinoso o pegajoso. Ahora bien, empleando el diluyente mixto de esta invención se ha visto que el copolímero granular no está glutinoso a la temperatura superior. Como consecuencia, puede hacerse trabajar

277821



la zona de separación a la presión atmosférica, eliminándose de ese modo la necesidad de mantener un vacío en la zona de separación. La zona de separación 34 con vapor de agua está provista de un agitador 36 para mantener las materias sólidas en dispersión. Aun cuando para suministrar calor a la zona de separación se pueden emplear unos medios usuales cualesquiera, se prefiere generalmente emplear vapor de agua. El vapor de agua se le suministra a la zona de separación por una tubería 37, recuperándose la mezcla diluyente por una tubería 38. La corriente retirada por la tubería 38 contiene vapor de agua y vapores de hidrocarburo que pueden ser condensados y separados luego en un equipo adecuado cualquiera. Después del secado, la mezcla diluyente así separada puede emplearse luego en el proceso de polimerización. Puede hacerse referencia a la solicitud de patente U.S. 712.908, presentada el 3 de Febrero de 1.958 por R.G. Wallace, para una más completa descripción del método arriba mencionado para recuperar polímeros de soluciones de hidrocarburos. Aun cuando este método de recuperación de polímeros es particularmente adecuado para uso en la recuperación del polímero producido en el presente proceso de polimerización, se sobrentiende que es posible emplear, en la práctica del presente invento, cualquier método adecuado para la recuperación de polímeros.

De la zona de separación 34 con vapor de agua se retira, por una tubería 39, una suspensión de polímero en agua. Esta suspensión se hace pasar luego a una zona 41 de separación de fases, en la cual el polímero sólido es separado del agua. El agua se retira de la zona 41 por una tubería 42, en tanto que el polímero sólido, que flota a la superficie

277821 15



es retirado de la zona por cualquier medio adecuado, tal como una hélice 43. El polímero así extraído de la zona 41 se hace pasar a la zona de secado 44 a través de un conducto 46. De la zona de secado se retira el polímero seco por un conducto 47, y se hace pasar luego a la zona de extrusión 48. El polímero recuperado de la zona de extrusión, usualmente en forma de hilos, es luego enfriado, después de lo cual puede cortarse en trozos más pequeños y enviado a almacenes o tratado de otro modo, según convenga.

La invención puede comprenderse mejor con referencia al ejemplo ilustrativo que sigue y al que, sin embargo, no se desea limitar indebidamente la invención.

#### E J E M P L O

Se realizaron conforme a la presente invención varias operaciones de polimerización, utilizando un recipiente de reacción de 227 litros con agitación. Asimismo se realizaron varias operaciones de control, a fin de poner de manifiesto los inesperados resultados obtenidos al proceder conforme al presente invento.

Las tiradas u operaciones se realizaron de manera continúa, empleando un catalizador que contenía 2,5% en peso de óxido de cromo, calculado como cromo. El catalizador, que iba soportado sobre base de sílice y alúmina, fué activado haciendo pasar aire por un lecho fluidizado caldeado de partículas de catalizador hasta hacer bajar a  $-17,8^{\circ}\text{C}$  el punto de rocío del aire efluente de la zona de activación. Las operaciones de polimerización realizadas conforme al presente invento se llevaron a cabo en presencia de una mezcla diluyente que contenía 75% en peso de hexano normal y 25% en pe-

277821



T A B L A I

Operación nº.	1(f)	2	3(f)A	4	5(f)	6
Temperatura de activación del catalizador, °C	544,4	537,8	554,4	543,3	537,8	544,4
Caudal entrada etileno, kg/h	10,4	9,1	10,9	12,7	10,6	13,2
Caudal entrada buteno, kg/h	—	—	(c)0,91	(b)0,68	(a)6,4	(b)5,9
Relación etileno-buteno en la carga de entrada	—	—	93/7	95/5	70/30	70/30
Caudal entrada disolvente, kg/h						
Ciclohexano (d)	78,7	—	78,7	—	72,8	—
Disolvente mixto (e)	—	66,0	—	86,4	—	91,0
Temp. carga disolvente, °C	100	98,9	93,3	90,6	25,6	21,1
Temp. zona reacción, °C	139,4	130,0	132,8	129,4	120,0	117,2
Presión zona reacción at	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5
Tiempo residencia en zona de reacción, horas	1,9	2,0	1,9	1,5	2,1	1,5
Concentración de polímero en zona reacción, % peso	7,1	7,1	7,3	7,5	6,7	7,3
Concentración catalizador en zona reacción, % peso	0,012	0,0057	0,010	0,0060	0,042	0,0080
Productividad del catalizador, kg polímero/kg catalizador	587	1250	713	1250	160	909
Densidad (g)	0,962	(i)	0,949	0,953	0,940	0,935
Índice fusión polímero (h)	0,36	0,19	0,74	0,55	0,91	0,57

277821



- (a) 72% de buteno-1
- (b) 97% de buteno-1
- (c) 94% de buteno-1
- (d) Composición indicada en la tabla II
- 5 (e) 75% en peso de n-hexano, 25% en peso de ciclohexano; la composición se indica en la tabla II
- (f) Operaciones de control
- (g) Para la determinación de la densidad se prepara una muestra moldeando por compresión el polímero a una temperatura de 160°C y una presión de 700 a 1060 kg/cm<sup>2</sup> en una prensa hidráulica de Pasadena. La muestra se mantiene a unos 160°C hasta que se derrite por completo. A continuación, es enfriada desde 160°C a 121°C a la velocidad aproximada de 7,3°C por minuto. La muestra se dejó enfriar a menos de 10 65,6°C antes de sacarla de la prensa. La muestra resultante es aproximadamente de 76 x 76 x 1,6 m . De esta muestra se corta un pequeño trozo y se inspecciona para asegurarse de que no tiene huecos. La pequeña muestra se coloca en el receptor de muestras de una balanza de Westphal. Entonces se introduce en el receptor tetracloruro de carbono y metilciclohexano en proporciones tales que la muestra queda suspendida en la solución mixta, esto es, ni flota ni se hunde. Después de proporcionados los líquidos de modo que el polímero queda suspendido en ellos sin hundirse ni flotar a una temperatura de 20°C, el peso específico de la mezcla de líquidos es igual al del polímero sólido. A continuación se saca la muestra de polímero del líquido y se mide la densidad del líquido en la balanza de Westphal a una temperatura de 20°C. Esta densidad es igual a la del polímero. Para la mayoría de los fines prácticos, el peso 25 30

27782175



específico puede considerarse idéntico a la densidad. No obstante, si se desea una conversión precisa a unidades de peso específico (gramos por centímetro cúbico), éste puede referirse fácilmente al del agua a 4°C mediante cálculos que evidentemente se hallan al alcance de toda persona entendida en la materia. La precisión de una única determinación de densidad se encuentra de ordinario dentro de  $\pm 0,0002$ .

(h) Determinado con arreglo al método de la ASTM D-1238-52T, excepto en la modificación que sigue: La muestra del polímero se dejó salir por extrusión del aparato de ensayo, hasta que en la materia extruída se dejaron de observar burbujas de aire. Entonces se puso en marcha un cronómetro y se cortó la materia en extrusión con una espátula al cabo de los 9 y los 11 minutos. Se pesó la parte cortada del minuto 9 al 11. Este peso fué multiplicado por 5, dándose como valor del índice de fusión.

(i) No determinada.



277821

T A B L A II

	<u>Hexano normal</u>	<u>Ciclohexano</u>
2-metilpentano . . . .	0,6	-
3-metilpentano . . . .	5,7	-
Hexano normal . . . .	85,1	-
Metilciclopentano . .	6,5	-
2,2-dimetilpentano . .	0,7	2,4
Benceno . . . . .	0,4	-
2,4-dimetilpentano . .	0,8	5,1
Ciclohexano . . . . .	0,4	91,1
1,1-dimetilciclopentano	-	0,9
2,3-dimetilpentano . .	-	0,1
2-metilhexano . . . .	-	0,4
	<hr/>	<hr/>
	100,2	100,0

277821



5 Del estudio de los datos consignados en la tabla I puede deducirse que la productividad del catalizador utilizando una mezcla diluyente fué al menos doble que la productividad alcanzada empleando ciclohexano como diluyente único.

10 Por lo que antecede, es evidente que conforme a la presente invención se ha logrado un perfeccionamiento en la polimerización de olefinas, merced al cual es posible obtener polímeros sólidos de elevado peso molecular con elevadísimos rendimientos globales expresados en función de polímero producido por kilogramos de catalizador utilizado. Los polímeros así producidos tienen utilidad en aplicaciones en las que en general se utilizan materiales plásticos. Pueden ser moldeados o extruídos para hacer recipientes y tubos flexibles, o bien pueden emplearse como aislamiento o como revestimiento de depósitos, para citar tan sólo unas pocas aplicaciones.

15 Para toda persona entendida en la materia es evidente que pueden hacerse variantes y modificaciones de la invención, a la luz de la exposición que antecede. Tales variantes y modificaciones se consideran claramente comprendidas dentro del ámbito y espíritu de la invención.

- N O T A -

25

Los puntos de invención propia, no nueva pero no establecida practicada ni divulgada en España que se presentan para que sean objeto de esta patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

30

1.- Un procedimiento para producir polímeros olefinicos

27 78217 SEP



sólidos, que comprende polimerizar por lo menos una 1-olefina alifática que contiene de 2 a 8 átomos de carbono por molécula y que no tiene ramificación más cercana al doble enlace que la posición 4, en presencia de un catalizador que comprende óxido de cromo, incluyendo cromo exavalente y, por lo menos un óxido seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de torio y óxido de circonio, caracterizado por la mejora de que se realiza la polimerización en presencia de una mezcla que consiste esencialmente en hexano normal y ciclohexano a una temperatura en el margen de 107 a 190°C y a una presión suficiente para mantener dicha mezcla en fase líquida, conteniendo dicha mezcla de 15 a 85% en peso de ciclohexano y de 85 a 15% en peso de hexano normal.

2.- Un procedimiento para producir polímeros olefínicos sólidos que comprende polimerizar por lo menos una 1-olefina alifática que contiene de 2 a 8 átomos de carbono por molécula y que no tiene ramificación más próxima al doble enlace que la posición 4, en presencia de un catalizador que comprende óxido de cromo, incluyendo cromo hexavalente, y por lo menos un óxido seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de torio y óxido de circonio, caracterizado por la mejora de que la polimerización se realiza con dicho catalizador en suspensión en una mezcla que consiste esencialmente en hexano normal y ciclohexano a una temperatura en el margen de 107 a 190°C, y a una presión suficiente para mantener dicha mezcla en fase líquida, conteniendo dicha mezcla de 15 a 85% en peso de ciclohexano y de 85 a 15% en peso de hexano normal.

3.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 2, en el

277821



cual se polimeriza etileno en presencia de dicho catalizador.

4.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 2, en el cual se polimeriza propileno en presencia de dicho catalizador.

5.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 2, en el cual una mezcla de etileno y propileno se polimeriza en presencia de dicho catalizador.

6.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 2, en el cual una mezcla de etileno y 1-buteno se polimeriza en presencia de dicho catalizador.

7.- Un procedimiento para polimerizar por lo menos una 1-olefina alifática que tiene de 2 a 8 átomos de carbono por molécula y ninguna ramificación más próxima al doble enlace que la posición 4, poniendo en contacto la misma con un catalizador que contiene óxido de cromo, incluyendo cromo hexavalente, y por lo menos, un óxido seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de torio y óxido de circonio, caracterizado por la mejora que comprende realizar la polimerización con dicho catalizador en suspensión en una mezcla diluyente que consiste esencialmente en hexano normal y ciclohexano a una temperatura en el margen de 107 a 190°C y a una presión suficiente para mantener dicha mezcla en fase líquida, conteniendo dicha mezcla diluyente de 15 a 85% en peso de ciclohexano y de 85 a 15% en peso de hexano normal; y recoger un polímero sólido resultante.

8.- Un procedimiento para producir polímeros olefinicos sólidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y con los fines

277821



que se han especificado.

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

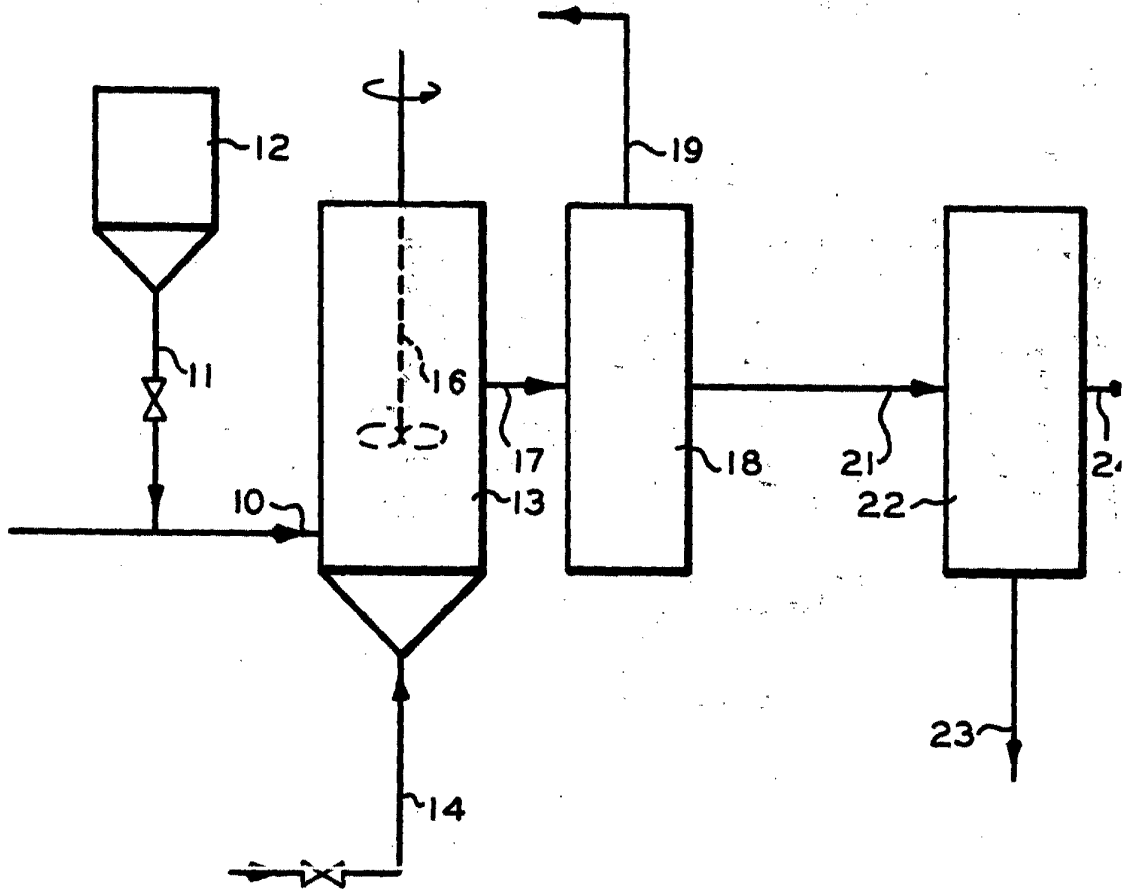
Madrid, 7 SEP. 1962

5

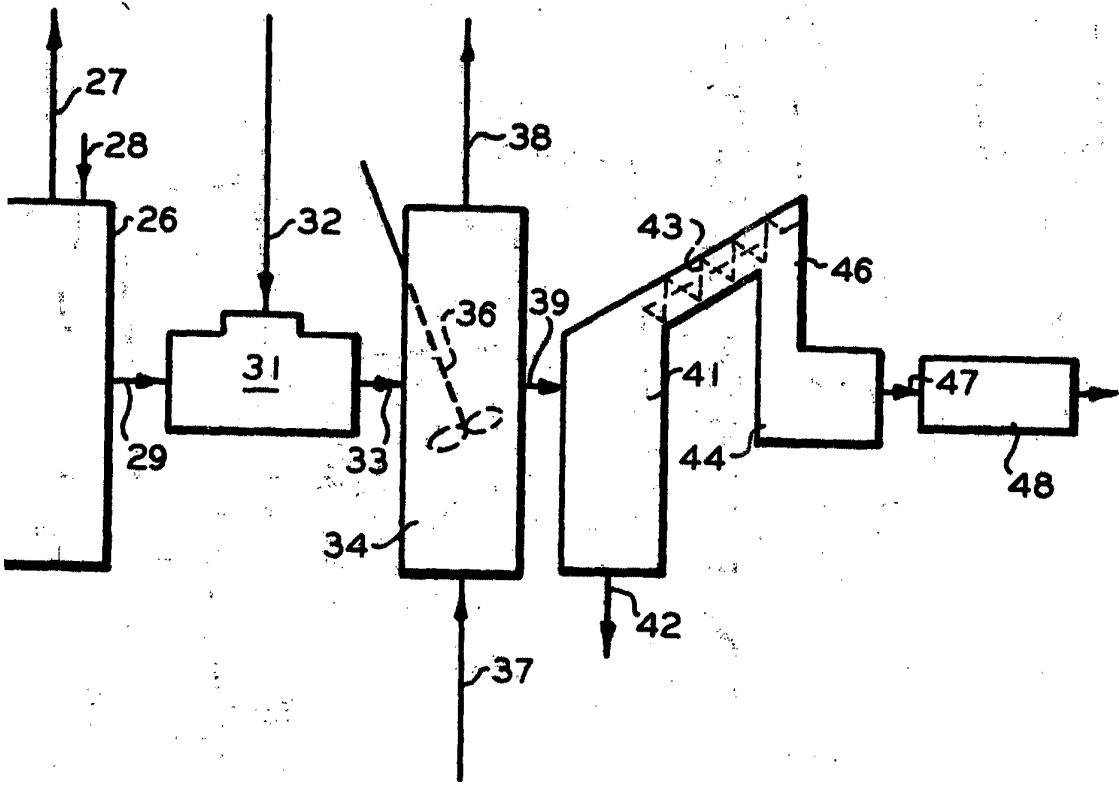
P. A.

Alberto de Elzabur  
C/ de Foces

277221



277821 17 SEP



Alberto de Elzabiz  
Por Paden