



15 ción distintos elegidos entre los descritos en las Patentes anteriores se traduce en la producción de polímeros que tienen distintos índices de fusión. Como se explica en la Patente estadounidense 2.891.935, se conoce también el procedimiento de tratar catalizadores que contienen óxido de cromo con olefinas alifáticas de elevado punto de ebullición, antes de su uso en la polimerización de etileno. También se conoce el procedimiento de controlar las propiedades del polímero, en la polimerización de olefina, mediante la adición de hidrógeno al sistema de reacción.

20 Como el índice de fusión indica el peso molecular - y es, por tanto, también una medida del flujo del polímero en muchas aplicaciones para las que se requiere un flujo completo del polímero para llenar un molde o similares para la formación de un artículo antes de que el polímero experimente solidificación alguna -, cuanto más elevado es el índice de fusión del polímero, tanto mejor será su comportamiento. Por lo tanto, un procedimiento para obtener polímeros de elevado índice de fusión es valioso para la especialidad.

25 Ahora bien, se ha descubierto que el uso combinado de un medio de reacción de parafina de cadena ramificada, y de un tratamiento de catalizador con olefina e hidrógeno se traduce en la producción de un polímero de un índice de fusión superior al que se obtiene mediante el uso de cualquiera de dichos recursos.

30 Según la presente invención, el tratamiento del catalizador de polimerización de óxido de cromo con olefinas alifáticas de 4 a 10 átomos de carbono, preferiblemente ramificadas, y el uso de dicho catalizador para la preparación de polímeros y copolímeros de etileno en un medio de reacción de parafina de cadena ramificada y en presencia de hidrógeno se traducen en la producción de polímeros de un índice de fu-



sión más elevado que los obtenidos por cualquiera de estos recursos individuales.

45 El tratamiento según la presente invención es ejecutado poniendo en contacto el agente de tratamiento con el catalizador recién preparado o regenerado y activado aproximadamente a las mismas condiciones de temperatura y de presión del procedimiento mismo de polimerización, es decir a
50 una temperatura comprendida entre 66 y 232° C. Un campo de temperatura preferido para la fase de tratamiento está comprendido entre 79 y 177° C., y más preferiblemente entre 121 y 177° C. La presión es preferiblemente suficiente para mantener condiciones de fase líquida, es decir que está comprendida entre aproximadamente 7 y 50 atmósferas; sin embargo,
55 pueden emplearse presiones fuera de dichos límites. El tiempo requerido para el tratamiento depende de la temperatura, del agente específico de tratamiento y de la concentración de la solución de tratamiento cuando se usa una solución de olefina en un disolvente inerte. Un tiempo de tratamiento comprendido entre 5 minutos y 10 horas produce resultados satisfactorios.

La polimerización a la cual puede aplicarse la presente invención es la polimerización de etileno solo o con una
65 o más otras olefinas alifáticas, preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Particularmente, se prefieren 1-olefinas sin ramificación más próxima al doble enlace que la posición 4. En general, cuando se copolimeriza etileno con otras olefinas para producir polímeros sólidos, se emplea el etileno
70 en una cantidad de cuando menos el 85% en peso, y preferiblemente del 90% en peso, y en todo caso en una cantidad que asegure la formación de polímero sólido. También es sabido que pueden emplearse cantidades de las olefinas de más bajo peso molecular mayores que de olefinas de más alto peso mo-



75 lecular y que siguen todavía obteniéndose polímeros sólidos.
Son ejemplos de comonomeros adecuados el propileno, 1-buteno,
2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 3-hexeno, 1-octeno,
4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno y 6-metil-1-hepteno. Tam-
bién pueden copolimerizarse con el etileno diolefinas, como
80 por ejemplo el butadieno y el isopreno.

El catalizador de óxido de cromo puede ser prepa-
rado por impregnación de partículas de sílice, alúmina o sí-
lice-alúmina, por ejemplo, con una solución de óxido de cromo
o de un compuesto convertible en óxido de cromo por calcina-
85 ción, seguida de secado y activación del compuesto en un
campo de temperatura de 232 a 1204° C., y preferiblemente de
399 a 1093° C. durante un período de 3 a 10 horas o más. La
preparación del catalizador está descrita por completo en la
Patente estadounidense 2.825.721 (1958).

90 Se prefiere para el tratamiento del catalizador el
empleo de olefinas alifáticas ramificadas de C₄-C₁₀. Son ole-
finas preferidas el isobuteno, el 2-metilbuteno-1, 3-metilbu-
teno-1, 3-etilhexeno-1 y el 2-metilnoneno-1. La cantidad usa-
da de la olefina de tratamiento es de 25 a 1000 veces el peso
95 del catalizador tratado, y preferiblemente de 50 a 300 veces.
El tratamiento con olefina del catalizador puede proceder la
adición del monómero o monómeros que se polimerizan, o puede
ser ejecutado durante los primeros minutos del periodo de
reacción, en cuyo caso la olefina de tratamiento es introduci-
100 da corrientemente justo después de empezar la adición de la
olefina u olefinas que se polimerizan. La polimerización de
la olefina es ejecutada en presencia de 0,1 a 10, y preferi-
blemente de 0,3 a 5 moles de hidrógeno cada 100 moles de mo-
nómero olefínico. Se prefiere añadir el hidrógeno después de
105 que el catalizador se ha puesto en contacto con el monómero
o monomeros que se polimerizan. El medio de reacción de pa-



110 rafina de cadena ramificada es elegido entre las parafinas de 4 a 8 átomos de carbono que tienen cuando menos una ramificación de por lo menos un átomo de carbono. Son ejemplos de materiales que pueden usarse el isobutano, isopentano, neopentano, neohexano, 2,2,4-trimetilpentano, 2,2,3,3-tetrametilbutano, 3-isopropilpentano y 2,2,3-trimetilbutano.

EJEMPLO I

115 Se hicieron homopolímeros de etileno usando 0,07-0,09 g. de un catalizador de óxido de cromo-sílice que contenía un 1,9% en peso de trióxido de cromo activado en aire seco, durante 5 horas, a 704° C. La sílice usada era un material microesferoidal que contenía un 0,1% en peso de alúmina y que tenía un diámetro medio de poros de aproximadamente 225 Å.

120 Se hicieron tandas de una a dos horas en un reactor con agitador de 3 litros empleando la técnica siguiente : se calentó el reactor, se lavó con nitrógeno seco y se cargó el catalizador que contenía óxido de cromo en aproximadamente 625 g. de medio de reacción. Se calentó el reactor a la temperatura

125 de reacción indicada y se añadió etileno para mantener la presión indicada durante el periodo de reacción. Cuando se empleó tratamiento con olefina, el peso de la olefina usada (2-metilbuteno-1) equivalía a 100 veces el peso del catalizador y la olefina fué añadida 5-10 minutos antes o inmediatamente después del comienzo de la polimerización. Cuando se empleó

130 adición de hidrógeno, se añadió una cantidad de hidrógeno equivalente a 0,8-1% molar del etileno polimerizado justo después del comienzo de la polimerización.

135 Los datos de la Tabla adjunta muestran que el uso de un medio de reacción de parafina ramificada en lugar de normal se traduce en una elevación general del índice de fusión (tandas 1-4 en comparación con las tandas 5-8), resul-



140 tando los más altos valores de índice de fusión, en ambos medios de reacción, del uso del tratamiento con olefina y de hidrógeno.

EJEMPLO II

145 Se realizaron ensayos de la misma manera que las tandas 4 y 8 del Ejemplo I, excepto que se usaron como medios de reacción isopentano y n-pentano en lugar de isobutano y n-butano, realizándose los ensayos a 24 atmósferas y a 104° C.

<u>Tanda nº</u>	<u>Medio de reacción</u>	<u>HLMI</u>
9	isoC ₅ H ₁₂	39,7
10	nC ₅ H ₁₂	35,3

150 Estos datos muestran también que el uso de un medio de reacción de isoparafina juntamente con el tratamiento por olefina del catalizador y la adición de hidrógeno se traducen en la producción de un polímero de más alto índice de fusión.

==.==.==.==

332041

7



155

Tanda nº.	Medio de Tratamiento por olefina	Adición de hidrógeno	Reactor		Rendimiento de polímero, grs. por grs. de catalizador - por hora	Propiedades del polímero molido índice de fusión	
			Presión atm.	Temperatura °C.		MI (a)	HMI (b)
1	iso ⁶ H ₁₀	No	31	107	1930	0.47	32.4
2	" "	Si	31	107	1950	0.76	43.5
3	" "	No	34	107	1560	0.75	47.5
4	" "	Si	34	107	1315	1.47	69.0
5	n-C ₄ H ₁₀	No	31	104 (o)	2340	0.12	12.5
6	" "	Si	31	104 (c)	3310	0.20	19.6
7	" "	No	31	104 (c)	1390	0.38	24.4
8	" "	Si	31	104 (c)	1980	0.51	31.6

- (a) ASTM D 1238-62T, Condición E.
- (b) ASTM D 1238-62T, Condición F.
- (c) Una rigurosa comparación con las tardas de isobutano 1-4 requeriría trabajar a 107.5 C. Sin embargo, no fue posible trabajar a esa temperatura con buteno normal por razones de contaminación del reactor.

170

332041



Tanda n ^o .	Medio de reacción	Tratamiento por olefina	Adición de hidrógeno	Reactor		Rendimiento de polímero, grs. por grs. de catalizador por hora	P	
				Presión atm.	Temperatura °C.			
155	1	iso-C ₄ H ₁₀	No	No	31	107	1930	
	2	"	Si	No	31	107	1950	
	3	"	No	Si	34	107	1560	
	4	"	Si	Si	34	107	1315	
165	5	n-C ₄ H ₁₀	No	No	31	104(c)	2340	
	6	"	Si	No	31	104(c)	3310	
	7	"	No	Si	31	104(c)	1390	
	8	"	Si	Si	31	104(c)	1980	

170

- (a) ASTM D 1238-62T, Condición E.
- (b) ASTM D 1238-62T, Condición F.
- (c) Una rigurosa comparación con las tardas de isobutano 1-4 requeriría trabajar a 10' Sin embargo, no fué posible trabajar a esta temperatura con buteno normal por razones de taminación del reactor.



Rendimiento de polímero, grs. por grs. de catalizador - por hora

Propiedades del polímero molido

Indice de fusión

	<u>MI (a)</u>	<u>HMW (b)</u>
1930	0.47	32.4
1950	0.76	43.5
1560	0.75	47.5
1315	1.47	69.0
2340	0.12	12.5
3310	0.20	19.6
1390	0.38	24.4
1980	0.51	31.6

n E.
n F.
con las tardas
ia trabajar a 107° C.
le trabajar a esa tem-
l por razones de con-

33204 1-8



175 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.

180 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.

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

N O T A :

190 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.

195 1). Procedimiento para obtener polimeros de l-olefinas de elevado índice de fusión, en presencia de un catalizador de polimerización de óxido de cromo, c a r a c t e r i z a d o por someterse el catalizador a un contacto preliminar con un hidrocarburo de olefina alifática distinto de dicha l-olefina y que tiene de 4 a 10 átomos de carbono por molécula, y la subsiguiente polimerización de dicha l-olefina en presencia del catalizador resultante, de hidrógeno y de un diluyente de hidrocarburo de cadena ramificada.

200



2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo de olefina alifática es un hidrocarburo de cadena ramificada.

205 3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo de olefina alifática es isobuteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno o 2-metil-1-noneno.

210 4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que la cantidad de dicho hidrocarburo de olefina alifática usada en dicho contacto preliminar es equivalente a 25 - 1.000 veces el peso del catalizador y, preferentemente, de 50 a 300 veces el peso del catalizador.

215 5). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de que dicho contacto preliminar es ejecutado a una temperatura comprendida entre 66° y 232° C.

220 6). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de que dicho contacto preliminar es ejecutado antes de la polimerización de la 1-olefina.

225 7). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de que dicho contacto preliminar es ejecutado durante la primera parte del periodo de polimerización de la 1-olefina.

230 8). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por el hecho de que la cantidad de hidrógeno usado es de 0,1 a 10 moles cada 100 moles de dicha 1-olefina, y preferentemente, de 0,3 a 5 moles de hidrógeno cada 100 moles de 1-olefina.

9). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 8), caracterizado por el hecho de que dicho di-



luyente tiene de 4 a 8 átomos de carbono por molécula.

235

10). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 9), caracterizado por el hecho de que dicha 1-olefina es etileno, que se polimeriza solo o con un comonomero.

240

11). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 10), caracterizado por el hecho de que el catalizador comprende óxido de cromo y sílice, siendo 2-metil-1-buteno dicho hidrocarburo de olefina alifática, e isobuteno o isopenteno dicho diluyente.

245

12). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 11), caracterizado por el hecho de que el contacto preliminar es ejecutado esencialmente a las mismas temperaturas y presión que la polimerización de la 1-olefina.

250

13). "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER POLÍMEROS DE 1-OLEFINAS DE ELEVADO ÍNDICE DE FUSIÓN". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 507.673 de fecha 15 de Noviembre de 1.965.

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

MADRID, 7 de Octubre de 1.966.

P. A.

Modesto Polo

P. P.