

371106

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>F</u>



NO NOV.

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 PARA LA PRODUCCIÓN DE POLÍMERO SÓLIDO". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 766.625 de fecha 10 de Octubre de 1.968.

.....

El índice de fusión del polietileno (que indica principalmente el peso molecular del polímero) es estrechamente proporcional a la temperatura de polimerización, produciendo las temperaturas más bajas un polímero de bajo índice de fusión (alto peso molecular) y las temperaturas más altas un polímero de alto índice de fusión (bajo peso molecular). Así, se puede en general producir un polímero de índice de fusión específico adecuado para la aplicación a la que está destinado, tanto que se trate de tubos, películas, botellas o similares. Sin embargo, desde el punto de vista



de la fabricación del polímero, es deseable operar a la temperatura de reacción más alta que produzca el polímero del índice de fusión deseado. Esta alta temperatura de reacción es deseable porque crea la mayor diferencia de temperatura a través de la pared del reactor, y por tanto la mejor transmisión térmica entre la cara interior de la pared en contacto con la mezcla de reacción y la cara exterior de la pared en contacto con el refrigerante. Las reacciones de polimerización de olefina son exotérmicas y tiene que ser eliminado calor, aunque la temperatura del refrigerante no tiene que ser tan baja que haga que el polímero se deposite sobre las paredes interiores del reactor. Por consiguiente, los procedimientos de polimerización que emplean más altas temperaturas de reacción permiten un enfriamiento mas eficaz sin peligro de perder el control del procedimiento.

Según la presente invención, la relación entre la temperatura de reacción y el índice de fusión puede ser mejorada esencialmente, al polimerizar etileno usando un catalizador de óxido de cromo con soporte, mediante la adición de un adyuvante en partículas tratado térmicamente. Tal resultado beneficioso, obtenido mediante la adición de tal material, era enteramente inesperado, ya que los adyuvantes, por sí solos, no son activos para la producción de polímero sólido de etileno.

Los materiales adyuvantes susceptibles de uso según la presente invención son los materiales clásicos de sílices, alúmina y sílice-alúmina conocido en la especialidad de los catalizadores y pueden ser preparados por medios clásicos. Se prefiere la sílice-alúmina que contiene aproximadamente del 70 al 95% en peso de sílice. Los mismos son,

371106



generalmente, en forma de partículas y tienen preferible-
mente, con aproximación, el mismo tamaño de partículas que
el catalizador que contiene óxido de cromo. El tamaño de
partículas del catalizador está comprendido generalmente en
45 tre 10 y 300 mallas (serie estadounidense). Antes del uso,
estos materiales son tratados térmicamente de una manera si-
milar a la empleada para la activación del catalizador de
polimerización que contiene óxido de cromo. Por ejemplo, los
materiales de soporte son calentados en aire o gas inerte co-
50 rrientes, como por ejemplo nitrógeno, a temperaturas compren-
didas aproximadamente entre 482° y 1093° C., y preferiblemen-
te entre aproximadamente 538 y 816° C., durante periodos de
aproximadamente 1 a 25 horas, y con preferencia de aproxima-
damente 4 a 18 horas. No se necesita tratamiento ulterior
55 alguno con otros gases a elevadas temperaturas, aun cuando
es frecuentemente deseable enviar bruscamente a través de
los materiales adyuvantes, después de un periodo de activa-
ción con aire, nitrógeno para desabsorber todo oxígeno pre-
sente. Es bien sabido que la presencia de oxígeno en la zo-
60 na de reacción afecta desfavorablemente el catalizador que
contiene óxido de cromo. El material adyuvante es añadido a
la zona de reacción en una cantidad comprendida aproxima-
damente entre 0,1 y 4,8 y preferiglemente entre 0,5 y 4 par-
tes del material por parte en peso del material catalizador
65 con soporte.

El catalizador de óxido de cromo con soporte usa-
do en el procedimiento es el material catalítico conocido en
la especialidad y descrito en la Patente estadounidense
2.825.721, concedida a John Paul Hogan y Robert L Banks. El
70 catalizador de óxido de cromo actualmente preferido se com-

371106



75 pone de 100 partes de sílice asociadas con aproximadamente
0,1 - 10 partes de óxido de cromo, una parte cuando menos
del cual se encuentra en estado hexavalente en el contacto
inicial de la olefina alimentada. Tales catalizadores de
75 polimerización de etileno son ahora bien conocidos en la es-
pecialidad y se activan de manera clásica, generalmente por
calcificación en aire corriente a elevadas temperaturas. Sin
embargo, todo procedimiento conocido que active el cataliza-
dor que contiene óxido de cromo puede ser utilizado en el
80 tratamiento tanto del óxido de cromo como de los adyuvantes
... usados en la presente invención.

85 Cuando en la zona de reacción, se usan también
compuestos de organoaluminio, se eligen los mismos entre
compuestos de la fórmula AlR_3 , donde R es un radical de hi-
drocarbonado alquilo, cicloalquilo o arilo, o una combina-
ción de éstos, como un aralquilo o alcarilo, con aproxima-
damente 1 a 12 átomos de carbono. La cantidad de tal compuesto
de organoaluminio añadida a la zona de reacción está compren-
dida aproximadamente entre 1 y 20 moles de organoaluminio
90 por mol de cromo en el catalizador sólido que contiene óxido
de cromo. Tales componentes de organoaluminio están presen-
tes preferiblemente porque la actividad del sistema catali-
zador es aumentada, conservándose sin embargo la ventaja de
la temperatura de reacción y del índice de fusión. Algunos
95 ejemplos de adecuados compuestos AlR_3 son el trimetilaluminio,
triethylaluminio, metildietilaluminio, tributylaluminio,
tri(2-ethylhexyl)aluminio, tri(4,4-dimethyloctyl)aluminio,
tridodecylaluminio, trifenylaluminio, tribenzylaluminio,
tri-o-tolylaluminio, tricyclohexylaluminio, y similares, y
100 mezclas de los mismos.



NO NOV.

Se prefiere suministrar a la zona de reacción en corrientes separadas el organoaluminio, el catalizador que contiene óxido de cromo y el material de soporte no activado. Sin embargo, estos materiales pueden ser mezclados preliminarmente, pero, en tal caso, se prefiere no dejar que el organoaluminio quede en contacto con el catalizador de óxido de cromo, en ausencia de monómero reactivo o de diluyente, durante más de pocos minutos.

El sistema de catalizador y el procedimiento de la invención son aplicables a la preparación de polietileno y de sus copolímeros que comprenden más de un 75% molar de etileno combinado. Tales copolímeros pueden ser preparados partiendo de mezclas de monómeros que comprenden etileno y 1-olefinas, como el propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, y similares, así como olefinas conjugadas, como el butadieno y el isopreno. La invención es particularmente valiosa en la preparación de homopolímeros de etileno.

Excepto la adición del material adyuvante y del compuesto de organoaluminio (cuando se usa), la polimerización del monómero es ejecutada de acuerdo con la descripción contenida en la Patente anteriormente mencionada de Hogan y Branks. La técnica de polimerización actualmente preferida es una reacción continua con un sistema de catalizador suspendido que emplea un diluyente inerte de hidrocarburo. La polimerización puede ser ejecutada a 66° - 232° C. y a presiones de 1 a 137 atmósferas absolutas, con un tiempo de reacción comprendido entre 0,1 minuto y 10 horas. En general, el catalizador de óxido de cromo con soporte en la zona de reacción estará presente en una cantidad comprendida



entre aproximadamente 0,01 y 10% en peso del monómero presente.

E J E M P L O

135 Se polimerizó etileno en una serie de tandas realizadas en un reactor de acero inoxidable de una capacidad de aproximadamente 1 litro. Se cargó el reactor con el catalizador de óxido de cromo, los materiales adyuvantes, el diluyente de ciclohexano, el compuesto de organoaluminio (de usarse) y luego con una alimentación continua de etileno suficiente para mantener en el reactor una presión de 32 atmósferas absolutas durante el tiempo de la reacción. El catalizador de óxido de cromo usado era una sílice microesferoidal comercial impregnada con un 0,7% en peso de cromo (calculado como metal, pero presente en forma de óxido). Este óxido de cromo compuesto fué activado durante 16 horas en aire corriente a 566° C. El adyuvante era una sílice-alúmina comercial (que contenía aproximadamente un 87% en peso de sílice) o una sílice comercial (Davison ID G-969) que habían sido tratadas también, durante unas 16 horas, en aire corriente a 593° C. aproximadamente. En cada reacción, se usó aproximadamente 0,04 - 0,05 g. del catalizador de óxido de cromo. Cuando se usaba, el reactor contenía también un peso igual del adyuvante (0,04 - 0,05 g.). Cuando se usaba un adyuvante de organoaluminio, el trietilaluminio estaba presente en una cantidad tal que la relación molar entre el trietilaluminio y el cromo era de 9. Se ejecutó la reacción durante 1 hora a 149° C., después de lo cual el polímero fué recuperado y determinado de manera clásica. Los resultados de estos ensayos están indicados en la Tabla siguiente:



160

T A B L A I

Tanda nº	Sílice de óxido de cromo más :	Índice de fusión
1	SiO ₂ .Al ₂ O ₃	0,12
2	TEA + SiO ₂ .Al ₂ O ₃	0,13
3	TEA + SiO ₂ .Al ₂ O ₃ (activación N ₂)	0,12
165	4 TEA + SiO ₂	0,22
5	Trietilaluminio (TEA)	0,42
6	No se añadió componente	0,74
7	TEA + SiO ₂ .Al ₂ O ₃ (sin sílice de óxido de cromo)	Ningún producto

170

Los datos de la Tabla anterior muestran que la adición de la sílice-alúmina al sistema catalizador de óxido de cromo (véase Tanda 1) se traduce en la producción de un polímero de etileno que tiene un índice de fusión muy reducido, es decir que tiene un peso molecular mucho más alto (compárese con la Tanda 6). Así, para conseguir la producción de un polímero de un determinado peso molecular, puede usarse ventajosamente una temperatura de reacción mucho más elevada.

175

180

Los datos de la Tabla anterior muestran también que es posible utilizar la presente invención en presencia de un compuesto de organoaluminio. También se muestra que la sílice es un adyuvante eficaz que puede usarse para obtener una reducción del índice de fusión a una determinada temperatura de reacción.

185

El índice de fusión de los polímeros de cada tanda fué obtenido de manera clásica según ASTM D 1238 (Procedimiento E).

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificación.

371106



190 nes y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas uti-
lizadas en la ejecución de la invención, deberán tomarse co-
mo de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que me-
jor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las par-
ticularidades características.

N O T A :

195

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.

200

205

210

1). Procedimiento para la producción de polímero sólido mediante la polimerización de etileno o de una mezcla del mismo con una olefina que contiene de 3 a 8 átomos de carbono por molécula, en fase líquida, con un catalizador de polimerización que comprende óxido de cromo, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que una parte cuando menos del cromo es hexavalente en la puesta en contacto inicial con la olefina, y está fijada sobre un soporte constituido por cuando menos un óxido elegido en el grupo constituido por sílice, alúmina, circonia y toria, caracterizado por efectuarse la polimerización en presencia de 0,1 - 4,8 partes en peso de cuando menos un adyuvante en partículas elegido en el grupo constituido por sílice, alúmina y sílice-alúmina por parte en peso de catalizador de óxido de cromo.



215

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de añadirse también de 1 a 20 moles por mol de cromo de un compuesto organometálico de la fórmula AlR_3 , donde R es un radical hidrocarbonado de alquilo, cicloalquilo o arilo, o una combinación de los mismos, con 1 a 12 átomos de carbono.

220

3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por ser trietilaluminio dicho compuesto organometálico.

225

4). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por ser un homopolímero de etileno dicho polímero sólido.

230

5). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por calentarse el adyuvante en partículas en una corriente de aire o de gas inerte a una temperatura comprendida entre 482° y 1093° C.

235

6). Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado por calentarse en aire el adyuvante y ponerse a continuación en contacto con nitrógeno para eliminar el oxígeno adsorbido.

7). "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE POLÍMERO SÓLIDO". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 766.625 de fecha 10 de Octubre de 1.968.

==.==.==

Todo ello según queda expuesto en la presente Me-

371106



moria, que consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 1 de Septiembre de 1.969.

P. A.

Modesta Polo

P. P.

69. 10