

30 MAY. 1963



P.- 24.343

A 68.614
Case 11.706 TRH (AMS)

286138

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 16 de marzo de 1963, con el núm. 286.138

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN METODO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE POLI-
MERIZACION MEJORADO"

=====

Este invención se refiere a nuevos catalizadores y a un método para producir los mismos. Esta invención se refiere más especialmente, a nuevos catalizadores de polimerización a base de óxido de cromo. Esta invención se refiere, en un aspecto, a un método para producir un catalizador nuevo soportado de óxido de cromo, mediante la adición de óxido de cromo a gel de sílice poroso finamente dividido. Esta invención se refiere, en otro aspecto, a un método para mejorar el índice de fusión de polímeros olefinicos, realizando la formación de los mismos en pre-

sencia del catalizador mejorado de la presente invención.

30 MAY



Los catalizadores de óxido de cromo soportado son muy conocidos por su capacidad para polimerizar olefinas, especialmente etileno, para obtener polímeros sólidos útiles. Sin embargo, ciertos procesos de polimerización que utilizan un catalizador que contiene óxido de cromo, tienen una tendencia a producir un polímero de peso molecular más elevado que el conveniente para algunas finalidades. Tales polímeros de alto peso molecular exhiben un índice de fusión correspondientemente bajo, el cual es una medida de la capacidad de extrusión o de elaboración del polímero. Un ejemplo de uno de tales procesos es el proceso de polimerización en forma de partículas (reacción en un no disolvente por debajo del punto de reblandecimiento del polímero), que es económicamente atractivo pero que produce polímeros de un peso molecular muy grande.

El índice de fusión es en su mayor parte una función del peso molecular del polímero. No existe un índice de fusión óptimo ya que el uso final del material polimérico exige propiedades específicas. Por ejemplo, el polietileno de calidad para tuberías necesita un índice de fusión que sea relativamente bajo, mientras que el polietileno adecuado para la fabricación de botellas o para usos de decoración, necesita un índice de fusión algo más alto. Por consiguiente, es particularmente valioso un procedimiento de polimerización de polietileno que sea capaz de producir polímeros de índice de fusión variable pero controlado. Esto es especialmente cierto si el procedimiento exhibe otras



características atractivas, tales como elevada productividad o funcionamiento simplificado y económico.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un catalizador mejorado de polimerización que comprende
5 óxido de cromo impregnado sobre un gel de sílice poroso y finamente dividido, que tiene un diámetro de poro de 200 a 500 Å y un área superficial de 250 a 350 m² por gramo, habiendo sido activado dicho catalizador a una temperatura de hasta 982°C aproximadamente.

10 La presente invención proporciona también un método para preparar un catalizador de polimerización mejorado, que comprende disponer un óxido de cromo de una manera conocida en sí, sobre un gel de sílice poroso y finamente dividido que tiene un diámetro de poro de 200 a 500 Å y
15 un área superficial de 250 a 350 metros cuadrados por gramo, y activar, después, el compuesto resultante a una temperatura de hasta 982°C aproximadamente.

La presente invención proporciona también un método para polimerizar olefinas a fin de obtener un polímero que
20 tiene un índice de fusión aumentado, el cual comprende poner en contacto por lo menos una olefina en condiciones de polimerización en cuanto a calor y presión, con un catalizador que comprende óxido de cromo impregnado en un gel de sílice poroso y finamente dividido que tiene un
25 diámetro de poro de 200 a 500 Å y un área superficial de 250 a 350 metros cuadrados por gramo, habiendo sido activado dicho catalizador a una temperatura de hasta 982°C aproximadamente.

Se ha descubierto que como soporte del óxido de
30 cromo puede utilizarse una forma específica de gel de sí-



lice poroso y finamente dividido, de gran pureza, formando así un catalizador capaz de producir polietileno de alto índice de fusión en un proceso en forma de partículas. Además, se descubrió también inesperadamente que este material resiste temperaturas de activación por encima de los 870°C y, todavía más, que su efecto máximo sobre el índice de fusión tenía lugar a temperaturas de activación de unos 871°C a 927°C.

Así, es un objeto de esta invención proporcionar un catalizador de polimerización mejorado. Otro objeto de esta invención es proporcionar un proceso para preparar poliolefinas mejoradas que tienen índice de fusión aumentado.

Se ha descubierto que los polímeros preparados en presencia del catalizador de esta invención, es decir un catalizador de óxido de cromo soportado sobre un gel de sílice poroso y finamente dividido, de gran pureza, tienen índice de fusión mucho más elevado que los polímeros preparados en presencia de catalizadores similares preparados de acuerdo con los métodos anteriores. Esta diferencia se consigue empleando gel de sílice poroso, finamente dividido, de gran pureza, en lugar de la sílice usual como soporte para el catalizador.

Un aerogel de sílice de gran pureza, que tiene un diámetro de poro entre aproximadamente 200 Å y 500 Å, un área superficial de aproximadamente 250 a 350 metros cuadrados por gramo, una densidad (centrífuga) de menos de aproximadamente 0,20 g/cm, y una adsorción de aceite de aproximadamente 300 kg/100 kg, es particularmente adecuada para soporte del catalizador de óxido de cromo de esta

286138



invención. Un aerogel de sílice poroso y finamente dividido de gran pureza como éste, se vende bajo el nombre "Sylold 244".

5 El agregado de óxido de cromo y sílice que contiene de 0,01 a 50 y preferiblemente de 0,5 a 5,0% en peso de cromo (Cr), se puede preparar por medios convencionales, tales como impregnación y otros métodos, según se describe con detalle en la patente U.S.A. número 2.825.721. La activación del compuesto se realiza a temperaturas de aproximadamente 580 a 1090°C y, preferiblemente, a unos 10 650 a 925°C.

El catalizador de esta invención es adecuado para ser utilizado en la polimerización de olefinas de C₂ a C₈, que incluyen monocolefinas que contienen hasta 8 átomos de carbono y ninguna ramificación más próxima al doble enlace que la de la posición 4, diolefinas tales como butadieno e isopreno, diolefinas conjugadas y copolímeros de las mismas, tales como etileno-butileno y etileno-propileno. Es aplicable, especialmente, para la polimerización de 20 etileno en el proceso de polimerización conocido en forma de partículas o en suspensión.

El siguiente ejemplo se presenta para ilustrar más esta invención.

25 EJEMPLO

Una cantidad de 40 g. de gel de sílice "Sylold 244" de Davison, con un área superficial de unos 250 metros cuadrados por gramo, un volumen de poro de aproximadamente 30 2,2 cc/g y un diámetro de poro de aproximadamente 350 Å.

286138



se impregnó con 160 ml. de solución acuosa que contenía
0,786 g de CrO_3 disueltos. La suspensión resultante se
secó a 149°C , se trituró hasta un tamaño de malla de
60 a 100 (Serie U.S.), y se activó a 852°C durante 5
5 horas. El catalizador contenía un 1% de cromo.

Una parte de 0,0844 g del catalizador arriba pre-
parado, se cargó en un reactor de acero inoxidable, agi-
tado, de 1,3 litros de capacidad, juntamente con 454 g de
n-pentano. Se cerró herméticamente el reactor, se ajustó
10 la temperatura a 99°C , y se introdujo suficiente cantidad
de etileno para mantener una presión de 3,2 kg/cm². Al
cabo de 80 minutos se interrumpió la introducción de eti-
leno, se abrió el reactor para evaporar súbitamente los
volátiles, y se secó el polímero en forma de partículas
15 durante la noche, en una estufa a presión reducida. Se re-
cuperaron 104,5 g. de polímero, lo que indica un rendimien-
to de 1240 g. de polímero/gramo de catalizador. El polí-
mero tenía un índice de fusión bajo carga elevada de 8,5.

Se realizaron varios ensayos cada uno de polimeri-
20 zación adicionales, en los que se variaron la base del ca-
talizador y las temperaturas de activación. Con excep-
ción de estas variables, los ensayos adicionales se rea-
lizaron de una manera esencialmente idéntica a la descri-
ta arriba. Los resultados se muestran en la Tabla I.

25

30

286138



TABLA I

Efecto de la base del catalizador y de la temperatura de activación sobre la polimerización de etileno.

454 g de diluyente pentano	Reactor de 1300 ml	Presión de la reacción 3.2 kg/cm ²	Temperatura de reacción 99°C
Ensayo N ^o	Temperatura de activación del catalizador, °C	Tiempo en corriente minutos	Rendimiento g/g (X)
			Indice de fusión bajo carga elevada del polímero (1)

Soporte "Syloid 244"				
1.0% Cr				
(Diámetro de poro 350 Å)				
1	800	100	1460	7.9
2	850	80	1240	8.5
3	900	150	1250	9.9
4	950	110	1340	7.6
5	1000	100	900	1.3
Silice-Alúmina. 1.25% Cr				
(Diámetro de poro aprox 70 Å)				
6	760	70	975	1.2
7	815	90	1060	2.5
8	870	150	900	2.8
9	899	150	380	2.6
Silice, 1.0% Cr				
(Diámetro de poro aprox. 90 Å)				
10	649	90	3050	1.4
11	760	75	2330	2.6

(X) Catalizador total. g

(1) ASTM-D 1238



Los datos demuestran que el catalizador preparado a partir de "Syloid 244", producirá polietileno de índice de fusión elevado.

5 El óxido de cromo incorporado al catalizador de la presente invención, debe contener, preferiblemente, una parte por lo menos en estado hexavalente.

El diámetro de poro a que se hace referencia arriba, se determina como sigue: se mide el área Superficial BET normalizada. Seguidamente, se mide el volumen de poro por el método de W.B. Innes, Analytical Chemistry, 28, 10 332. (1956), y, a continuación, se calcula el diámetro de poro a partir de la relación.

15
$$\text{Diámetro de poro (en } \text{Å}) = \frac{\text{Volumen de poro (en cc/g)} \times 4 \times 10^4}{\text{Area Superficial (en m}^2/\text{g)}}$$

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. con fecha 5 de abril de 1962, bajo el número 185.239, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

25 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 sícs, son los siguientes:

30 1ª. - Un método para preparar un catalizador de polimerización mejorado, que comprende disponer óxido de cromo, de manera conocida, sobre un gel de sílice, carac-

286138



5 terizado porque dicho gel de sílice está finamente dividido, con diámetro de poros de 200 a 500 Å y un área superficial de 250 a 350 metros cuadrados por gramo y activar luego el agregado resultante a una temperatura de hasta aproximadamente 982°C.

2º. - Un método según el punto 1, caracterizado por activar dicho compuesto a una temperatura de 649 a 927°C.

10 3º. - Un método según los puntos 1 o 2 caracterizado por activar dicho agregado durante un periodo de tiempo suficiente para asegurar que por lo menos una parte del óxido de cromo está en estado hexavalente.

15 4º. - Un método para polimerizar olefinas para obtener un polímero que tiene un índice de fusión aumentado que comprende poner en contacto por lo menos una olefina, en condiciones de polimerización al calor y bajo presión, con un agregado catalítico de óxido de cromo-sílice, caracterizado por emplear el catalizador preparado de acuerdo con el punto 1.

20 5º. - Un método según el punto 4 caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo de manera conocida en tales condiciones que el polímero sólido formado se mantiene en suspensión en el diluyente líquido usado.

25 6º. - Un método según los puntos 4 o 5, caracterizado porque dicha olefina es etileno.

7º. - Un método para preparar un catalizador de polimerización mejorado.

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

30

286138



Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 30 MAY. 1963

P.A.
Alberto de Encinas
Alberto de Encinas

286138

MIG/