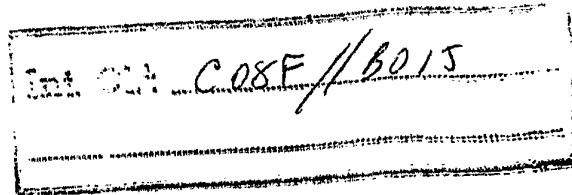


438390'

24 JUN. 1975

P.- 60.575

Case CHE 3747



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED

entidad británica

establecida en Britannic House, Moor Lane, Londres
EC2Y 9BU., Inglaterra.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE
POLIMERIZACION"

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador de polimerización, y al uso del catalizador en la polimerización de olefinas.

5

Según la presente invención, el procedimiento para preparar un catalizador de polimerización adecuado para polimerizar l-olefinas comprende:

10

(i) calentar un material de soporte de catalizador que comprende un óxido inorgánico, difícilmente reducible, que tiene grupos hidroxilo superficiales quimisorbidos, junto con uno o más compuestos metálicos según se definen más adelante, a una temperatura comprendida entre 150 y 1200°C, y

15

(ii) incorporar en el producto de (i), bajo condiciones sustancialmente anhidras, un compuesto de cromo, y calentar a una temperatura comprendida entre 100 y 900°C, para activar el catalizador.

20

Son ejemplos de materiales de soporte adecuadamente usados en el procedimiento de la presente invención la sílice, alúmina, óxido de zirconio y óxido de torio. También son adecuadas las composiciones de tales óxidos, por ejemplo sílice-alúmina. Se prefieren la sílice, por ejemplo la sílice microesferoidal, gel de sílice, y sílice-alúmina. Son particularmente preferidas las sílices microesferoidales que tienen un área superficial (BET) de 200 a

25

600 metros cuadrados por gramo, y un volumen de poros (medido por la técnica de la porosimetría con agua) de 0,5 a 2,5 mililitros por gramo.

5 Por compuesto metálico se quiere decir, en toda esta memoria descriptiva, cualquier compuesto metálico químicamente diferente del material de soporte, y en el que el metal se elige de entre boro, cobre, magnesio, aluminio, zirconio, torio, vanadio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc, galio, estaño, 10 plomo y lantano.

Son ejemplos de compuestos metálicos adecuadamente empleados en el procedimiento de la presente invención los óxidos (distintos de alúmina, óxido de zirconio y óxido de torio), sales, alcóxidos, acetilacetonatos, compuestos de amina y complejos orgánicos. Los compuestos metálicos 15 preferidos son compuestos de vanadio, hierro, cobalto, níquel, zirconio, aluminio, cobre, magnesio, galio, estaño, molibdeno y wolframio. Son ejemplos de compuestos metálicos que se pueden emplear el acetilacetonato de vanadio, óxido 20 de hierro, cloruro de cobalto, óxido de níquel, acetilacetonato de níquel, óxido de cobre, acetilacetonato de cobre, cloruro de magnesio, etóxido de magnesio, cloruro de galio, cloruro estannoso, óxido de molibdeno, óxido wolfrámico, isopropilato de aluminio y tetra-n-propilato de zirconio.

25 La cantidad de compuesto o compuestos metálicos

empleada en el procedimiento de la presente invención puede variar mucho, por ejemplo de 0,1 a 80%, basado en el peso del material de soporte y de compuesto(s) metálico(s) juntos. Preferiblemente, la cantidad de compuesto metálico está comprendida entre 0,5 y 20% en peso del material de soporte y compuesto metálico juntos.

El compuesto de cromo puede ser cualquier compuesto de cromo sustancialmente anhidro capaz de formar, conjuntamente con el material de soporte, un catalizador activo para la polimerización de 1-olefina, por ejemplo etileno. Son ejemplos de tales compuestos de cromo las sales de cromo tales como sulfato crómico y nitrato crómico; óxidos de cromo y compuestos oxi, tales como óxido crómico (CrO_3) y cloruro de cromilo; cromatos tales como cromato amónico y cromatos de butilo terciario (por ejemplo cromato de dibutilo terciario); y compuestos orgánicos de cromo tales como acetilacetonatos de cromo y bis-(ciclopentadienil)-cromo. El compuesto cromato de dibutilo terciario es el preferido.

El contenido total de cromo en el catalizador usado en el procedimiento de la presente invención está comprendido adecuadamente entre 0,1 y 30 por ciento en peso, y preferiblemente entre 0,25 y 5,0 por ciento en peso, basado en el peso total de catalizador.

El compuesto metálico se dispersa adecuadamente

por todo el material de soporte antes de o durante la primera etapa de calentamiento, de cualquier manera adecuada. Por ejemplo, el compuesto metálico y el material de soporte pueden ser mezclados en seco o molidos juntos (por ejemplo por molienda con bolas), o bien, si el compuesto metálico es soluble en un disolvente adecuado, la mezcla se puede conseguir mezclando la solución con el material de soporte, y eliminando el disolvente por evaporación. Los disolventes adecuados son aquellos que no reaccionan perjudicialmente con el compuesto metálico ni con el material de soporte, y que no causan envenenamiento del catalizador final. Si el compuesto metálico es soluble en agua, la mezcla se puede conseguir adecuadamente, por ejemplo, por impregnación del material de soporte con una solución acuosa del compuesto metálico, y secando luego por cualquier método adecuado. Por ejemplo, se puede dispersar cloruro de níquel o cobalto sobre un material de soporte de sílice, por la técnica de impregnación acuosa antes descrita. Los compuestos metálicos que son sustancialmente hidrolizados por el agua se mezclan adecuadamente con el material de soporte por una técnica de mezcla o impregnación no acuosa. Son ejemplos de tales técnicas no acuosas el mezclado en seco y la molienda con bolas. Si el compuesto metálico es volátil o se puede volatilizar por calentamiento, la impregnación se puede conseguir, por ejemplo, pasando el vapor

al material de soporte. Preferiblemente, bajo estas últimas circunstancias, el material de soporte está fluidizado. Si el compuesto metálico es soluble en disolventes no acuosos adecuados, la impregnación se puede efectuar, por ejemplo, mezclando la solución con el material de soporte y evaporando el disolvente. Se prefiere efectuar la mezcla o impregnación usando técnicas no acuosas, y bajo esas condiciones se prefiere que el material de soporte esté sustancialmente exento de agua. Esto se puede conseguir, por ejemplo, secando previamente el material de soporte en un horno o en una corriente de aire seco a una temperatura comprendida entre 50 y 800°C.

Cuando se desea usar más de un compuesto metálico (según se ha definido antes) en la primera etapa de calentamiento según la presente invención, los metales se pueden dispersar, por ejemplo, en el material soporte sucesivamente o juntos. El material de soporte y el compuesto metálico se calientan juntos a una temperatura comprendida entre 150 y 1200°C, y preferiblemente entre 400 y 1000°C, más preferiblemente entre 500 y 900°C, durante un período de tiempo de unos pocos minutos a varias horas. El calentamiento se puede efectuar, por ejemplo, por calentamiento de la mezcla en un lecho fluidizado a través del cual está pasando gas seco (por ejemplo aire).

El compuesto de cromo se puede incorporar en el

producto de la primera etapa de calentamiento (i) por cual
quier técnica adecuada, por ejemplo por mezclado en seco,
por disolución del compuesto de cromo en un disolvente no
acuoso inerte adecuado, por molienda con bolas, o bien, en
5 el caso de que se use un compuesto de cromo volátil (por
ejemplo CrO_2Cl_2), el compuesto se puede vaporizar, si se de
sea, y pasar al soporte que contiene compuesto metálico, o
soportar en él en corriente de gas seco (por ejemplo aire,
nitrógeno u oxígeno).

10 El método de activación efectuado en la segunda
etapa (ii) de preparación del catalizador comprende calen-
tar el catalizador a una temperatura comprendida entre 100
y 900°C, preferiblemente entre 200 y 700°C, de manera que
se produzca un catalizador de polimerización activo. Ordin-
15 ariamente se prefiere efectuar el calentamiento en presen-
cia de aire. La duración del calentamiento es adecuadamen-
te de unos pocos minutos a varias horas, por ejemplo de me-
dia a doce horas. En general, las temperaturas de activa-
ción menores, por ejemplo 200 a 400°C, tienden a producir
20 polímero que tiene índices de fluidez mayores.

Según una realización preferida según la presen-
te invención, el catalizador se prepara por un procedimien-
to que comprende:

(ia) añadir uno o más primeros compuestos metáli-
25 cos (según se han definido antes) a un material de soporte

de catalizador que comprende un óxido orgánico difícilmente reducible, que tiene grupos hidroxilo superficiales quimisorbidos, y calentar a una temperatura comprendida entre 150 y 1200°C, y

5 (ib) volver a tratar con uno o más compuestos metálicos adicionales (según se han definido antes), que pueden ser iguales a o diferentes del (de los) primer(os) compuesto(s) metálico(s), efectuando la siguiente etapa (ic) y (id) una o más veces.

10 (ic) reformar algunos grupos hidroxilo en la superficie del material de soporte tratado con compuesto metálico, por reacción con un compuesto que contiene hidroxilo, y

15 (id) añadir uno o más compuestos metálicos adicionales a dicho material de soporte tratado, y calentar a una temperatura comprendida entre 150 y 1200°C, y

20 (ii) incorporar en el producto de (id), bajo condiciones sustancialmente anhidras, un compuesto de cromo, y calentar a una temperatura comprendida entre 100 y 900°C, para producir un catalizador de polimerización activo.

25 En esta realización preferida se efectúa un primer calentamiento en la etapa (ia), y se efectúa más calentamiento en la etapa (id). Adecuadamente, la temperatura a que se efectúan esas etapas de calentamiento está comprendida entre 150 y 1200°C, de preferencia 400 a 1000°C,

más preferiblemente 500 a 900°C.

5 El compuesto que contiene hidroxilo usado en el procedimiento de la presente invención ha de ser capaz de reformar a los grupos hidroxilo superficiales del óxido inorgánico, tras haber sido calentado este último durante la etapa (ia). Son ejemplos de tales compuestos el agua y los alcoholes. Se prefiere el agua.

10 La cantidad de compuesto que contiene hidroxilo es adecuadamente suficiente para reformar al menos algunos grupos hidroxilo de la superficie del material de soporte de óxido. Preferiblemente se usa un ligero exceso respecto a la cantidad que se requeriría para reformar todos los grupos hidroxilo, pero se debe evitar el uso de una cantidad demasiado excesiva, ya que su presencia o su
15 subsiguiente eliminación podrían dañar a la estructura de poros del soporte. Cuando se emplea un exceso del compuesto que contiene hidroxilo, el exceso se elimina preferiblemente antes de la adición del compuesto metálico adicional, por ejemplo por destilación o por fluidización del soporte
20 en una corriente de gas caliente.

El compuesto que contiene hidroxilo se puede hacer reaccionar con el material de soporte tratado con compuesto metálico a cualquier temperatura deseada. Preferiblemente, el material de soporte se enfría hasta una temperatura igual o próxima a la temperatura ambiente, antes
25

de hacerle reaccionar con el compuesto hidroxílico. El compuesto que contiene hidroxilo y el material de soporte se pueden juntar por cualquier medio deseado, por ejemplo añadiendo el compuesto hidroxílico y agitando o moviendo de otra forma la mezcla, o pasando el vapor de un compuesto hidroxílico volátil al material de soporte.

El procedimiento para activar el catalizador ha sido descrito antes de la memoria descriptiva.

La presente invención proporciona además un procedimiento para polimerizar etileno, o una mezcla de etileno y una o más 1-olefinas diferentes, que comprende poner en contacto el material monómero, bajo condiciones de polimerización, con el catalizador preparado según la presente invención.

El material monómero usado en el procedimiento de la presente invención puede consistir en etileno como único monómero, cuando se desea un homopolímero de etileno, o mezclas de etileno con otras 1-olefinas, por ejemplo propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1,3-butadieno o isopreno, cuando se desee preparar copolímeros. Preferiblemente no se añade al etileno más de aproximadamente 25 por ciento en peso (basado en el material monómero total) de esos comonómeros.

Las condiciones de polimerización, es decir, las condiciones de reacción, y las técnicas, aparatos, etc, de

recuperación que se emplean en el procedimiento de polimerización de la presente invención pueden ser, por ejemplo, según las técnicas empleadas en los bien conocidos procedimientos Phillips. Los procedimientos de polimerización Phillips están descritos, por ejemplo, en las memorias descriptivas de las patentes británicas 790.195, 804.641, 853.414, 886.784 y 899.156. La reacción de polimerización se puede efectuar, por ejemplo, bajo condiciones de reacción tales que el polímero se forme en solución en un disolvente adecuado (el llamado procedimiento Phillips "en forma de solución"), o de forma que el polímero se forme como partículas sólidas suspendidas o fluidizadas en un diluyente que puede ser líquido o gaseoso (los llamados procedimientos "en forma de partícula"). En la polimerización en fase gas, el diluyente puede ser el monómero gaseoso. Normalmente, el diluyente gaseoso se recircula y enfría para controlar la temperatura de la reacción de polimerización.

Se prefiere efectuar la reacción de polimerización o copolimerización bajo condiciones de procedimiento en forma de partícula, y bajo esas condiciones el diluyente es preferiblemente un diluyente líquido (véanse, por ejemplo, las memorias descriptivas de las patentes británicas 853.414, 886.784 y 899.156).

Si en la reacción de polimerización o copolime-

rización se emplea un diluyente líquido, puede ser cualquier hidrocarburo que sea químicamente inerte, y no perjudicial para el catalizador bajo las condiciones de reacción. Generalmente, el diluyente se elige de los grupos que constan de parafinas y cicloparafinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono por molécula. Entre los diluyentes adecuados se incluyen, por ejemplo, el isopentano e isobutano. Cuando el procedimiento de polimerización de la presente invención se hace funcionar bajo condiciones de procedimiento en forma de partícula, en un diluyente líquido, el diluyente líquido preferido es el isobutano. Los diluyentes líquidos, cuando se usan, están generalmente presentes en cantidades suficientes para que la concentración de materiales monómeros en la alimentación hidrocarbonada total sea del orden de 2 a 10 por ciento en peso, aunque si se desea se pueden emplear concentraciones fuera de este intervalo.

Para más detalles de las condiciones de procedimiento en forma de partícula, y de otras condiciones de procedimiento que se pueden emplear en el procedimiento de polimerización de la presente invención, se puede hacer referencia a las memorias descriptivas de las patentes británicas antes mencionadas.

La presión de polimerización es de preferencia lo suficientemente alta para mantener al diluyente, cuando se usa un diluyente líquido, en la fase líquida, y para asegu-

rar que el material monómero, si no está licuado bajo las condiciones usadas, se disuelva en la fase líquida en cantidad suficiente. Generalmente son adecuadas para este fin las presiones del orden de 3,5 a 49 kilos por centímetro cuadrado. En general, la presión de reacción puede variar desde aproximadamente la atmosférica hasta tanto como varios cientos de kilos por centímetro cuadrado. El tiempo de permanencia o de reacción puede variar entre unos pocos minutos y varias horas, y generalmente está comprendido entre 50 minutos y 3 horas.

La reacción de polimerización se puede efectuar, por ejemplo, poniendo en contacto el material monómero, o la alimentación hidrocarbonada que contiene monómero, con un lecho fijo de catalizador, con un lecho de catalizador gravitacional con el catalizador suspendido en forma de partículas finamente divididas en un diluyente y mantenido en suspensión por agitación; o usando una técnica de lecho fluidizado.

Si se desea, la polimerización se puede efectuar en presencia de hidrógeno gaseoso, para aumentar el índice de fluidez del polímero producido. En general, cuando mayor sea la presión parcial de hidrógeno en la zona de reacción, menor se hace el peso molecular del polímero producido.

Los métodos para recuperar la poliolefina producida son bien conocidos en la técnica, y para mayor descrip-

ción de las técnicas de recuperación se puede hacer referencia a la memoria descriptiva de la patente británica antes mencionada.

5 El procedimiento de la presente invención se puede usar para preparar polietileno y copolímeros del mismo, que tienen una amplia gama de índices de fluidez. Los catalizadores tienen buena actividad, aún cuando son activados a temperaturas relativamente bajas.

10 La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

En los ejemplos, el índice de fluidez (IF) y el índice de fluidez bajo alta carga (IFAC) se determinaron según el método ASTM 1238, usando cargas de 2,16 kg y 21,6 kg, respectivamente. Las unidades son gramos por 10 minutos. La proporción de índice de fluidez (PIF) es IFAC/IF.

Ejemplo 1

20 Un soporte de sílice, disponible comercialmente de W.R. Grace & Co., y conocido como sílice 952, se impregnó con una solución de $\text{Cu}(\text{asac})_2$ en éter de petróleo, que contenía aproximadamente 5% en peso de Cu, basado en el peso de sílice. La sílice 952 había sido secada previamente a 150°C. Tras eliminación del disolvente, el producto se calentó a 150°C, se mantuvo ahí durante 4 horas, y se trató luego a 700°C durante aprox. 30 minutos, por fluidización en una corriente de nitrógeno seco.

Se añadió una solución en éter de petróleo del producto de reacción de 0,3 g de CrO_3 y 1,5 ml de alcohol butílico terciario (es decir, cromato de dibutilo terciario), a una suspensión en éter de petróleo de 15 g de la anterior sílice tratada con cobre. El disolvente se eliminó por destilación.

El catalizador se activó a 450°C durante aproximadamente 4 horas, por fluidización en una corriente de aire seco. Los contenidos de cobre y de cromo del catalizador fueron, respectivamente, 4,45 y 1,08% en peso/peso.

El catalizador (0,165 g) se cargó luego en un autoclave de 2,22 litros, purgado con nitrógeno. Luego se cargó isobutano (1000 ml) en el autoclave, y se admitió etileno hasta crear y mantener una presión de 42 kg/cm^2 . La temperatura de reacción se controló a $104,5^\circ\text{C}$ durante 75 minutos. El rendimiento de polietileno fué 390 g, y la productividad fué 1890 g de polímero/g de catalizador/hora.

Las propiedades de índice de fluidez del polímero se midieron tras tratamiento con antioxidante y homogeneización en un molino de rodillos a 150°C . El IF y la PIF del polímero fueron 0,09 y 120, respectivamente.

Ejemplo 2

Un soporte de sílice, disponible comercialmente de W.R. Grace & Co., y conocido como sílice 952, fué impregnado con una solución acuosa de SnCl_2 (10 ml) que con-

tenía aproximadamente 5% en peso de Sn, basado en el peso de la sílice. El producto se mezcló a fondo por calandrado en rodillos, se secó en un horno de vacío, y luego se calentó a 800°C durante aproximadamente 4 horas, por fluidización en una corriente de aire seco.

Una solución en éter de petróleo del producto de reacción de 0,4 g de CrO_3 y 2,0 ml de alcohol butílico terciario (es decir, cromato de dibutilo terciario) fué añadida a una suspensión en éter de petróleo de 20 g de la anterior sílice tratada con estaño. El disolvente se eliminó por destilación.

El catalizador se activó a 450°C durante aproximadamente 4 horas, fluidizando en una corriente de aire seco. Los contenidos de estaño y cromo del catalizador fueron 4,3 y 0,67% en peso/peso, respectivamente.

El catalizador (0,190 g) se cargó luego en un autoclave de 4,54 litros, purgado con nitrógeno. Luego se cargó isobutano (1500 ml) en el autoclave, y se admitió etileno, para crear y mantener una presión de 42 kg/cm^2 . La temperatura de reacción se controló a 104,5°C durante 55 minutos. El rendimiento de polietileno fué 555 g, y la productividad fué 3186 g de polímero/g de catalizador/hora.

Las propiedades de índice de fluidez del polímero se midieron tras tratamiento con antioxidante y homogeneización en un molino de rodillos a 150°C. El IFAC del

polímero fué 10.

Ejemplo 3

5 Un soporte de sílice, disponible comercialmente de W.R. Grace & Co., y conocido como sílice 952, fué mezclado en seco con $Mg(OEt)_2$ para dar aproximadamente 3% en peso de Mg, basado en el peso de la sílice. La sílice 952 había sido secada previamente a 150°C. El producto se trató a 800°C durante aproximadamente 3 horas, por fluidización en una corriente de aire seco.

10 Una solución en ciclohexano del producto de reacción de 0,18 g de CrO_3 y 0,9 ml de alcohol butílico terciario (es decir, cromato de dibutilo terciario) fué añadida a una suspensión en ciclohexano de 18 g de la anterior sílice tratada con magnesio. El disolvente se eliminó por destilación.

15 El catalizador se activó a 450°C durante aproximadamente 5 horas, por fluidización en una corriente de aire seco. Los contenidos de magnesio y cromo del catalizador fueron 2,5 y 0,54% en peso/peso, respectivamente.

20 El catalizador (0,149 g) se cargó luego en un autoclave de 1 litro purgado con nitrógeno. Luego se cargó isobutano (230 ml) en el autoclave, y se admitió etileno, para crear y mantener una presión de 42 kg/cm^2 . La temperatura de reacción se controló a 108°C durante 45 minutos. El rendimiento de polietileno fué 176 g, y la pro-

25

ductividad fué 1575 g de polímero/g de catalizador/hora.

Las propiedades de índice de fluidez del polímero se midieron tras tratamiento con antioxidante y homogeneización en un molino de rodillos a 150°C. El IF y la PIF del polímero fueron 0,67 y 92, respectivamente.

Ejemplo 4

Un soporte de sílice, disponible comercialmente de W.R. Grace & Co., y conocido como sílice 952, fué mezclado en seco con $Mg(OEt)_2$ para dar aproximadamente 5% en peso de magnesio, basado en el peso de la sílice. La sílice 952 había sido secada previamente a 150°C. El producto se calentó a 800°C durante 4 horas, por fluidización en una corriente de aire seco.

La sílice tratada con magnesio fué enfriada y cubierta con agua destilada, y la suspensión resultante se agitó mecánicamente durante 30 minutos. Se eliminó agua por destilación, y el producto se secó a 150°C. Luego se mezcló en seco $Al(OPr^i)_3$ con la sílice modificada (para dar ~5% en peso de aluminio, basado en el peso de sílice), y el producto se calentó a 800°C durante 4 horas, por fluidización en una corriente de aire seco.

Una solución en éter de petróleo del producto de reacción de 0,4 g de CrO_3 y 2,0 ml de alcohol butílico terciario (es decir, cromato de dibutilo terciario) fué añadida a una suspensión en éter de petróleo de 20 g de la ante

rior sílice modificada. El disolvente se eliminó por destilación.

5 El catalizador se activó a 450°C durante aproximadamente 4 horas, por fluidización en una corriente de aire seco. Los contenidos de magnesio, aluminio y cromo del catalizador fueron 4,8, 7,6 y 0,81% en peso/peso, respectivamente.

10 Luego se cargó el catalizador (0,107 g) en un autoclave de 2,22 litros. Luego se cargó isobutano (1.000 ml) en el autoclave, y se admitió etileno para crear y mantener una presión de 42 kg/cm². La temperatura de reacción se controló a 100°C durante 60 minutos. El rendimiento de polietileno fué 142 g, y la productividad fué 1327 g de polímero/g de catalizador/hora.

15 Las propiedades de índice de fluidez del polímero se midieron tras tratamiento con antioxidante. El IFAC del polímero fué 5,7.

Ejemplo 5

20 Un soporte de sílice, disponible comercialmente de W.R. Grace & Co., y conocida como sílice 952, fué mezclado en seco con $Al(OPr^i)_3$, para dar aproximadamente 5% en peso de aluminio, basado en el peso de la sílice. La sílice 952 había sido secada previamente a 150°C. El producto se calentó a 650°C durante 4 horas, por fluidización en una
25 corriente de aire seco.

La sílice tratada con aluminio fué enfriada y cubierta con agua destilada, y la suspensión resultante se agitó mecánicamente durante 30 minutos. Se eliminó agua por destilación, y el producto se secó a 150°C. Con el producto se formó una suspensión en éter de petróleo, y se impregnó con una solución en éter de petróleo de tetra-n-propilato de zirconio ($Zr(OPr)_4$), que contenía aproximadamente 5% en peso de zirconio, basado en el peso de la sílice. El éter de petróleo se eliminó por destilación, y la sílice modificada se calentó a 800°C durante 4 horas, por fluidización en una corriente de aire seco.

Una solución en éter de petróleo del producto de reacción de 0,4 g de CrO_3 y 2,0 ml de alcohol butílico terciario (es decir, cromato de dibutilo terciario) fué añadida a una suspensión en éter de petróleo de 20 g de la anterior sílice modificada. El disolvente se eliminó por destilación.

El catalizador se calentó a 450°C durante 4 horas, por fluidización en una corriente de aire seco. Los contenidos de aluminio, zirconio y cromo del catalizador fueron 4,2, 5,3 y 0,74% en peso/peso, respectivamente.

El catalizador (0,202 g) se cargó luego en un autoclave de 2,22 litros, purgado con nitrógeno. Luego se cargó isobutano (1.000 ml) en el autoclave, y se admitió

etileno, para crear y mantener una presión de 42 kg/cm². La temperatura de reacción se controló a 100°C durante 60 minutos. El rendimiento de polietileno fué 265 g, y la productividad fué 1.312 g de polímero/g de catalizador/hora. Las propiedades de índice de fluidez del polímero se midieron tras tratamiento con antioxidante. El IFAC del polímero fué 2,5.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 11 de Junio de 1974, bajo el Nº 25833/74, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Procedimiento para preparar un catalizador de polimerización adecuado para polimerizar l-olefinas, que comprende (1) calentar un material de soporte de catalizador, que comprende un óxido inorgánico difícilmente reducible que tiene grupos hidroxilo superficiales qui misorbidos, junto con uno o más compuestos metálicos según se han definido en la memoria, a una temperatura com prendida entre 150 y 1200°C, y (2) incorporar en el producto de (1), bajo condiciones sustancialmente anhidras, un compuesto de cromo, y calentar a una temperatura com prendida entre 100 y 900°C, para activar el catalizador.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el óxido inorgánico difícilmente reducible se elige de entre sílice, alúmina, óxido de zirconio, óxido de torio, y compuestos de los mismos.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o 2ª, donde el compuesto metálico es un compuesto de vanadio, hierro, cobalto, níquel, cobre, magnesio, galio, estaño, molibdeno, wolframio, zirconio o aluminio.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto metálico es acetilacetonato de cobre, cloruro estannoso o etóxido de magnesio.

5ª.- Procedimiento según cualquiera de las rei-

vindicaciones precedentes, donde el compuesto metálico es isopropilato de aluminio o tetra-n-propilato de zirconio.

5
6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad de compuesto metálico empleado está comprendida entre 0,5 y 20% en peso, basado en el peso de material de soporte y compuesto metálico, considerados juntos.

10
7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto de cromo es cromato de butilo terciario.

15
8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el material de soporte del catalizador y el compuesto o los compuestos metálicos se mezclan, antes de la primera etapa de calentamiento, por mezclado del material de soporte con una solución del compuesto metálico en un disolvente no acuoso, bajo condiciones sustancialmente anhidras.

20
9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el material de soporte y el compuesto metálico se calientan juntos a una temperatura comprendida entre 500-900°C.

25
10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el catalizador se activa por calentamiento a una temperatura comprendida entre 200-400°C.

5

11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el material de soporte empleado comprende el producto de calentar un óxido orgánico difícilmente reducible, que tiene grupos hidroxilo superficiales quimisorbidos, con un compuesto metálico según se ha definido antes, a una temperatura de 150-1.200°C, rehidroxilar la superficie con un compuesto que contenga hidroxilo, y eliminar cualquier exceso de compuesto que contiene hidroxilo.

10

12ª.- Procedimiento para preparar un catalizador de polimerización.

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

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

15

Madrid, 12. MAY 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.