



1970

353142

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.,

por

"PROCEDIMIENTO DE ACTIVACION DE UN COMPUESTO CATALIZADOR".
Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 704.166 de fecha 8 de Febrero de 1.968.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento nuevo y perfeccionado de preparación de una composición catalítica. La presente invención se refiere también a una composición catalítica nueva y perfeccionada, así como a un procedimiento de polimerización nuevo y perfeccionado.

Los polímeros de 1-olefinas de elevado peso molecular, como por ejemplo el etileno y el propileno, son pre-



10 parados empleando un catalizador que contiene óxido de cromo,
en un procedimiento de solución en el cual el polímero es ob-
tenido disuelto en un disolvente, o bien en un procedimiento
en forma de partículas en el que el polímero es obtenido en
forma de partículas en un barro en el diluyente de polimeri-
zación. Estos dos procedimientos de polimerización están ex-
plicados por completo en la Patente estadounidense 2.825.721
15 y en la Patente británica 853.414, cuyos contenidos se incor-
poran aquí a la presente Memoria a título de referencia.

Hasta aquí, ha sido posible obtener polímeros de
elevado índice de fusión empleando el procedimiento de solu-
ción que podía obtenerse empleando el procedimiento en forma
20 de partículas. Los polímeros de elevado índice de fusión son
deseables para aplicaciones en el revestimiento de papeles y
para ser usados como cera microcristalina. Desde un punto de
vista económico, es también deseable poder obtener polímeros
que tengan todo el campo deseado de índice de fusión, inclui-
dos los polímeros de elevado índice de fusión, usando sólo
25 el procedimiento en forma de partículas.

Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse polí-
meros de elevado índice de fusión, útiles para el revesti-
miento de papeles y otros soportes similares y útiles como
cera microcristalina, partiendo de un óxido de cromo y em-
pleando el procedimiento de solución o el procedimiento de
30 partículas, si se prepara la composición catalítica calentán-
dola a una temperatura comprendida entre 816° y 982° C., du-
rante cuando menos un minuto, en contacto con un gas consti-
tuido por una parte esencialmente inerte y una parte oxidan-
te que le proporciona al gas total del 7 a no más del 19% mo-
lar de oxígeno.
35



Según la presente invención, se obtiene también una composición de catalizador nueva y mejorada usando el procedimiento de preparación de catalizador mencionado anteriormente.

Además, según la presente invención, se crea un procedimiento de polimerización que usa el catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento explicado anteriormente.

El catalizador de la presente invención es útil para la producción de polietileno, polipropileno y similares, siendo útiles tales polímeros para revestir papeles y hacerlos cerrables herméticamente por el calor y resistentes a la grasa o al aceite, y como sustitutivo de las grasas microcristalinas comerciales empleadas para abrillantar una superficie.

En toda la discusión de la presente invención, siempre que se emplee el término "índice de fusión", se quiere decir, a menos que se indique otra cosa, el índice de fusión determinado de acuerdo con ASTM D 1238-62T, Condición E.

La figura 1ª, es una curva que muestra los inesperados resultados obtenidos por la presente invención en forma de punta de más alto índice de fusión de polímero, obtenida activando un catalizador que contiene óxido de cromo y empleando un gas activante que contiene de 7 a no más del 19% molar de oxígeno, y una temperatura de activación superior a 816° C.

La figura 2ª, es una curva que muestra que los previstos resultados de la presente invención no se obtienen usando una temperatura de activación inferior a los 816° C.



1970 4 -

363142

La figura 1^a, muestra que, cuando se activa un catalizador que contiene trióxido de cromo calentándolo en varios gases de oxidación, y luego se polimeriza etileno con el catalizador así activado, el índice de fusión de los polímeros obtenidos varía de manera imprevista cuando el gas activante contiene de 7 a no más del 19% molar de oxígeno. Más concretamente, la figura 1^a muestra que en el punto (1), donde el gas activante es oxígeno al 100%, el polietileno obtenido tenía un índice de fusión de 1,03, y en un punto (2), donde el gas activador era aire (21% molar de oxígeno), el índice de fusión del polietileno obtenido era de 1,97. Basándose en estos dos puntos, sería lícito esperar que, con cantidades de oxígeno inferiores al 21% molar, el índice de fusión del polietileno resultante aumentase, pero que aumentase de manera general en el orden de magnitud indicado por la línea discontinua (3). Sin embargo, se hizo la sorprendente comprobación de que había una punta imprevista en el índice de fusión del polietileno resultante, punta representada por la curva (4).

La punta imprevista fué comprobada cuando el catalizador que contenía trióxido de cromo era activado de la misma manera que para los puntos (1 y 2), excepto que el gas activador empleado contenía un 11% molar de oxígeno (punto 5 de la figura 1^a) y un 8,1% molar de oxígeno (punto 6 de la figura 1^a). Cuando se empleó un 11 y un 8,1% molar de oxígeno, los índices de fusión del polímero obtenido fueron respectivamente de 2,28 y 2,49. Se hizo entonces la incluso más sorprendente comprobación de que, al activar el catalizador que contenía trióxido de cromo de la misma manera que en los puntos (1, 2, 5 y 6, pero empleando un gas activante que contenía un 5,7% molar de oxígeno, se obtenía polietileno de un



- 5 -
1970

363142

índice de fusión de solamente 1,78 (punto 7 de la figura 1ª).

100

Así, puede verse por la figura 1ª que, cuando el gas activante contiene del 7% molar (punto 8 de la figura 1ª) a no más del 19% molar (punto 9 de la figura 1ª) de oxígeno, se obtienen imprevistos aumentos del índice de fusión en el polímero producido con el catalizador así activado. Aun cuando puede emplearse un gas activante que contenga del 7 al 19% molar de oxígeno para obtener los resultados imprevistos de la presente invención, otros campos preferidos de porcentaje molar de oxígeno para la presente invención comprenden de 7 a 15 y de 8 a 15% molar de oxígeno, referido al total del gas activante. Si se desea obtener permanentemente un polímero que tenga un índice de fusión superior a 2,2, se prefiere emplear un campo de porcentaje molar de oxígeno de 8 a 11 en el gas activante.

105

110

115

120

125

La figura 2ª, muestra que, cuando se activó un catalizador que contenía trióxido de cromo a una temperatura inferior a 816° C. empleando gases activantes que contenían porcentajes molares variables de oxígeno, no se obtenía el aumento imprevisto de índice de fusión del polietileno obtenido con el catalizador así activado. Más concretamente, cuando se usaba oxígeno puro (punto 10 de la figura 2ª), el índice de fusión del polietileno obtenido era de 1,26, mientras que con aire (punto 11 de la figura 2ª), el índice de fusión del polietileno obtenido era de 1,47. Con un gas activante que contenía un 8% molar de oxígeno (punto 12 de la figura 2ª), el índice de fusión del polietileno obtenido bajaba efectivamente de 1,47 en el punto 11 a 1,42 en el punto 12.

Así, para obtener los resultados imprevistos de la



1570

130 presente invención, deberían usarse temperaturas de activación de cuando menos 816° C., y preferiblemente de 816° a 982° C., y más preferiblemente todavía de 843° a 899° C.

135 Según la presente invención, la composición catalítica empleada debería contener una cantidad catalítica efectiva de óxido de cromo, una parte de la cual contiene
140 preferiblemente cuando menos una parte del cromo en estado hexavalente. La cantidad de cromo presente puede estar comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 50% en peso, referido al peso total de la composición catalítica, y la cantidad de cromo hexavalente presente puede ser de cuando menos el 0,1% en peso, referido al peso total de la composición catalítica. El resto de la composición catalítica puede ser uno cuando menos de los compuestos siguientes : sílice, alúmina, circonia y toria.

145 El catalizador puede ser preparado impregnando la sílice, alúmina, sílice-alúmina y similares con una solución de trióxido de cromo o un compuesto convertible por calcinación en óxido de cromo.

150 La composición catalítica así obtenida es activada entonces mediante calentamiento a los campos de temperatura anteriormente indicados durante cuando menos un minuto, y preferiblemente desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 48 horas, mientras se encuentra en contacto con el gas activante anteriormente descrito. El gas activante contiene una parte esencialmente inerte y una parte oxidante, siendo dicha primera parte esencialmente inerte a la parte oxidante de dicho gas y a la composición catalítica con la cual el gas se encuentra en contacto. La parte esencialmente inerte del gas activante puede ser uno cuando menos de los

155



7 -
1970

363142

160 siguientes : anhídrido carbónico, nitrógeno, helio, neón, argón, criptón y xenón. La parte oxidante del gas activante puede ser uno cuando menos de los siguientes : oxígeno atómico, ozono, oxígeno molecular y aire. Se prefiere, en la actualidad, que el gas activante sea relativamente seco, es decir, que contenga menos de 5 partes por millón de agua.

165 Después del proceso de activación, el catalizador puede ser usado en un procedimiento de polimerización)habiendo sido activado "in situ" el catalizador en el reactor de polimerización, o transferido prontamente al reactor de polimerización después de la activación), o bien el catalizador puede ser almacenado a temperatura ambiente en condiciones esencialmente anhidras, en una atmósfera que contiene no más oxígeno del que estaba presente en la mezcla de gas activante, hasta que se desee su uso.

170 El catalizador puede ser usado para polimerizar cualesquiera monómeros o combinaciones de monómeros de los que se sabe que son polimerizables con el catalizador que contiene óxido de cromo. Monómeros particularmente adecuados para la polimerización con el catalizador de la presente invención son las mono-1-olefinas (1-olefinas) que contienen de 2 a 8 átomos de carbono por molécula, inclusive.

175 El procedimiento de polimerización empleado es simplemente el de poner en contacto el monómero o monómeros que se quieren polimerizar con una cantidad catalítica eficaz del catalizador de la presente invención, en presencia o en ausencia de adecuados diluyentes o disolventes conocidos, y en condiciones de temperatura, presión y similares, eficaces para el procedimiento de polimerización. En la Patente estadounidense 2.825.721 y en la Patente británica 853.414 pueden encon-

180

185

- 8 -
1970

363142

190 trarse datos completos acerca de adecuados procedimientos de
polimerización, incluidos los diluyentes, disolventes, con -
diciones de temperatura, de presión y similares.

E J E M P L O

195 Se empleó un catalizador comercial de óxido de
cromo-sílice de la Davison Chemical Company (Davison 969-MS),
preparado impregnando una sílice microesferoidal porosa que
contenía aproximadamente un 0,1% en peso referido al peso de
la sílice con solución acuosa de trióxido de cromo (CrO_3) y
secando la sílice impregnada, durante varios minutos, al
aire, a $149^\circ - 260^\circ \text{C}$. El catalizador final contenía un 2,1%
200 en peso de trióxido de cromo.

Se activó el catalizador calentándolo durante 5
horas a 871°C . en un gas activante seco (menos de 5 partes
por millón de agua). El gas usado era oxígeno puro (punto 1
de la figura 1^a) o aire diluido con nitrógeno (punto 2, 5,
6 y 7 de la figura 1^a).
205

Se empleó entonces el catalizador así activado pa-
ra polimerizar etileno. El procedimiento de polimerización
preveía el uso de un reactor de 2 litros, que fué calentado
hasta aproximadamente 107°C ., barrido con nitrógeno, enfria
do a 63°C . y vuelto a barrer con isobutano. A continuación,
se añadieron al reactor más de 0,065 gramos del catalizador
activado, seguidos de 567 gramos de isobutano. Se reguló la
210 temperatura del reactor sobre 110°C . y se añadió etileno en
cantidades suficiente para elevar hasta 35 atmósferas abso-
lutas la presión en el reactor y para mantener dicha presión
215 durante el procedimiento de polimerización. El tiempo de las
tandas de polimerización varió de 80 a 100 minutos, según el



- 9 -
1970

363142

rendimiento de polímero. Los resultados de las tandas de polimerización fueron los siguientes :

220

T A B L A I

Punto correspondiente de la figura 1ª	Contenido de oxígeno del gas activante, % molar	Productividad, g polímero/g catalizador	Índice de fusión
1	100	4945	1,03
2	21	5100	1,97
5	11	5000	2,28
6	8,1	5000	2,49
7	5,7	5240	1,78

230

Para obtener los puntos (10, 11 y 12) de la figura 2ª, se empleó el mismo catalizador descrito anteriormente en este Ejemplo, pero se activó calentándolo durante 5 horas a 760º C. en oxígeno seco (punto 10 de la figura 2ª) o en aire diluido con nitrógeno (puntos 11 y 12 de la figura 2ª), conteniendo todos los gases activantes empleados en cada tanda menos de 5 partes por millón de agua.

235

Los catalizadores así activados fueron empleados en el mismo procedimiento de polimerización explicado anteriormente en este Ejemplo, excepto que la duración de la tanda de polimerización varió entre 120 y 140 minutos, según el rendimiento de polímero. Los resultados de estas tandas fueron los siguientes :

240

T A B L A II

Punto correspondiente de la figura 2ª	Contenido de oxígeno del gas activante, % molar	Productividad, g polímero/g catalizador	Índice de fusión
10	100	4950	1,26
11	21	5030	1,47
12	8	5145	1,42

Por lo dicho anteriormente, puede verse que, para



1-1974D -

363142

250 obtener los imprevistos resultados de la presente invención, el gas activante tiene que contener del 7 a no más del 19% molar de oxígeno, referido al total del gas activante, y que la temperatura de activación tiene que ser superior a 760° C.

255 Dentro del alcance de la presente Memoria, son posibles variaciones y modificaciones razonables, sin por ello apartarse del espíritu y del alcance de la invención.

260 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

N O T A :

265 Descrita suficientemente la naturaleza y objeto 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.

270 1). Procedimiento de activación de un compuesto catalizador que comprende óxido de cromo y un óxido de silicio, de aluminio, de circonia o de torio, siendo hexavalente cuando menos una parte del cromo, para comunicarle acti-



275 vidad polimerizadora de 1-olefina a dicho compuesto por ca-
lentamiento en presencia de un gas que contiene oxígeno,
c a r a c t e r i z a d o por el hecho de realizarse el ca-
lentamiento a una temperatura de cuandomenos 816° C. con un
gas que contiene oxígeno y del 7 al 19 por ciento molar de
oxígeno, siendo el resto un diluyente inerte.

280 2). Procedimiento según la reivindicación 1), ca-
racterizado por el hecho de que dicha temperatura está com-
prendida entre 816° y 982° C.

285 3). Procedimiento según la reivindicación 2), ca-
racterizado por el hecho de que dicha temperatura está com-
prendida entre 816° y 927° C.

4). Procedimiento según la reivindicación 3), ca-
racterizado por el hecho de que dicha temperatura está com-
prendida entre 843° y 899° C.

290 5). Procedimiento según cualquiera de las anterio-
res reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el
contenido de oxígeno del gas activador está comprendido en-
tre un 8 y un 15% molar.

295 6). Procedimiento según la reivindicación 5), ca-
racterizado por el hecho de que el contenido de oxígeno está
comprendido entre el 8 y el 11 por ciento molar.

7). Procedimiento según cualquiera de las anterio-
res reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el
oxígeno se encuentra en forma de oxígeno molecular, oxígeno
atómico u ozono.

300 8). Procedimiento según cualquiera de las anterio-
res reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el
diluyente inerte es anhídrido carbónico, nitrógeno, helio,
neón, argón, criptón o xenón.



305 9). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el tiempo de calentamiento de dicho catalizador en presencia de dicho gas está comprendido entre 1 minuto y 48 horas.

310 10). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho gas que contiene oxígeno contiene menos de 5 partes por millón de agua.

315 11). Procedimiento de polimerización de una 1-olefina para obtener un polímero normalmente sólido, caracterizado por el hecho de que dicha 1-olefina es polimerizada en presencia de un catalizador activado según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 10).

12). "PROCEDIMIENTO DE ACTIVACIÓN DE UN COMPUESTO CATALIZADOR". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 704.166 de fecha 8 de Febrero de 1.968.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y una hoja de dibujos que se acompaña.

MADRID, 31 de Enero de 1.969.

P. A.

Modesto Polo

P. P.

363142

FIG. 1.

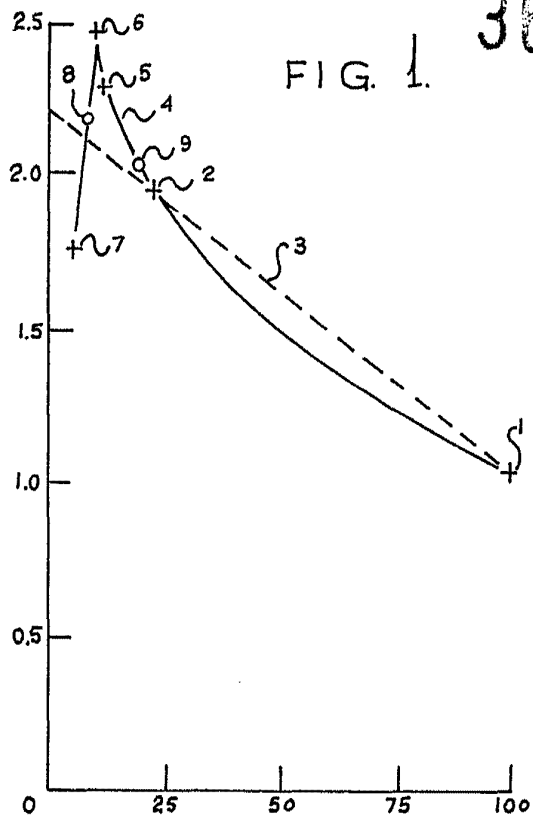
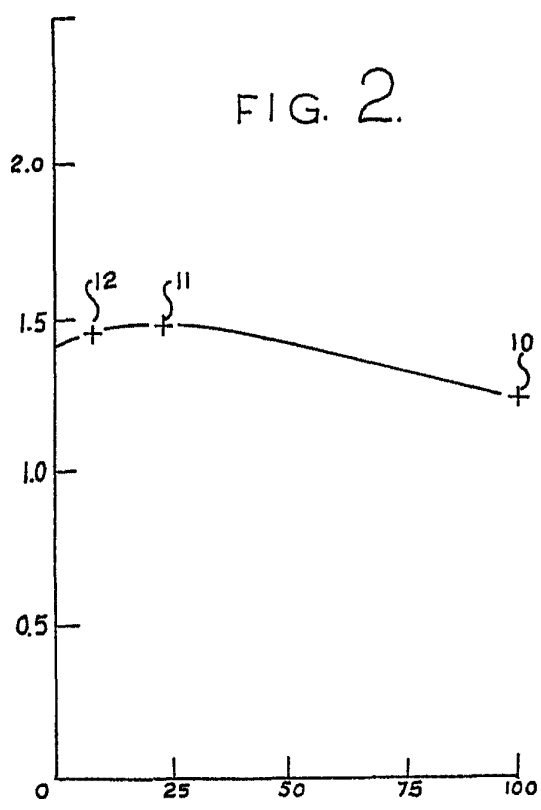


FIG. 2.



ESCALA VARIABLE.

Madrid. 31 ENL. 1969
Modesto Gals
P. P.