

409316

23



P.- 52.768

S-476

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY

entidad norteamericana.

establecida en Gulf-Building, 7th Avenue and Grant Street,
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de
América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATA-
LIZADOR DE POLIMERIZACION MEJORADO"
(Clase Internacional C08f, B01j)

21.12.72

- 1 -



Fundamente del invento.

Convencionalmente, las mono-l-olefinas son polimerizadas poniendo en contacto el monómero con un catalizador que es un compuesto de cromo oxigenado en combinación con al menos un óxido seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de zirconio y óxido de torio, estando al menos parte del cromo en el estado hexavalente cuando se inicia la reacción de polimerización. En cuanto al compuesto de cromo oxigenado, es sabido utilizar óxido de cromo o un compuesto apto para ser descompuesto para formar óxido de cromo por calcinación de un cromato estable tal como un cromato de un metal alcalino.

El compuesto de cromo oxigenado está asociado normalmente con un soporte que comprende un óxido seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de zirconio y óxido de torio. Las sílices empleadas para preparar el catalizador soportado de óxido de cromo son convencionalmente sílices del tipo de gel que comprenden aglomerados granulares duros. Las partículas de sílice son muy porosas, siendo interior un gran porcentaje de su área de superficie.

Cuando los catalizadores arriba descritos son empleados en la polimerización en solución de etileno, se producen resinas de polietileno lineales que tienen inde



seable defectos superficiales cuando se emplean en procesos de fabricación por moldeo por inyección. Estos defectos superficiales parecen estar asociados con las partículas de catalizador, que normalmente no son eliminadas después de polimerización. Con el fin de hacer mínimo el efecto de estos xerogeles de sílice granulares duros, se deberán emplear composiciones activas de catalizador que dejen sólo partículas muy finas en los polímeros terminados. Sin embargo, las partículas de catalizador de tal pequeño tamaño presentan dificultades en todas las operaciones de polimerización previa tales como transporte y activación, principalmente a causa de su densidad aparente extremadamente baja.

Correspondientemente, un objeto de este invento es el de crear una composición mejorada de catalizador para la polimerización de mono-1-olefinas, que sea manipulada con facilidad y deje sólo partículas muy finas en los polímeros terminados.

Todavía otro objeto del invento es el de crear resinas de polietileno lineales que tengan características superficiales sustancialmente mejoradas cuando se producen por procesos de polimerización en solución.

Otros objetos, ventajas y características de este invento resultarán evidentes con facilidad para los técnicos en la materia a partir de la descripción que si



que y de las reivindicaciones que se dan a continuación.

Mediante el invento se proporciona una composición mejorada de catalizador para la polimerización de mono-1-olefinas que comprende óxido de cromo soportado sobre una sílice porosa precipitada que tiene una superficie específica no menor de 150 metros cuadrados por gramo y en que el diámetro medio de las partículas de sílice es menor de 0,0005 milímetros.

Descripción del invento.

Tal como se ha indicado anteriormente, es bien conocida la utilización de composiciones de catalizador que comprenden compuestos de cromo que contienen oxígeno para la polimerización de mono-1-olefinas. Tales composiciones catalíticas son preparadas usualmente mediante la impregnación de un material de soporte tal como sílice con una solución acuosa de un compuesto de cromo, que está presente al menos parcialmente en forma de un óxido de cromo hexavalente al efectuar calentamiento en presencia de oxígeno molecular, secado del producto, y subsiguiente activación por calentamiento en una corriente de aire o de oxígeno.

La polimerización de mono-1-olefinas utilizando estas composiciones de catalizador puede llevarse a cabo en presencia o en ausencia de una fase líquida. En presencia de una fase líquida, el polímero formado puede ser



disuelto o suspendido en el medio de reacción. Aquellos procesos en los que el polímero está disuelto son citados como procesos en solución y aquellos procesos en que el polímero formado está suspendido son citados convencionalmente como procesos en forma de partículas.

La naturaleza del material de soporte de sílice ejerce una importante influencia sobre las características del producto polímero. En particular, se ha descubierto que las características superficiales de los productos polímeros son mejoradas sustancialmente cuando se emplean composiciones de catalizador con un tamaño de partículas muy fino. Se ha descubierto además que productos polímeros que tienen características superficiales sustancialmente mejoradas y una estrecha distribución de pesos moleculares pueden ser obtenidos empleando una sílice precipitada porosa que tiene una superficie específica de al menos 150 metros cuadrados por gramo, teniendo un número importante de los poros de sílice un diámetro por encima de 300 Angstroms.

El material de soporte de sílice empleado para preparar las composiciones de catalizador de este invento es un producto de sílice precipitado amorfo y desmenuzable que puede ser adquirido o preparado, por ejemplo, por precipitación a partir de silicato de sodio mediante un procedimiento tal como se describe en la paten

te de los Estados Unidos 3.208.823, que se incorpora a la presente memoria descriptiva como referencia. Mediante el procedimiento allí descrito se obtienen partículas de sílice finamente divididas, precipitadas e hidratadas que están sustancialmente libres de gel de sílice. Las sílices precipitadas y porosas, tales como, por ejemplo, las preparadas por el procedimiento de la patente arriba mencionada, difieren de los geles de sílices en el hecho de que las partículas finalmente obtenidas se adhieren mutuamente para formar una estructura aglomerada blanda que se subdivide con facilidad después de la entrada de la composición de catalizador en el reactor de polimerización. Si bien el tamaño de partículas final de la sílice precipitada porosa es menor de 0,0005 milímetros, los aglomerados de estas partículas finas que tienen un tamaño de partículas real en el margen de 50 a 100 micras se emplean normalmente para preparar y activar las composiciones de catalizador antes de la introducción de las composiciones en el reactor de polimerización.

Las sílices porosas precipitadas empleadas para preparar las composiciones de catalizador de este invento tienen superficies específicas de al menos 150 metros cuadrados por gramo, tal como se determina por el método de ensayo BET, desarrollado por S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller en el Journal of American Chemical Society, vo



lumen 60, página 309, 1.938. Una porción sustancial del área de superficie de las partículas de sílice es interior, a diferencia de las áreas de superficie de sílices precipitadas no porosas, que son sustancialmente exteriores, dando como resultado catalizadores de baja actividad.

La porosidad de las partículas de sílice es un factor principal que contribuye a la desmenuzabilidad de la sílice. Un número importante de los poros en la sílice precipitada porosa empleada para preparar las composiciones de catalizador de este invento son poros grandes. Tal como se emplea aquí, el término "poros grandes" se refiere a aquellos poros que tienen un diámetro por encima de 300 Angstroms. La contribución que esta macroporosidad tiene en la producción de las partículas de catalizador pequeñas finales en el reactor de polimerización puede ser demostrada empleando un ensayo de porosimetría con mercurio tal como se describe en Aminco Laboratory News, volumen 24, número 3, 1968. Los datos de intrusión de mercurio obtenidos empleando el ensayo citado muestran un cambio de volumen sustancialmente mayor al comprimir durante el experimento de intrusión que el que se puede obtener cuando se ensaya, por ejemplo, sílice precipitada no porosa. Esta desmenuzabilidad de la sílice precipitada porosa es importante debido a que las partículas

de sílice se rompen para formar partículas mucho más finas durante la reacción de polimerización por fuerzas desarrolladas durante el crecimiento de moléculas de polímero sobre el lugar activo de catalizador. Por ser de

5 diámetro menor de 0,0005 milímetros las partículas de catalizador resultantes, éstas son inocuas en el producto de resina final y no producen las imperfecciones superficiales hasta ahora observadas en piezas moldeadas preparadas a partir de los monómeros de olefina.

10 Las composiciones de catalizador de este invento pueden ser preparadas por métodos de preparación conocidos en la técnica, por ejemplo mezclado en seco de componentes sólidos, impregnación, y operaciones similares. Con el fin de obtener una actividad óptima, se prefiere

15 que las composiciones de catalizador que comprenden óxido de cromo y sílice, tal como anteriormente se ha especificado, sean calentadas a temperaturas elevadas y durante un tiempo suficiente para activar, o aumentar la actividad de, la composición de catalizador para la reacción

20 de polimerización. Se prefiere también que la composición de catalizador sea calentada bajo condiciones oxidantes en una atmósfera tal como oxígeno, aire, u oxígeno mezclado con nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, criptón o xenon. La temperatura y el tiempo de activación pueden variar dentro de amplios límites, requiriéndose gene

25



ralmente tiempos más largos a temperaturas más bajas y
tiempos más cortos a temperaturas más altas. El efecto
del método de activación será descrito en lo que sigue
de modo más completo. Generalmente, catalizadores prepa-
5 rados amasando sílice sólida con un óxido de cromo sólido
son activados a temperaturas más bajas que catalizado-
res preparados por impregnación de la sílice con el com-
puesto de cromo. Las composiciones de catalizador prepa-
radas por mezclado en seco son activadas ordinariamente
10 a temperaturas de al menos aproximadamente 177°C y no sus-
tancialmente mayores de alrededor de aproximadamente
816°C. Las composiciones de catalizador preparadas por
impregnación con una solución acuosa del compuesto de cro-
mo son activadas ordinariamente a una temperatura de al
15 menos aproximadamente 232°C y no sustancialmente mayor de
816°C. Los tiempos de activación pueden variar entre unos
pocos minutos y 50 horas o más.

El catalizador de óxido de cromo puede ser pre-
parado por impregnación de la sílice en forma de partícu-
20 las con, por ejemplo, una solución de óxido de cromo o
un compuesto susceptible de ser convertido en óxido de
cromo por calcinación, seguido por secado y activación
del cuerpo compuesto a una temperatura dentro del margen
de 232 a 816°C durante un periodo de 3 a 10 horas o más.
25 El compuesto de cromo empleado para la preparación de las



composiciones de catalizador puede ser seleccionado de materiales que consisten en trióxido de cromo, nitrato crómico, acetato crómico, cloruro crómico, sulfato crómico, cromato de amonio, dicromato de amonio u otras sales de cromo apropiadas.

La cantidad de cromo, como óxido de cromo, en las composiciones de catalizador puede oscilar entre 0,1 a 10 ó más tantos por ciento en peso y es ordinariamente un componente secundario del catalizador en términos de porcentaje ponderal. Contenidos de cromo tan elevados como de 50% en peso son eficaces para algunos monómeros, pero cantidades por encima de 10% en peso no parecen ser ventajosas para la polimerización de etileno. Sin embargo, para la polimerización de propileno y mono-1-olefinas de punto de ebullición más elevado, son frecuentemente ventajosos contenidos de cromo más elevados.

Las composiciones de catalizador de este invento pueden ser empleadas en la polimerización de mono-1-olefinas que tienen un máximo de 8 átomos de carbono para formar homopolímeros y copolímeros de dichas mono-1-olefinas. La polimerización puede efectuarse con un catalizador de lecho fijo o con un catalizador móvil. Un método preferido de realizar la reacción de polimerización comprende poner en contacto la olefina alimentada con una suspensión del catalizador de óxido de cromo des



menuzado en suspensión en el disolvente o diluyente. Ordinariamente se emplea de aproximadamente 0,01 a 10% en peso de catalizador basado en el peso de diluyente. El catalizador puede ser mantenido en suspensión por un dispositivo de agitación mecánica y/o en virtud de la velocidad de la alimentación o del diluyente entrantes.

La temperatura a emplear para realizar la reacción de polimerización puede variar dentro de un amplio margen, pero normalmente oscila entre aproximadamente 38° y aproximadamente 260°C, preferiblemente de 66° a 232°C. La presión de polimerización utilizada es preferiblemente lo suficientemente elevada para mantener cualquier diluyente, cuando éste se emplea, en la fase líquida. Generalmente se prefieren presiones de al menos 7 a 21 kg/cm², dependiendo de la alimentación y de la temperatura, y una presión de aproximadamente 35 kg/cm². Pueden emplearse presiones tan altas como 49 kg/cm² o mayores o presiones tan bajas como la presión atmosférica cuando la reacción se realiza en fase gaseosa. Generalmente, las condiciones de polimerización de mono-1-olefinas convencionales conocidas en la técnica, tal como las que se describen en la patente de los Estados Unidos número 2.825.721, pueden emplearse cuando se utilizan las composiciones de catalizador de este invento, que son nuevas en su género.

Las composiciones de catalizador de este inven



to son desusadamente sensibles al empleo de diferentes tem-
peraturas de activación. Por ejemplo, en la polimerización
de etileno temperaturas de activación de 593°C, 704°C y
816°C producen un margen de índice de fusión que cubre to-
5 da la gama de resinas en forma de soluciones comerciales
convencionales cuando se emplea un único grupo de condi-
ciones de polimerización. Como comparación, cuando se em-
plean composiciones convencionales de catalizador en gel
de sílice en condiciones de polimerización en solución,
10 tanto la temperatura de activación como las condiciones
de reacción deben ser hechas variar para producir las mis-
mas variaciones en el índice de fusión.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilus-
trar objetos y ventajas del invento. Sin embargo, no se
15 pretende limitar el invento a las realizaciones específi-
cas presentadas en ellos.

Ejemplo 1.

Este ejemplo ilustra la preparación de la com-
posición de catalizador mediante la impregnación acuosa
20 de una sílice precipitada y porosa. La sílice precipita-
da y porosa empleada en este Ejemplo y en los siguientes
tiene un tamaño de partículas final (tamaño de las partí-
culas de catalizador en el reactor de polimerización) me-
nor de 0,0005 milímetros de diámetro. El radio medio de
25 poros de la sílice precipitada y porosa es de alrededor



de 75,8 Angstroms y de 82,0 Anstroms (no reducida de tamaño). El término "no reducida de tamaño" se refiere a aglomerados de mayor tamaño de las partículas de sílice. El volumen de poros de la sílice precipitada y porosa es aproximadamente de 0,50 centímetros cúbicos por gramo y la superficie específica de la sílice es de 314 metros cuadrados por gramo y de 263 metros cuadrados por gramo (no reducida de tamaño).

Una muestra de 50 gramos de la sílice precipitada y porosa, reducida de tamaño, fue humedecida con una cantidad mínima de agua para proporcionar una masa pegajosa a la que se dejó secar en aire durante la noche. Esta masa fue triturada de modo que pasase a través de un tamiz de malla 80 (abertura de mallas 0,175 mm) y fue secada adicionalmente a 60°C en vacío. El producto fue humedecido con agua para formar una suspensión tixotrópica y se añadieron con agitación 0,98 gramos de CrO_3 en agua. La suspensión fue agitada mientras se calentaba sobre un baño de arena para eliminar el agua. El producto fue secado adicionalmente durante 24 horas a 60°C en vacío y fue triturado de modo que pasase a través de un tamiz de malla 60 (abertura de mallas 0,25 mm).

Ejemplo 2.

Este ejemplo ilustra la preparación de la composición de catalizador por un método de impregnación en



seco, en el que la sílice precipitada y porosa que se emplea en la preparación de composición de catalizador es una sílice no reducida de tamaño. La sílice no reducida de tamaño fue calentada lentamente en vacío en un matraz de fondo redondo sobre un evaporador rotatorio. La sílice fue mantenida a una temperatura de 210°C durante 3 horas. Después de enfriar, 20,8 gramos del producto fueron mezclados en seco con 0,41 gramos de CrO_3 finamente pulverizado (triturado en molino de bolas). La mezcla fue devuelta al aparato y se repitió el ciclo de calentamiento de modo que se produjo un producto de color pardo claro dispuesto para activación.

Ejemplo 3.

La composición de catalizador del Ejemplo 1 fue activada por calentamiento en aire seco a una temperatura de 204°C durante un periodo de 85 minutos. La composición de catalizador fue mantenida a esta temperatura durante 35 minutos y luego fue calentada de 204°C a 427°C durante un periodo de 65 minutos. La composición de catalizador fue mantenida a esta temperatura durante 60 minutos, fue calentada a 816°C durante un periodo de 180 minutos y mantenida a una temperatura de 816°C durante un periodo de 75 minutos. Luego la composición activada de catalizador fue introducida en un reactor de cargas de 1 litro en forma de una suspensión en disolvente de n-hexano



5 y allí fue puesta en contacto con una alimentación de etileno en 500 ml de n-hexano en condiciones de temperatura y presión de polimerización. Se mantuvieron durante el experimento de polimerización una temperatura de polimerización de 149°C y una presión de polimerización de 31,5 kg/cm² monométricos. Se introdujeron en el reactor de cargas 0,054 gramos de la composición de catalizador que contenía 2% en peso de óxido de cromo.

10 La reacción de polimerización discontinua se prosiguió hasta que se obtuvo una solución de producto polímero que contenía 34% en peso de sólido. Se recuperaron del reactor 170 gramos de polietileno lineal que tenía un índice de fusión de 38,3 según se determina por la norma ASTM D-1238-57T. La composición de catalizador
15 tenía una productividad de 3.160 gramos por gramo de composición total de catalizador y una velocidad de polimerización de 702 gramos por gramo de catalizador y por hora de reacción.

Ejemplo 4.

20 La composición de catalizador del Ejemplo 1 fue activada por el método del Ejemplo 3 con la excepción de que se empleó una temperatura final de activación de 704°C. El experimento de polimerización del Ejemplo 3 fue repetido con la excepción adicional de que se introdujeron en
25 el reactor de trabajo discontinuo 0,063 gramos de la com



posición de catalizador.

La reacción de polimerización se prosiguió hasta que se obtuvo en el reactor un nivel de sólidos polímeros de 37% en peso. Se recuperaron del reactor 194 gramos de polietileno lineal que tenía un índice de fusión de 7,9 según se determina por el método de ensayo del Ejemplo 3. La productividad del catalizador era de 3.081 gramos por gramo de composición total de catalizador y la velocidad de polimerización del catalizador era de 560 gramos de polímero por gramo de catalizador y por hora.

Ejemplo 5.

Se repitió el experimento del Ejemplo 4 con la excepción de que se empleó una temperatura de activación del catalizador de 593°C y se introdujeron en el reactor 0,068 gramos de catalizador. La reacción de polimerización se prosiguió hasta que se obtuvo una mezcla de reacción que contenía 27,0 % en peso de sólidos polímeros. Se recuperaron del reactor 122 gramos de polietileno lineal que tenía un índice de fusión de 3,02 según se determina por el método de ensayo del Ejemplo 3. La productividad del catalizador era de 1.800 gramos por gramo de catalizador total y la composición de catalizador manifestó una velocidad de polimerización de 514 gramos por gramo de catalizador total y por hora.



Ejemplo 6.

La composición de catalizador no reducida de tamaño del Ejemplo 2 fue activada por el método de activación del Ejemplo 3 con la excepción de que la temperatura de activación final era de 704°C. El experimento de polimerización del Ejemplo 3 se repitió con la excepción adicional de que se introdujeron en el reactor de cargas 0,082 gramos de catalizador.

La reacción de polimerización se prosiguió hasta que se obtuvo en el reactor una mezcla de reacción que contenía 37% en peso de sólidos polímeros. Se recuperaron 194 gramos de polietileno lineal que tenía un índice de fusión de 8,9. La productividad de la composición de catalizador era de 2.387 gramos de polímero por gramo de composición total de catalizador y la velocidad de polimerización de la composición de catalizador era de 530 gramos de polímero por gramo de composición de catalizador y por hora de reacción.

Ejemplo 7.

La estrecha distribución de pesos moleculares de los productos de los experimentos de polimerización de los Ejemplo 3 a 6 puede ser mostrada por determinación de la respuesta al cizallamiento - la proporción de los resultados de ensayo obtenidos por utilización del Viscosímetro de Alto Cizallamiento de la firma Canadian Indus



tries Limited cuando se trabaja a una presión gaseosa de 98 kilogramos/centímetro cuadrado manométricos y a una temperatura de 160°C, el índice de fusión del polímero, según se determina por el método de ensayo del Ejemplo 3. Los bajos valores de CIL/IF que abajo se muestran en la Tabla I demuestran una distribución de pesos moleculares desusadamente estrecha para los productos.

Tabla I

Producto	Temperatura de activación del catalizador °C	Índice de fusión	Respuesta al cizallamiento
Ejemplo 3	816	38,3	1,17
Ejemplo 4	704	7,9	1,18
Ejemplo 5	593	3,02	1,72
Ejemplo 6	704	8,9	1,09

Aunque el invento ha sido descrito con referencia a materiales, realizaciones y detalles específicos, resultarán evidentes para los técnicos en la materia diversas modificaciones y cambios que caigan dentro del invento.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 6 de Diciembre de 1971, bajo el N° 205.371, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización mejorado para la polimerización de una mono-l-olefina, que comprende un óxido de cromo soportado sobre una sílice porosa precipitada que tiene una superficie específica no menor de 150 metros cuadrados por gramo, siendo hexavalente al menos parte del cromo, y en que el diámetro medio de las partículas del catalizador es menor de 0,0005 milímetros, el cual procedimiento comprende depositar un óxido de cromo sobre una sílice precipitada que tiene una superficie específica no menor de 150 metros cuadrados por gramo, y activar el cuerpo compuesto resultante calentando a una temperatura dentro del margen de 177 a 816°C, llevando al estado hexavalente al menos a una parte del cromo.

15

20

25

2ª.- Un procedimiento para la polimerización de una mono-l-olefina para formar un polímero normalmen-



te sólido en presencia de un catalizador tal como se describe en la reivindicación 1, que comprende óxido de cromo, siendo hexavalente al menos una porción del cromo, caracterizado porque el catalizador está compuesto al menos parcialmente por óxido de cromo asociado con una sílice porosa precipitada que tiene una superficie específica no menor de 150 metros cuadrados por gramo.

5

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª en que el diámetro medio de las partículas del catalizador en el producto polímero es menor de 0,0005 milímetros.

10

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2ª ó 3ª, en que dicha mono-l-olefina es etileno.

15

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3ª ó 4ª en que dicho procedimiento de polimerización se lleva a cabo en la presencia de un disolvente hidrocarbonado en condiciones tales que el polímero de etileno está en solución.

20

6ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION MEJORADO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

23 DIC. 1972

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu
Per Fedor