

33 1586



10 sílice, alúmina, circonia o toria y en el cual cuando menos una parte del cromo es hexavalente se encuentra descrita en la Patente estadounidense 2.825.721 (1958). Este procedimiento produce polímeros termoplásticos que pueden ser moldeados en objetos de toda forma deseada, extruídos o estirados en frío en filamentos, o elaborados en película. La distribución del peso molecular de los polímeros de olefina obtenidos con el catalizador de Hogan y otro modificado y mejorado de 15 la presente invención es limitada en comparación con la de polímeros producidos con el catalizador de Hogan y otro sin modificar.

20 La limitación de la distribución del peso molecular de homopolímeros de etileno y de copolímeros del mismo con otras 1-olefinas realizado ejecutando la polimerización del monómero o monómeros en presencia de - o en contacto con - los catalizadores de polimerización de olefinas de la Patente estadounidense 2.825.721, que llevan incorporada una cantidad 25 del orden del 0,1 al 8% en peso de fluoroborato de amonio, - fluoroborato de metal pesado o fluorosilicato de metal pesado, o mezclas de los mismos.

30 La limitación de la distribución del peso molecular de los polímeros de olefina obtenidos con el catalizador y el procedimiento de la Patente estadounidense 2.825.721 mediante adición del fluosilicato amónico al catalizador de óxido de cromo está descrita en la Patente estadounidense 3.130.188. Se ha comprobado que puede obtenerse una distribución de peso molecular incluso más limitada mediante el uso de los compuestos 35 enumerados anteriormente. Por metales pesados se entienden aquí todos los metales del sistema periódico excepto los metales alcalinos y alcalinotérreos. Sin embargo, se prefiere usar el fluoroborato o fluosilicato de los metales del Grupo IB, del cobre, de la plata y del oro (Carta Periódica como se ve

3315862



40 en el Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber
Company, 45ª edición (1974), página B-2). Pueden aplicarse
los métodos de preparación, los límites de concentración,
las condiciones de reacción, los diluyentes y similares de
la Patente estadounidense 3.130.188.

45 La distribución del peso molecular está indicada
por la relación entre el peso-peso molecular medio, M_w , y el
número-peso molecular medio M_n . Un elevado valor de esta re-
lación indica una amplia distribución del peso molecular.
Tanto el peso-peso molecular medio como el número-peso mole-
50 cular medio fueron determinados por cromatografía de permea-
ción de gel (GPC), como describe J.C. Moore, J. Polymer
Science, Parte A, Tomo 2, páginas 835-843 (1964). La cali-
bración del método de GPC es por osmometría de membrana (M_n)
y dispersión de la luz (M_w). La distribución del peso mole-
55 cular se refleja también en la relación entre el índice de
fusión con alta carga (HIMI) y el índice de fusión normal (MI),
determinados por ASTM 1238-62T (condiciones F y E respectiva-
mente). Un valor más elevado de esta relación con un determi-
nado índice de fusión indica una más amplia distribución de
60 peso molecular. Esta relación es llamada a veces "respuesta
al corte".

Para ilustrar la invención, se hicieron tandas usán-
do los catalizadores preparados partiendo de una base de sí-
lice microesferoidal que contenía un 0,1% en peso de alúmina
65 y que tenía un diámetro medio de poros de aproximadamente 225 Å
y se activaron en aire seco durante 5 horas a 621°C. previa
impregnación con constituyentes elegidos de catalizador. Las
composiciones y otros detalles de la preparación del catali-
zador están indicados en la Tabla I siguiente:

33 1586



70

T A B L A I

Catalizador usado en la tanda num.-	% en peso de Cr.	Adición usada	Adición % en peso	Observaciones
75	0,98	ausente	-	Base impregna- da con solución acuosa de CrO ₃ y secada a 149° C.
80	0,90	fluosilicato de NH ₄	1,0	Base impregna- da con solu- ción acuosa de CrO ₃ , secada a 149° C. y mezclada en se- co con la adi- ción.
85				
90	0,98	fluosilicato de Cu	1,0	Base impregna- da con solu- ción acuosa de CrO ₃ , secada a 149° C. y mez- clada en seco con el hexahi- drato de la adi- ción.
95				
100	0,98	fluoborato de NH ₄	1,0	Base impregna- da con solu- ción acuosa de CrO ₃ , secada a 149° C. y mez- clada en seco con la adición
105	0,98	fluoborato de Cu	1,5	Base impregna- da con solución acuosa de CrO ₃ secada a 149° C., mezclada con una solu- ción acuosa que contenía un 45% en peso de adición y vuelta a secar a 149° C.
110				

115

Las tandas de polimerización fueron hechas en un reactor de agitador de una capacidad de 1,3 litros empleando la técnica siguiente : se calentó y lavó el reactor con nitrógeno seco y se cargaron de 0,05 a 0,15 gramos del catalizador suspendido en aproximadamente 340 gramos de un medio de reac-

331586



120 ción de hidrocarburo que contenía aproximadamente un 85% en peso de ciclohexano y un 15% de ciclopentanos sustituidos y de heptanos ramificados.

Se calentó el reactor a la temperatura de reacción indicada y se añadió etileno para mantener una presión de 125 30,6 atmósferas durante 1 hora.

T A B L A II

130	Tanda nº.	Temp. °C.	Rendim. de polímero g/g de catalizador	Indice de fusión		Peso molecular			
				HLMI	MI	HLMI/MI	M _w	M _n	M _w /M _n
	1a	140	1135	364	11.30	32.2	95,000	18,000	5.38
	1b	149	888	654	25.70	26.0	-	-	-
	2a	135	1300	191	6.48	29.5	-	-	-
	2b	140	1450	305	11.10	27.6	85,000	16,000	5.20
135	2c	149	1595	571	21.50	26.6	-	-	-
	3a	135	1310	204	7.35	27.8	-	-	-
	3b	140	1360	351	13.65	25.7	84,000	20,000	4.11
	3c	149	1645	700	28.90	24.2	-	-	-
	4a	135	1515	251	9.95	25.2	-	-	-
140	4b	140	1580	364	14.50	25.1	68,000	20,000	3.44
	4c	149	1500	700	29.00	24.1	-	-	-
	5a	135	975	257	9.95	25.8	-	-	-
	5b	140	964	394	15.90	24.8	-	-	-
	5c	149	1037	656	29.10	22.5	-	-	-

145 Las relaciones de peso molecular (HLMI/MI) fueron establecidas con referencia al índice de fusión (MI) para estas tandas y en la Tabla III se indican las relaciones siguientes de índice de fusión leídas en las curvas a un índice de fusión de 20.

==.==.==.==.==.==

331586



150

T A B L A III

	<u>Adición</u>	<u>HIMI/MI a un MI de 20</u>
	Ausente	27,9
	Fluosilicato de NH ₄	26,4
	Fluosilicato de Cu	24,8
155	Fluoborato de NH ₄	24,4
	Fluoborato de Cu	23,7

Es evidente que los catalizadores modificados por la invención proporcionan rendimientos de polímero comparable o más elevados y una distribución de peso molecular más estrecha que el catalizador no modificado de la Patente estadounidense 2.825.721 o el catalizador modificado de la Patente estadounidense 3.130.188.

Cae dentro del alcance de la invención los copolímeros de etileno con 1-olefinas de 3 a 12 átomos de carbono, como el propileno, los butenos, el isobutileno, los pentenos, los hexenos, los octenos, los dodecenos, etc., así como los butadienos.

La forma, dimensiones y materiales podrán ser variables y en general, cuanto sea accesorio o secundario, siempre que no altere, cambie o modifique la esencialidad del objeto que se describe.

Los términos en que queda redactada esta Memoria, son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose tomar con carácter amplio y nunca en forma limitativa.

La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

==,==,==,==,==,==,==

331586



N O T A :

180 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita:

185 1ª). Procedimiento de preparación de un catalizador mejorado activo para la polimerización de etileno en homopolímeros o copolímeros normalmente sólidos, comprendiendo dicho catalizador óxido de cromo y cuando menos un óxido de silicio, aluminio, circonio o torio, c a r a c t e r i z a -
190 d o por la adición a dichos óxidos de fluoborato, de amonio o de un fluoborato o fluosilicato de un metal pesado.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por activarse el catalizador por calcinación previa adición del fluoborato o fluosilicato.

195 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2) caracterizado por el hecho de que la cantidad de fluoborato o fluosilicato añadido está comprendida entre un 0,1 y un 8% en peso.

200 4) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por ser cobre el metal pesado.

205 5). Procedimiento de polimerización de etileno en presencia de un catalizador que comprende óxido de cromo y cuando menos un óxido de silicio, aluminio, circonio o torio, comprendiendo dicho procedimiento la ejecución de la polimerización en presencia de un catalizador como el descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4) y que produce un



homopolímero o un copolímero de un campo más limitado de distribución de peso molecular.

210 6). Procedimiento según la reivindicación (5), caracterizado por el hecho de que el etileno es homopolimerizado en presencia de un diluyente de ciclohexano a una temperatura comprendida entre 135 y 149° C.

215 7). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR MEJORADO ACTIVO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO EN HOMOPOLÍMEROS O COPOLÍMEROS NORMALMENTE SÓLIDOS". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 509.154 de fecha 22 de Noviembre de 1.965.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 26 de Septiembre de 1.966.

P. *Modesto Polo*
P. P. *Modesto Polo*