

442858

Cl. BOIJ; COSF

PATENTE DE INVENCION

O. Z. 30 988

3. COPIA

27 DIC. 1976

CONCEDIDA

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN CATALIZADOR DE XEROGEL
DE ACIDO SILICICO/TRIOXIDO CROMICO.

=====

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-
dente en 6700 Ludwigshafen, República Federal
Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de catalizadores de xerogel de ácido silícico/trióxido crómico, útil para preparar polimerizados olefínicos por polimerización de α -monocolefinas con 2 a 8 átomos de carbono a temperaturas de 60 a 160°C y presiones olefínicas de 0,5 a 40 bares, en donde (1) se prepara primero un xerogel de ácido silícico de partículas finas, con un tamaño de partícula de 10 a 2.000 μ m, (2) se carga luego este xerogel con 0,1 a 10 por ciento en peso de trióxido crómico (referido al xerogel y calculado como cromo) o de un compuesto crómico que se transforma en trióxido crómico bajo las condiciones de la etapa (3) y finalmente (3) se mantiene al producto resultante en una corriente de gas anhidro, conteniendo oxígeno en una concentración de más de 10 por ciento en volumen durante 10 a 1.000 minutos a una temperatura de 400 a 1.100°C.

De esta clase de procedimiento se conocen una serie de variantes que se diferencian en el tipo de catalizador de xerogel silícico/trióxido crómico empleado.

Las modificaciones en la obtención de los catalizadores se realizan para lograr determinados fines, por ejemplo, los siguientes:

(e) Para obtener catalizadores que proporcionan un rendimiento más elevado en polimerizado, a saber

5

(a₁) catalizadores de mayor productividad, es decir sistemas en los que la cantidad en polimerizado formado por unidad en peso de catalizador es más elevada o bien

10

(a₂) catalizadores de mayor actividad, es decir sistemas en los que la cantidad en polimerizado formado por unidad en peso de catalizador y por unidad de tiempo es más elevada.

15

(b) Para obtener catalizadores que desarrollan sus efectos positivos a temperaturas relativamente bajas, lo que puede ser importante para polimerizaciones en la fase seca.

20

(c) Para obtener catalizadores con los que pueden variarse en determinada forma las propiedades morfológicas de los polimerizados, por ejemplo para lograr un tamaño de grano uniforme y/o un elevado peso específico aparente, lo que puede tener importancia para el dominio técnico de los sistemas de polimerizado, para la elaboración de los polimerizados y/o la elaborabilidad de los polímeros.

25

(d) Para catalizadores que permiten obtener polimerizados de peso molecular relativamente bajo, aún en ausencia de reguladores de peso molecular, tales como hidrógeno, es de

cir polimerizados con un índice de fusión relativamente elevado (= mejor elaborabilidad).

5 (e) Para obtener catalizadores destinados para procedimientos de polimerización especiales, por ejemplo aquellos catalizadores adaptados o bien a las características específicas de la polimerización en suspensión o a las características específicas de la polimerización en ausencia de disolventes.

10

según las experiencias actuales, entre los múltiples fines hay varios que solamente se logran variando la preparación de los catalizadores si se postergan otros fines.

15

así, no se ha logrado hasta la fecha preparar catalizadores que permiten obtener, a escala satisfactoria, polimerizados que presentan (I) una distribución de tamaño de grano relativamente estrecha teniendo un contenido lo más mínimo posible en las partículas finísimas incesadas y que tienen el mismo tiempo (II) - con tal de que se preparen en ausencia de reguladores de peso molecular - un índice de fusión suficientemente elevado. Para lograr ambos fines se había que trabajar hasta ahora en presencia de reguladores del peso molecular, lo que a su vez tiene la desventaja de que disminuyen considerablemente los rendimientos en polimerizado.

25

La presente invención tuvo por cometido, entre otros, presentar un procedimiento catalítico que permite lograr ambos fines (I) y (II) aún trabajando en ausencia de reguladores de peso molecular o en presencia de cantidades comparablemente muy pequeñas de dichos reguladores.

Se ha encontrado que el cometido propuesto puede solucionarse empleando en el procedimiento arriba descrito un catalizador cuyo componente de xerogel silícico se obtuvo en forma especial a partir de una solución acuosa de un silicato sódico.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para la obtención de polimerizados olefínicos, por polimerización de *N*-monoolefinas con 2 a 8 átomos de carbono, especialmente etileno a temperatura de 60 a 160, especialmente 80 a 110°C, y presiones olefínicas de 0,5 a 40, especialmente 4 a 15 bares mediante un catalizador de xerogel silícico/trióxido crómico, que se obtiene preparanto (1) primero un xerogel de ácido silícico de partículas finas, con un tamaño de partícula de 10 a 2 000 μ m, cargando luego (2) este xerogel con 0,1 a 10 por ciento en peso de trióxido crómico (referido al xerogel y calculado como cromo) o de un compuesto crómico que se transforma en trióxido crómico bajo las condiciones de la etapa (3), y manteniendo finalmente (3) el producto resultante en una corriente de gas anhidra, conteniendo oxígeno en una concentración de más de 10 por ciento en volumen por 10 a 1 000 minutos a una temperatura de 400 a 1 100°C.

El procedimiento conforme a la invención está caracterizado porque como catalizador de xerogel silíceo/trióxido crómico se utiliza uno que se obtiene de tal forma que

5 (1) en la primera etapa se prepara el xerogel de ácido silíceo

(1.1) partiendo de una solución acuosa de un silicato sódico (vidrio soluble) preferentemente del silicato sódico metálico ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) que contiene un 0,1 a 20, preferentemente 0,3 a 15, especialmente 0,3 a 6 por ciento en peso de sustancia sólida (calculado como dióxido silíceo, SiO_2),

15 (1.2) intercambiando en esta solución los iones de sodio contenidos en ella por los iones de hidrógeno mediante un intercambiador de iones en un grado tal que el contenido en sodio (calculado como óxido sódico, Na_2O) en el xerogel de ácido silíceo no sea mayor que el 0,2, preferentemente no mayor que el 0,1 por ciento en peso,

20 (1.3) introduciendo en la solución de ácido silíceo acuosa, así obtenida una sal de aluminio soluble, así como - en caso dado - agua de tal forma que se establezca una proporción ponderal de agua:ácido silíceo (calculado como dióxido silíceo, SiO_2) de 100 : 0,05 hasta 100 : 24, preferentemente 100 : 0,1 hasta 100 : 17 y especialmente 100 : 0,2 hasta

25

100 : 6, así como una proporción ponderal de ácido silícico (calculado como dióxido silícico) : sal de aluminio (calculado como óxido de aluminio, Al_2O_3) de 100 : 100 hasta 100 : 2, preferentemente de 100 : 45 hasta 100 : 2 y especialmente 100 : 25 hasta 100 : 7,

5

(1.4) ajustando - en caso dado - la solución resultante de (1.3) mediante un ácido inorgánico, soluble en agua a un valor pH de entre 0,1 a 3,5, preferentemente 1 a 2, de tal forma que las proporciones ponderales de agua : ácido silícico, así como de ácido silícico : sal de aluminio permanezcan dentro del margen indicado bajo (1.3),

10

(1.5) ajustando, luego, la solución que resulta de (1.3) o bien (1.4) mediante un compuesto de nitrógeno básico, soluble en agua, de efecto neutralizador a un valor pH de entre 4 y 12, preferentemente 7 y 9,

15

(1.6) extrayendo el producto de fase sólida que resulta de (1.5) (hidrogel de ácido silícico) mediante un líquido orgánico de la serie de los alcanoles con 1 a 4 átomos de carbono y/o de las alcanonas con 3 a 5 átomos de carbono durante tanto tiempo hasta que el líquido orgánico ya no absorbe más agua, y

20

(1.7) secando, finalmente, el gel deshidratado y saturado con el líquido orgánico, obtenido de (1.6) durante

25

el tiempo suficiente para que a 120°C no se observe más pérdida de peso.

5 Acerca del catalizador a utilizar en el procedimiento de la invención se pueden dar los siguientes detalles:

(1) Primera etapa

10 (1.1) Soluciones acuosas de silicatos sódicos, en especial del silicato desodio metálico, con el contenido en sólido arriba indicado son conocidos y se ofrecen en el comercio, de manera que no es necesario entrar en detalles. Cabe mencionar solamente que a los efectos de la invención por lo general resulta favorable cuando se emplean soluciones en lo posible puras.

15 (1.2) El intercambio de los iones de sodio por los iones de hidrógeno se realiza por medio de un intercambiador de iones; resultan sistemas que están esencialmente exentos de iones indeseados. Los métodos procesuales y los intercambiadores de iones pueden ser los usuales para este fin de manera que aquí no se presenta ninguna novedad. Se ha acreditado p.ej. un método tal y como se describe en Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8ª edición, silicium parte B, editorial Chemie, GmbH, Weinheim, 1959, página 426 ó en Konrad Dorfner, Ion Exchangers, Properties and Applications, Ann Arbor Science Publications

20

25

Inc. 1972, página 102.

5 (1.3) En la solución de ácido silícico acuosa obtenida después del intercambio de iones se introduce una sal de aluminio hidrosoluble, así como - en caso
10 dado - agua, a saber en una cantidad tal que se establezcan las proporciones ponderales arriba indicadas. Introduciendo tanto una sal de aluminio como agua resulta conveniente, por lo general, realizarlo en forma de una solución acuosa de las sales de aluminio, pudiéndose fácilmente elegir la cantidad y concentración de dicha solución de tal forma que se obtengan las proporciones ponderales deseadas que estén comprendidas en el margen arriba indicado.

15 Como sales de aluminio hidrosolubles solamente tratan en consideración aquellas que no liberen iones alcalinos. Son apropiadas p.ej. las sales orgánicas o inorgánicas correspondientes, tales como el acetato de aluminio, el benzoato, lactato, fluoruro,
20 cloruro, bromuro, nitrato y sulfato de aluminio. Se ha acreditado especialmente el nitrato de aluminio.

25 (1.4) Las soluciones que resultan de la etapa procesual (1.3) ya poseen, en la mayoría de los casos un valor pH de entre 0,1 y 3,5; muchas veces también de entre 1 y 2. En caso de que no sea así, se pueden

ajustar fácilmente mediante un ácido inorgánico soluble en agua al valor pH deseado, siendo, sin embargo, preciso atender a que se mantengan las proporciones ponderales indicados bajo (1.3) de agua : ácido silícico, así como de ácido silícico : sal de aluminio. Como sales inorgánicas, solubles en agua entran en consideración nuevamente aquellas que no liberan iones alcalinos. Son apropiados p.ej. HF, HCl, HBr, HNO₃, H₃PO₄ y H₂SO₄. Entre ellos se prefiere p.ej. HCl, HNO₃ y H₂SO₄. Se ha acrecentado especialmente el HNO₃.

(1.5) En esta etapa procesual se precipita el hidrogel de ácido silícico a partir de la solución que se obtiene según (1.3) o bien (1.4), lo que se logra ajustando mediante un compuesto de nitrógeno básico hidrosoluble, neutralizante a un valor pH que está comprendido en el margen arriba indicado. El hidrogel se puede precipitar en la forma conocida y en sí no presenta ninguna novedad.

Como compuestos de nitrógeno básicos, hidrosolubles también entran en consideración aquellos que no liberan iones alcalinos. Son apropiados p.ej. los compuestos orgánicos o inorgánicos de esta índole, tales como amoníaco, hidroxilamina, etanolamina, n-butilamina, carbonato amónico y bicarbonato amónico.

Entre ellos se prefiere p.ej. el amoníaco, el carbonato y el bicarbonato amónico.

5

10

15

20

25

(1.6) El agua se puede extraer de los hidrogel de ácido silícico mediante el líquido orgánico frías definido en los dispositivos de extracción usuales. Dispositivos usuales son p.ej. los extractores Soxhlet o los extractores de columnas. Como líquidos orgánicos se han acreditado de la serie de los alcanoles (ordenados aquí a base de su eficiencia disminuyente, y no de la rentabilidad decreciente): el terc.-butanol, el i-propanol, el etanol y metanol. De la serie de las alcanonas se ha acreditado especialmente la acetona. Claro está, que el líquido orgánico puede consistir en uno o varios de los componentes individuales, siendo preciso que el líquido contenga antes de la extracción menos del 5, y preferentemente menos del 3 por ciento en peso de agua.

(1.7) La transformación del gel saturado con el líquido orgánico en el aerogel (secado) puede efectuarse en los dispositivos de secado comúnmente empleados. Se obtienen los mejores resultados secando a temperaturas del producto de 30 a 140°C y presiones de 1 a 760 Torr, siendo necesario por la presión de vapor, que una temperatura creciente vaya unida con una presión creciente y vice versa. El proceso de secado puede acelerarse por una corriente de gases de

arrastre, tales como nitrógeno, especialmente a presiones relativamente elevadas.

(2) Segunda etapa

5 La carga del xerogel con el componente crómico se puede realizar en la forma acostumbrada.

Ha demostrado ser favorable, sin embargo, cargar el xerogel a partir de una solución de trióxido crómico al 0,05 a 25 por ciento en peso en una alcanona con 3 a 5 átomos de carbono o un compuesto de cromo que se transforma bajo las condiciones de la etapa (3) en trióxido crómico en un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono bajo evaporación del disolvente, siendo preciso que el disolvente respectivo no contenga más del 20, preferentemente del 5 por ciento en peso de agua. Convenientemente, se procede de tal forma que se suspende el xerogel en una solución de trióxido crómico o de un compuesto de cromo que se transforma en trióxido crómico bajo las condiciones de la etapa (3) (obligando las cantidades de tal forma que se obtenga la relación cuantitativa deseada de xerogel : cromo), y que se evaporan los componentes líquidos, a saber la alcanona o bien el alcohol, así como, en caso dado, el agua, de la preparación, mezclando ésta constantemente y en forma en lo posible homogénea. En este caso resulta conveniente trabajar a temperaturas de entre 20 a 150°C y presiones de entre 10 y 760 Torr. No es crítico ni el

10

15

20

25

xerogel cargado con el componente crómico contiene una cierta humedad restante (componentes volátiles de, como máximo, un 20, especialmente de, como máximo, un 10 por ciento en peso, referido al xerogel). - Componentes crómicos apropiados en el contexto dado son, sobre todo, el trióxido crómico, así como el hidróxido crómico, además las sales solubles del cromo trivalente con un ácido orgánico o inorgánico, tales como el acetato, oxalato, sulfato, nitrato; se prestan en especial las sales de aquellos ácidos que al activarlos se transforman sin dejar residuos en cromo (VI). También pueden utilizarse los compuestos de cromo en forma de quelatos, tales como el acetilacetato crómico.

El xerogel también se puede cargar en forma tradicional, por ejemplo, calentando el xerogel en mezcla con un trióxido de cromo sólido, finamente particulado bajo una presión de 0,01 a 250, especialmente 0,1 a 50 atm durante tanto tiempo a una temperatura de 100 a 500, especialmente 150 a 250°C hasta que el xerogel haya absorbido un 0,1 a 10 por ciento en peso (referido al xerogel y calculado como cromo) de trióxido crómico. Convenientemente se puede proceder de tal forma que se mezcla el xerogel con aproximadamente 0,005 y 0,1 veces la cantidad en peso de trióxido crómico, sólido, finamente particulado (tamaño de partícula aprox 10 a 1000 μ m) y manteniendo la

mezcla bajo mezclado constante en el margen de presión
indicado a una temperatura que está comprendida en el
margen indicado. El xerogel absorbe progresivamente can-
tidades crecientes de trióxido crómico que se eliminan de
la mezcla de xerogel/trióxido crómico y que se unen fija-
mente al xerogel.

(3) Tercera etapa

Esta etapa sirve para la activación del catalizador; puede
llevarse a cabo en forma usual, es decir, especialmente
bajo condiciones que garantizan que el catalizador termi-
nado contenga el cromo - por lo menos parcialmente - en
estado hexavalente. Los métodos de procedimiento correspon-
dientes se describen por ejemplo en la publicación de so-
licitud de patente alemana DOS 1 520 467, hoja 3, línea 11,
hasta hoja 4, línea 3.

La característica del procedimiento conforme a la invención
consiste en el nuevo catalizador a utilizar.

Por lo demás, el procedimiento puede llevarse a cabo según
los métodos tecnológicos acostumbrados, por ejemplo, en forma
discontinua, en etapas o en forma continua, sea como procedi-
miento de polimerización, en suspensión, en solución, o en
ausencia de disolventes, obteniéndose en los dos últimos casos
los resultados más favorables. Estos métodos tecnológicos,
en otras palabras: las variantes tecnológicas de la polimeri-

zación de olefinas según Phillips se conocen de la literatura (véase, por ejemplo, la memoria de patente alemana 1 051 004 sobre el particular y los perfeccionamientos publicados) y de la práctica, de manera que se puede prescindir de dar más detalles.

5

Cabe añadir que el nuevo procedimiento se presta para la homo y copolimerización de olefinas, por ejemplo, de α -monocolefinas con 2 a 8 átomos de carbono; es sobre todo apropiado para la obtención de homopolímeros del etileno. En caso de preparar copolimerizados del etileno con α -monocolefinas, o de preparar homopolimerizados de α -monocolefinas, entran en consideración como α -monocolefinas, sobre todo, el propeno, buteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1 y el octeno-1. Por lo general, no es necesario emplear hidrógeno como regulador de peso molecular, pudiéndose, sin embargo, utilizar adicionalmente cantidades muy pequeñas de dichos reguladores.

10

15

Finalmente cabe anotar: en la polimerización de olefinas mediante el procedimiento de la invención resulta especialmente ventajoso el que los catalizadores poseen una productividad especialmente elevada. Los componentes de catalizador en el polimerizado son tan reducidos que no estorban, por lo que se puede prescindir, por lo general, de eliminarlos, para que normalmente se necesitaría otro paso procesual. Otra ventaja esencial reside en que el procedimiento según la invención permite obtener poliolefinas que presentan bajo las viscosi-

20

25

dades de fusión dadas unas viscosidades de solución extraordinariamente elevadas, a saber pesos moleculares (medios) elevados, por lo que poseen mejores propiedades mecánicas en relación a la fluidez (viscosidad de fusión).

5

Ejemplo 1

OSTERCIÓN DEL CATALIZADOR

Se procede de tal forma que

10

(1) en la primera etapa se prepara un xerogel de ácido silícico

(1.1) partiendo de una solución acuosa del silicato sódico ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) que contiene un 3 por ciento en peso de sustancia sólida,

15

(1.2) intercambiando en esta solución los iones de sodio contenidos en ella por los iones de hidrógeno mediante un intercambiador de iones en un grado tal que el contenido en sodio (calculado como óxido de sodio, Na_2O) en el xerogel silícico ascienda a un 0,005 por ciento en peso,

20

(1.3) introduciendo en la solución de ácido silícico acuosa, así obtenida una sal de aluminio hidrosoluble (nitrato de aluminio), así como agua de tal forma que se establezca una proporción ponderal de agua - ácido silícico (calculado como dióxido silícico, SiO_2) de 100 : 1, así como una proporción en peso de ácido silícico (calculado como dióxido silícico) :

25

sal de aluminio (calculada como óxido de aluminio, Al_2O_3) de 100 : 15,

5 (1.4) ajustando la solución que resulta de (1.3) mediante un ácido inorgánico, soluble en agua (HNO_3) a un valor pH de 1,1, a saber de tal forma que las proporciones en peso de agua : ácido silícico, así como de ácido silícico : sal de aluminio permanezcan dentro del margen indicado bajo (1.3) (100 : 1 ó bien 100 : 15 después de la introducción del ácido),

10 (1.5) ajustando, luego, la solución que resulta de (1.4) mediante un compuesto de nitrógeno básico, hidrosoluble y de efecto neutralizante (amoníaco) a un valor pH de 8,0,

15 (1.6) extrayendo el producto de fase sólida que resulta de (1.5) (hidrogel de ácido silícico) mediante i-propanol (anhidro) en un extractor Soxhlet durante tanto tiempo hasta que el líquido orgánico ya no absorbe más agua y

20 (1.7) secando, finalmente, el gel deshidratado y saturado con el líquido orgánico obtenido de (1.6) durante el tiempo suficiente para que a $120^{\circ}C$ ya no se presenta más pérdida de peso (formación de xerogel), y aislando, a continuación, la fracción tamizada de 25 100 a 300 μm .

(2) se carga este xerogel en la segunda etapa a partir de una solución al 20 por ciento en peso de trióxido cromo en acetona - que contiene un 5 por ciento en peso de agua - bajo evaporación del disolvente con la cantidad deseada de trióxido cromo (1 por ciento en peso, referido al xerogel y calculado como cromo) (recipiente de agitación con dispositivo de succión, temperatura que supe de ebullición a 120°C) y

(3) se mantiene, en la tercera etapa, el producto obtenido por 90 minutos en un lecho fluidizado formado por aire anhidro a una temperatura de 720°C.

POLIMERIZACION

Se trabaja con una caldera de agitación (volumen útil de 1 litro) en que se encuentran 70 g de polietileno en forma de sémola (como lecho seco) que se mezclan con 0,3 g del catalizador obtenido en la forma arriba descrita.

La polimerización propiamente dicha se realiza bajo una presión etilénica - mantenida constante - de 33 bares y a una temperatura de 100°C por un período de 2 horas.

Se obtienen dentro de 2 horas por parte en peso de catalizador 1 500 partes en peso de polietileno que presenta un ILMPI (= índice de fusión 190/20 [g/10 min] según ASTM 1238-65F)

de 7, y una distribución de tamaño de grano relativamente estrecha, faltando casi por completo las partículas de tamaño finísimo.

5 Ejemplo 2

OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR

se procede de tal forma que

(1) en la primera etapa se prepara un xerogel de ácido silícico

10

(1.1) partiendo de una solución acuosa del silicato sódico ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) que contiene un 3 por ciento en peso de sustancia sólida,

15

(1.2) intercambiando en esta solución los iones de sodio contenidos en ella por los iones de hidrógeno mediante un intercambiador de iones en un grado tal que el contenido en sodio (calculado como óxido de sodio, Na_2O) en el xerogel silícico ascienda a un 0,002 por ciento en peso,

20

(1.3) introduciendo en la solución de ácido silícico acuosa, así obtenida, una sal de aluminio hidrosoluble (nitrato de aluminio), así como agua de tal forma que se establezca una proporción ponderal de agua : ácido silícico (calculado como dióxido silícico, SiO_2) de 100 : 1, así como una proporción en peso de ácido silícico (calculado como dióxido silícico) : sal de aluminio (calculada como óxido de aluminio,

25

Al_2O_3) de 100 : 15,

(1.4) -

(1.5) ajustando, luego, la solución que resulta de (1.3) (su valor pH es de 9,0) mediante un compuesto de nitrógeno básico, hidrosoluble y de efecto neutralizante (amoníaco) a un valor pH de 8,0,

(1.6) extrayendo el producto de fase sólida que resulta de (1.5) (hidrogel de ácido silícico) mediante acetona contenido en agua menos de 1 por ciento en peso en un extractor Soxhlet durante tanto tiempo hasta que el líquido orgánico ya no absorbe más agua y

(1.7) secando, finalmente, el gel deshidratado y saturado con el líquido orgánico obtenido de (1.6) (10 Torr, 130°C, 7 horas) hasta que a 120°C ya no se presenta más pérdida de peso (formación de xerogel) y aislándolo, a continuación, la fracción tamizada de 100 a 300 μm .

(2) se carga este xerogel en la segunda etapa a partir de una solución al 7 por ciento en peso de trióxido cromo en acetona - que contiene un 3 por ciento en peso de agua - bajo evaporación del disolvente con la cantidad descada de trióxido cromo (1 por ciento en peso, referido al xerogel y calculado como cromo) (recipiente de agitación con dispositivo de succión, temperatura que

sube de ebullición a 120°C) y

(3) se mantiene, en la tercera etapa, el producto obtenido por 90 minutos en un lecho fluidizado formado por aire anhidro a una temperatura de 720°C.

POLIMERIZACION

Se trabaja con una caldera de agitación (volumen útil de 10 litros) en que se encuentran 5 050 g de pentano anhidro (como agente de suspensión) que se mezclan con 0,5 g del catalizador obtenido en la forma arriba descrita.

La polimerización propiamente dicha se realiza bajo una presión etilénica - mantenida constante - de 35 bares y a una temperatura de 100°C por un periodo de 2 horas.

Se obtienen dentro de 2 horas por parte en peso de catalizador 8 600 partes en peso de polietileno que presenta un IMFI (= índice de fusión 190/20 [15/10 min.] según ASTM 1238-65T) de 15,2, y una distribución de tamaño de grano relativamente estrecha, faltando casi por completo las partículas de tamaño finísimo.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modifi-

caciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 55 535.9 de 23 de noviembre de 1974; acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN CATALIZADOR DE XEROGEL DE ACIDO SILICICO/TRIOXIDO CROMICO; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento de obtención de un catalizador de xerogel de ácido silícico/trióxido crómico, útil para la obtención de polimerizados olefínicos por polimerización de α -monocolefinas con 2 a 8 átomos de carbono a temperaturas de 60 a 160°C y presiones olefínicas de 0,5 a 40 bares, en donde (1) primero se prepara un xerogel de ácido silícico de partículas finas, con un tamaño de partícula de 10 a 2.000 μ m, (2) se carga este xerogel con 0,1 a 10 por ciento en peso de trióxido crómico (referido al xerogel y calculado como cromo) o de un compuesto crómico que se transforma en trióxido crómico bajo las condiciones de la etapa (3), y finalmente (3) se mantiene el producto resultante en una corriente de gas anhidro, conteniendo oxígeno en una concentración de más de 10 por ciento en volumen durante 10 a 1.000 minutos a una temperatura de 400 a 1.100°C; caracterizado porque:

(1) en la primera etapa se prepara el xerogel de ácido silícico

(1.1) partiendo de una solución acuosa de un silicato sódico (vidrio soluble) que contiene un 0,1 a 20 por ciento en peso de sustancia sólida (calculado como dióxido de silicio, SiO_2),

5 (1.2) intercambiando en esta solución los iones de sodio contenidos en ella por los iones de hidrógeno mediante un intercambiador de iones en un grado tal que el contenido en sodio (calculado como óxido sódico, Na_2O) en el xerogel de ácido silícico no sea mayor que el 0,2 por ciento en peso,

10 (1.3) introduciendo en la solución de ácido silícico acuosa, así obtenida una sal de aluminio soluble, así como - en caso dado - agua de tal forma que se establezca una proporción ponderal de agua : ácido silícico (calculado como dióxido silícico, SiO_2) de 100 : 0,05 hasta 100 : 24, así como una proporción ponderal de ácido silícico (calculado como dióxido silícico) : sal de aluminio (calculado como óxido de aluminio, Al_2O_3) de 100 : 100 hasta 100 : 2,

15 (1.4) ajustando - en caso dado - la solución resultante de (1.3) mediante un ácido inorgánico, soluble en agua a un valor pH de entre 0,1 a 3,5, de tal forma que las proporciones ponderales de agua : ácido silícico, así como de ácido silícico : sal de aluminio permanezcan dentro del margen indicado bajo.

20 (1.3)

25

- 5
- (1.5) ajustando, luego, la solución que resulta de (1.3) o bien (1.4) mediante un compuesto de nitrógeno básico, soluble en agua, de efecto neutralizador a un valor pH de entre 4 y 12,
- 10
- (1.6) extrayendo el producto de fase sólida que resulta de (1.5) (hidrogel de ácido silícico) mediante un líquido orgánico de la serie de los alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono y/o de las alcanonas con 3 a 5 átomos de carbono durante tanto tiempo hasta que el líquido orgánico ya no absorbe más agua, y
- 15
- (1.7) secando, finalmente, el gel deshidratado y saturado con el líquido orgánico obtenido de (1.6) durante el tiempo suficiente para que a 120°C no se observa más pérdida de peso (formación de xerogel).

2. Procedimiento de obtención de un catalizador de xerogel de ácido silícico/trióxido crómico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 NOV. 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GÓMEZ ACEVEDO Y MUÑOZ

En p. Firmado L. García Fernández

