

F-145

EX-USA



373553

ASOCIACION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE	e 08
SUBCLASE	F

373553

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 99
Park Avenue, Nueva York, N.Y., U.S.A., re
lativa a:

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION"

=====

Inventores: Henri Aaron Aboutboul, Jerome Herman
Krekeler y William Kirch



373553

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de 1-olefinas con un máximo de 8 átomos de carbono en la cadena y sin ramificación más cerca de los dobles enlaces que en la posición 4. La invención también se refiere a catalizadores soportados sobre xerogel de sílica útiles en tales procesos. - - - - -

En los años recientes han recibido una considerable atención los nuevos procesos y catalizadores para la polimerización estereoespecífica. Los catalizadores con acción estereoespecífica incluyen material catalítico que contiene un metal depositado sobre un portador o soporte, actuando el sistema catalítico en una fase heterogénea. Los catalizadores de esta clase que están descritos en la literatura incluyen, por ejemplo, óxido de cromo sobre un portador formado por óxidos de aluminio o de silicio y óxido de silicio activado por oxidación con aire a aproximadamente 500°C. - -

Utilizando los catalizadores de óxido de cromo sobre soporte del tipo precedente, la polimerización puede llevarse a cabo con concentraciones de monómero desde unos 2 a 7%. Variando la temperatura y el disolvente pueden seleccionarse las condiciones de manera que la reacción pue-

5 NOV.



373553

- da efectuarse en forma de disolución o suspensión (proceso en suspensión). Los procesos de polimerización de este tipo permiten la preparación de una variada serie de polímeros de peso molecular distinto dependiendo de la temperatura, presión, disolvente, y de otras condiciones de reacción, que incluyen la manera en la que se activa el catalizador. Tomando como ejemplo la preparación de polietileno, pueden obtenerse polímeros de alto peso molecular (de índices de fusión bajos) utilizando un proceso en suspensión con una velocidad de conversión desde unas 5.000 a 15.000 libras de polietileno por libra de catalizador (1 libra equivale, aproximadamente, a 0,45 kg). En un proceso en disolución, pueden obtenerse polímeros de bajo peso molecular (altos índices de fusión), pero a una velocidad de conversión menor de unas 1.000 libras de polietileno por libra de catalizador. Para mantener el color y el aspecto de la resina producida, el contenido de cromo en la resina ha de ser inferior a 2,5 ppm. También, cuando se utiliza el catalizador de óxido de cromo sobre un soporte en la polimerización en disolución, ha de eliminarse el catalizador antes de utilizarse la resina. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

El proceso en suspensión, por el contrario, que no requiere la eliminación del catalizador y proporciona velocidades de conversión mucho mayores, ofrece una considerable ventaja económica y por lo tanto es comercialmente mucho más atractivo que el proceso en disolución. Hasta ahora,

- 25.



373553

sin embargo, los procesos en suspensión han sido limitados a la producción de polímeros con índices de fusión inferiores a unos 2 para niveles de conversión desde unas 5.000 libras de polietileno por libra de catalizador y superiores.

5. Aunque el uso de modificadores, como hidrógeno, disminuye el peso molecular e incrementa el índice de fusión del polímero producido, los beneficios de tales modificadores son limitados porque reducen la actividad del catalizador. - - - - -

10. Aunque la variación en el contenido de óxido de cromo del catalizador, la adición de óxidos metálicos promotores distintos, la combinación de distintos soportes, tales como silica, alúmina, óxido de circonio, etc., así como el ensayo de distintas temperaturas de activación se han investigado ampliamente para una actividad dada del catalizador, sólo se ha obtenido hasta ahora una mejora marginal. - - - - -

20. Por lo tanto, de la anterior discusión, se verá que se han hecho numerosos esfuerzos sin éxito para obtener polímeros con pesos moleculares bajos y altos índices de fusión, debido a que el esfuerzo ha sido a expensas de la actividad del catalizador. Los polímeros deseados de bajo peso molecular y alto índice de fusión tienen campos importantes de aplicación para películas y láminas, recubrimiento por extrusión, moldeo por inyección irrotacional, etc. Por

25.

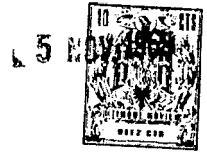


373553

lo tanto, un propósito principal de la presente invención es proporcionar catalizadores y procesos de polimerización que incorporen dichos catalizadores que permitirán la producción de poliolefinas de bajo peso molecular y alto índice de fusión con niveles de conversión altos. - - - -

La presente invención concierne a un catalizador de polimerización nuevo y a un proceso de polimerización que utiliza dicho catalizador. El catalizador consta de un soporte de xerogel de silica que tiene depositado sobre él un material catalítico que contiene metal. El soporte de xerogel de silica está caracterizado por una distribución del diámetro de poro estrecha primordialmente en el intervalo desde 300 a 600 Å, un área superficial que oscila de 200 a 500 m²/g, y una estabilidad a temperaturas hasta de 1.100°C, cuando se calcina en un lecho fluidizado. El material catalítico que contiene metal, depositado sobre el soporte, es preferentemente un óxido metálico especialmente óxido de cromo u otro óxido metálico tal como óxidos de cobalto, níquel, vanadio, molibdeno o tungsteno. - - - -

El proceso de polimerización de la invención comprende el contacto de una 1-olefina con un máximo de 8 átomos de carbono en la cadena y sin ramificación más cerca del doble enlace que la posición 4 con el catalizador precedente bajo las condiciones de polimerización para proporcionar productos poliolefínicos de índice de fusión elevado



373553

y peso molecular bajo. - - - - -

La preparación del material de xerogel de sílica de este tipo, apropiado para el uso como soporte para catalizadores de la presente invención, se describe detalladamente en la solicitud de patente 370.489, del mismo solicitante, por "Método de preparación de geles de sílice", presentada el 23 julio 1969. - - - - -

5.

El material catalítico que contiene metal puede depositarse sobre el soporte de xerogel de sílica de cualquier manera que sea conveniente. Por ejemplo, la base de xerogel de sílica puede recubrirse con un óxido metálico mezclando el óxido metálico finamente dividido con la base de sílica a la temperatura ambiente. El óxido metálico constituye generalmente hasta un 5% en peso del catalizador preferentemente de un 1% a 3%. Resultados similares pueden obtenerse mezclando el óxido metálico y el portador bajo condiciones de vacío y/o bajo una atmósfera de nitrógeno a 200°C. La activación del catalizador se lleva a cabo en aire en un lecho fluidizado a temperaturas entre unos 815°C y 1.100°C y preferentemente a unos 996°C. El período de activación es del orden de 2 a 10 horas y preferentemente de unas 6 horas a las condiciones de temperatura precedentes. Se consigue la activación sin ningún cambio físico en el portador. - - - - -

10.

15.

20.

25.

El proceso es aplicable a la polimerización de

373553



1-olefinas con un máximo de 8 átomos de carbono en la cadena y sin ramificación más cerca del doble enlace que la posición 4. El proceso es también útil para la copolimerización de dos o más 1-olefinas del tipo precedente. - - -

- 5. Cuando se utiliza en la polimerización en lechada o suspensión de 1-olefinas como se acaba de describir, los pesos moleculares de los productos poliméricos son mucho menores que los obtenidos con otros catalizadores de cromo sobre soporte disponibles con los mismos niveles de actividad. Los polímeros son singulares puesto que tienen
- 10. bajo peso molecular, como se pone de manifiesto por los índices de fusión entre 2 y 20 para el caso del polietileno y bajos niveles de cromo, menos de 2,5 ppm, sin eliminación del catalizador. - - - - -

15:

EJEMPLO 1

- 20. En un reactor de circuito de 88 galones se cargaron continuamente etileno monómero, isobutano como disolvente, y el catalizador para mantener una saturación de etileno a 5% ± 1 y los sólidos entre 15 y 25%. La temperatura del reactor se mantuvo a 110,4°C, la presión del reactor a 650 psig y la suspensión resultante se hizo circular a una velocidad de 15 a 25 pies/seg. - - - - -

- 25. Catalizadores disponibles anteriormente en esta práctica con relaciones óptimas entre el índice de fusión y la temperatura de síntesis se activaron en una corriente

373553



de aire, en un lecho fluidizado entre 871°C y 982°C. Esto se hizo para determinar la temperatura de activación óptima al hacer máximo el índice de fusión. Los catalizadores utilizados anteriormente en esta práctica eran catalizadores

5. de óxido de cromo soportados sobre gel de sílica que se hallan en el comercio. Estos catalizadores soportados sobre sílica tienen un volumen de poro promedio de 1,6 cm³/g, un área superficial promedio de 300 m²/g y un diámetro de poro promedio resultante de 213 Å, como se determinó por la absorción de nitrógeno. Están recubiertos con 2,1% de CrO₃ y se

10. ha encontrado que son el catalizador óptimo para hacer máximo el índice de fusión de las resinas producidas. - - - - -

Se calcinaron 250 g de este catalizador en un lecho fluidizado a (a) 871°C, (b) 926°C, (c) 982°C, utilizando un flujo de aire de 0,40 pies³/min en un activador con un diámetro de 4 pulgadas. La temperatura máxima se mantuvo en el reactor durante 6 horas. Los catalizadores se conservaron entonces en una atmósfera de nitrógeno hasta que se utilizaron. - - - - -

15.

Las condiciones de síntesis, las propiedades del catalizador después de la activación y las propiedades del polímero se recogen en la Tabla 1. - - - - -

20.

Como se verá, el índice de fusión máximo, a niveles de actividad comparables, (aproximadamente 5.000 lbs. PE/lb. de catalizador) se obtiene cuando el catalizador se activa a 926°C. A temperaturas mayores tiene lugar una contracción drástica del soporte del catalizador y disminuye el índice de fusión. - - - - -

25.

T A B L A I

Condiciones de Síntesis		Propiedades del Catalizador Activado				Propiedades del Polímero	
Temperatura de Síntesis °C	Tipo de Catalizador	Temperatura de Activación del Catalizador °C	Saturación de Etileno Promedio	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Area Superficial (m ² /g)	Diámetro Medio de Poro \bar{r}	I ₂ F (1) Cenizas molturado (ppm)
110,0	Oxido de Cromo	871	5,1	No dado	No dado	No dado	1,3 211
110,4	" "	926	5,0	1,44	226	225	1,8 184
110,5	" "	982	4,9	1,25	193	259	1,6 330

(1) I₂F = Índice de Fusión por ASTM D- 1238-65T (Condición E)

373503

15 NOV



373553

15 NOV



EJEMPLO 2

Una disolución de 10.080 g de silicato sódico que contiene 28,7% de SiO₂ y 8,9% de Na₂O se añadió a 12.720 g de agua y se enfrió a 5°C con agitación. - - - - -

5. Se añadieron entonces 11.200 g de H₂SO₄ (12,75% en peso) de la manera siguiente: - - - - -

(a) se añadieron 4.480 g a una velocidad constante en un período de una hora, y - - - - -

(b) el resto se añadió en un período de 45 minutos. El pH final del precipitado era 6,2 y el contenido de SiO₂ era de alrededor de 8,5%. - - - - -

10. La suspensión se calentó entonces a 95°C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. La suspensión se lavó con una disolución de 1.113 g de NH₄NO₃ en 45 galones de agua, y después con agua desionizada hasta que la valoración del filtrado dió menos de 20 ppm Na₂SO₄. - - - - -

15. El producto se volvió a suspender en acetona y se lavó con acetona hasta que el contenido en agua de la acetona valorada era de menos del 1%. - - - - -

20. El producto entonces se homogeneizó y la acetona se eliminó por destilación hasta reducir el contenido en acetona a menos del 1% en peso. - - - - -

El gel de sílica obtenido se calcinó en una estufa a 538°C durante cuatro horas antes de valorarse. Las pro-



373553

propiedades físicas del xerogel de sílica así obtenido fueron: volumen de poro (VP)= 2,66 cm³/g, área superficial (AS) = 307 m²/g y un diámetro de poro promedio (DP.PR.)=347 Å. El xerogel se recubrió con 2,1% de CrO₃, para conseguir un nivel de cromo comparable a los catalizadores de óxido de cromo que se hallan en el comercio. - - - - -

5.

El recubrimiento se hizo añadiendo 813 g de soporte seco de xerogel y 16,45 g de óxido de cromo pulverizado seco en un mezclador de cinta. Se hizo un vacío de 28" de mercurio en el mezclador y se aplicó calor de manera que se alcanzara una temperatura de 250°C en 3 horas. El calor se mantuvo durante 2 horas y el catalizador se dejó entonces a temperatura ambiente y se conservó en recipientes herméticos. -

10.

Estos catalizadores se calcinaron en un lecho fluidizado utilizando velocidades de flujo de aire de 0,2 pies³/min en un activador con un diámetro de 4" y a temperaturas de (a) 954°C y (b) 996°C. La temperatura máxima se mantuvo durante 6 horas. Los catalizadores se conservaron entonces en una atmósfera de nitrógeno hasta que se utilizaron. - - - - -

15.

La evaluación de estos catalizadores en el reactor de circuitos se hizo utilizando las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. - - - - -

20.

Las condiciones de síntesis, las propiedades del catalizador después de la activación y las propiedades del polímero se recogen en la Tabla II. - - - - -

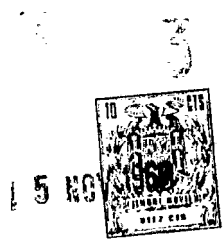
25.

Cuando se comparen los resultados de la Tabla I con los de la Tabla II, se verá que aunque las condiciones del reactor son las mismas, hay un incremento muy importante en el índice de fusión cuando se utilizan los presentes catalizadores a los mismos niveles de actividad. - - - - -

30.

T A B L A II

Temperatura de Síntesis °C	Condiciones de Síntesis		Propiedades del Catalizador Activado				Propiedades del Polímero	
	Tipo de Catalizador	Temperatura de Activación del Catalizador	Saturación de Etileno Promedio	Volumen de Poro	Area Superficial (cm ² /g)	Diámetro Medio de Poro \bar{R}	I ₂ F Molturado	Densidad Calcinado (ppm)
110,4	Ejemplo 2	954°C	5,2	2,14	252	340	3,2	0,9645 164
110,3	Ejemplo 2	996°C	4,8	2,23	251	356	4,2	0,9647 184



373553



EJEMPLO 3

5. En este ejemplo un catalizador producido como en el Ejemplo 2 y activado a 982°C se evaluó en el reactor de circuito, añadiéndose hidrógeno como modificador en el reactor. Esta operación se comparó con los resultados obtenidos con un catalizador de óxido de cromo óptimo. - - - - -

Las condiciones de síntesis, las propiedades del catalizador después de la activación y las propiedades del polímero se comparan en la Tabla III. - - - - -

10. Como se verá, se obtiene un índice de fusión mucho más alto con el presente catalizador al mismo nivel de actividad. - - - - -

T A B L A III

Condiciones de Síntesis				Propiedades del Catalizador Activado			Propiedades del Polímero		
Temperatura de Síntesis	Tipo de Catalizador	Temperatura de Activación	Conc. H ₂ R.M. de H ₂ /Et	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Area Superficial (m ² /g)	Diámetro Medio de Poro \bar{R}	I ₂ F	Densidad Calcinado	Cenizas (ppm)
111,5°C	Ejemplo 2	982°C	1 x 10 ⁻²	2,20	253	347	12,2	0,9668	305
111,1°C	Oxido de Cromo	843°C	1 x 10 ⁻²	1,55	234	260	3,2	0,9699	238

373553

5 NOV.



373553



EJEMPLO 4

5. En este ejemplo se obtuvieron copolímeros de etileno-hexano-1 en el reactor de circuito utilizando el catalizador preparado como en el Ejemplo 2 y el catalizador de óxido de cromo. - - - - -

Como se verá, incluso a una temperatura de síntesis más baja, hay un incremento muy importante en el índice de fusión cuando se utiliza el presente catalizador al mismo nivel de actividad. - - - - -

T A B L A IV

Condiciones de Síntesis		Propiedades del Catalizador Activado				Propiedades del Copolímero			
Temperatura de Síntesis °C	Tipo de Catalizador	Temperatura de Activación del Catalizador °C	% Peso Hexeno de	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Area Superficial (m ² /g)	Diámetro Medio de Poro Å	I ₂ F Molturado	Densidad Calcinado	Cenizas (ppm)
106	Oxido de Cromo	926	0,5	1,44	226	225	1,0	0,956	150
105,2	Ejemplo 2	982	0,5	2,48	305	330	4,0	0,956	250

16 - 37353

5 NOV 1968



373553

5 NOV.



EJEMPLO 5

En este ejemplo, se obtuvieron copolímeros de etileno-buteno-1 en el reactor de circuito utilizando el catalizador preparado como en el Ejemplo 2 y el catalizador de óxido de cromo. - - - - -

5.

Las condiciones de síntesis, las propiedades del catalizador y las propiedades del copolímero se comparan en la Tabla V. - - - - -

De nuevo se obtiene un producto con un índice de fusión substancialmente más alto (2,50 contra 0,14) utilizando el presente catalizador al mismo nivel de actividad (aproximadamente 14.000 lbs. de polietileno por libra de catalizador). - - - - -

10.

373553

5 NO



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 5. 1.- Procedimiento de polimerización, particularmente de una 1-olefina con un máximo de 8 átomos de carbono y sin ramificación más cercana al doble enlace que en la posición 4, caracterizado porque comprende efectuar dicha polimerización por medio de un catalizador sobre un soporte, el
- 10. cual catalizador comprende un material catalítico depositado sobre un soporte de xerogel de sílica, teniendo dicho soporte de xerogel de sílica una distribución del diámetro de poro primordialmente en el intervalo de 300 a 500 Å, un área superficial en el intervalo de 200 a 500 m²/g, y una estabilidad
- 15. a temperaturas hasta de unos 1.100°C cuando se calcina en un lecho fluidizado. - - - - -

- 20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mencionada carga de monómero que contiene 1-olefina comprende etileno. - - - - -

- 20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mencionada carga de monómero que contiene 1-olefina comprende propileno. - - - - -

- 25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mencionada carga de monómero que contiene 1-olefina comprende una mezcla de por lo menos dos 1-olefina copolimerizables. - - - - -

- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

373553

5 NOV



vizado porque la mencionada carga de monómero que contiene 1-olefina comprende una mezcla de hexeno-1 y etileno. - - - -

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mencionada carga de monómero que contiene 1-olefina comprende una mezcla de buteno-1 y etileno. - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el mencionado material catalítico es un óxido metálico. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el mencionado material catalítico comprende hasta un 5% en peso del peso total del mencionado catalizador.-

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el mencionado material catalítico es óxido de cromo. - - - - -

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo bajo condiciones de polimerización en suspensión. - - - - -

11.- "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, - 5 NOV. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL