

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 AI
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 558.504	14 Marzo 1975	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F//B015	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA - - -
------------------------	--	---

54 TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento para la preparaci3n de un sistema catalitico de polimerizaci3n de olefinas"

71 SOLICITANTE (ES) NATIONAL PETRO CHEMICALS CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 99 Park Avenue, New York, N.Y., U.S.A.

72 INVENTOR (ES) Louis Joseph Rekers, Stanley Julius Katzen y Jerome Herman Krekeler

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE N. Curell Suñol

2371
EX-US

**POOR
QUALITY**

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de NATIONAL PETRO CHEMICALS CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 99 Park Avenue, New York, N.Y., U.S.A., por "Procedimiento para la preparación de un sistema catalítico de polimerización de olefinas", con prioridad de la solicitud norteamericana 558.504 de fecha 14 Marzo 1975. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es bien conocido el uso de compuestos de cromo en la polimerización de olefinas. Las patentes estadounidenses nos. 2.825.721 y 2.951.816 enseñan el uso de CrO_3 soportado sobre un material inorgánico tal como sílice, alúmina o combinaciones de sílice y alúmina y activado por calentamiento a temperaturas elevadas para polimerizar olefinas. Cuando se utilizan estos sistemas catalíticos en distintos procedimientos de polimerización tales como el conocido procedimiento en forma de partícula, las resinas producidas, si bien son útiles para muchas aplicaciones, son insatisfactorias para otras a causa de una deficiencia en ciertas propiedades tales como el índice de fusión. - - - - -

5.

10.

Se han hecho intentos para mejorar las propiedades deficientes de las poliolefinas producidas utilizando catalizadores de óxido de cromo activados térmicamente y soportados añadiendo distintos compuestos metálicos y no metálicos al óxido de cromo soportado con anterioridad a su activación por calentamiento. Por ejemplo, en la patente estadounidense nº 3.622.522 se sugiere que se añada un alcóxido de galio o de estaño al óxido de cromo soportado con anterioridad a la activación por calor. La patente estadounidense nº 3.715.321 sugiere la adición de un compuesto de un metal del grupo II-A ó III-B al óxido de cromo soportado con anterioridad al tratamiento térmico mientras que la patente estadounidense nº 3.780.011 da a conocer la adición de ésteres alquílicos de titanio, vanadio o boro y la patente estadounidense nº 3.484.428 da a conocer la adición de compuestos alquílicos de boro. - - - - -

En las columnas 5 y 6 y Tabla I de la patente estadounidense nº 3.622.522 se trata de la adición del isopropóxido aluminico al óxido de cromo soportado con anterioridad a la activación térmica al efecto de comparación con la adición del alcóxido de galio o de estaño. Se llegó a la conclusión de que la adición del compuesto aluminico dió substancialmente la misma relación o una relación aumentada de $HM/I/MI$ de polímeros producidos en comparación con el catalizador de óxido de cromo sin adición de alcóxido metálico, mientras que la adición de alcóxidos de galio o de estaño produce polímeros con una relación $HM/I/MI$ inferior. - - - - -

Ninguna de las patentes arriba citadas da a conocer el uso de un catalizador soportado térmicamente activado con un agente reductor metálico o no metálico. - - - - -

- También se conoce utilizar otros compuestos de cro
5. mo como catalizadores para la polimerización de olefinas. Ta
les compuestos incluyen varios ésteres de cromato silfílico y cromato polialicíclico según se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses nos. 3.324.095; 3.324.101; 3.642.749 y 3.704.287. También se ha dado a conocer el uso de
10. ésteres de cromato que contienen fósforo en los catalizadores de polimerización de olefinas en la citada patente estadouni
denses nº 3.704.287 y en la patente estadounidense 3.474.080 y patente belga nº 824.416 concedida el 15 de julio de 1975.

- También se ha propuesto el uso de los catalizadores
15. de compuesto de cromo arriba citados en sistemas catalíticos de coordinación de tipo Ziegler. Tal como se conoce en la técnica, tales catalizadores comprenden con frecuencia adicio
nalmente agentes reductores organometálicos tales como, por ejemplo, compuestos trialquílicos de aluminio. Los sistemas
20. catalíticos tipo Ziegler que incorporan catalizadores de com
puesto de cromo soportados y agentes reductores organometáli
cos, particularmente compuestos organoaluminicos, se dan a
conocer, por ejemplo, en las patentes estadounidenses nos.
3.324.101; 3.642.749; 3.704.287; 3.806.500 y en la citada pa
25. tente belga nº 824.416 concedida el 15 julio 1975. - - - -

Se ha descubierto de acuerdo con la presente que

- las propiedades de polímeros de olefinas, por ejemplo los índices de fusión, pueden mejorarse substancialmente por utilización de un sistema catalítico de polimerización de olefinas preparado depositando un compuesto que contiene cromo y un
5. compuesto aluminico sobre un material de soporte inorgánico y calentando el compuesto que contiene cromo y compuesto aluminico soportados a una temperatura por encima de los 300°C y hasta la temperatura de descomposición del soporte. Enton-ces se combina el compuesto que contiene cromo y el compues-
10. to aluminico soportados tratados térmicamente con un agente reductor metálico y/o no metálico, en particular compuestos de boro, para proporcionar los sistemas catalíticos nuevos de la presente invención. Los polímeros producidos utilizan-do los nuevos sistemas catalíticos de la presente invención
15. tienen propiedades de fluencia y respuesta al cizallamiento mejoradas. - - - - -

Se preparan los nuevos sistemas catalíticos de la presente invención depositando, sobre un material de soporte inorgánico que tiene grupos hidroxilo superficiales, un com-

20. puesto aluminico capaz de reaccionar con los grupos hidróxi-los superficiales del material de soporte y un compuesto que contiene cromo capaz de reaccionar con los grupos hidróxilo superficiales del material de soporte. Los compuestos de cro-

25. mo aluminico soportados entonces se calientan en una atmósfe-ra reductora a una temperatura por encima de unos 300°C y hasta la temperatura de descomposición del material de sopor-te. Entonces se combinan los compuestos de cromo y aluminico soportados y térmicamente tratados con un agente reductor me

tálico y/o no metálico, preferentemente un compuesto que con
tenga boro para proporcionar los nuevos sistemas catalíticos
de la presente invención. - - - - -

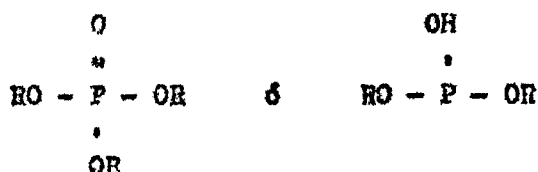
- Se cree que los compuestos que contienen cromo y
5. los compuestos aluminicos pueden reaccionar con los grupos
hidróxilo superficiales en el material de soporte inorgánico
durante el transcurso de la preparación de los nuevos siste-
mas catalíticos de la presente invención. No obstante, no se
conoce el mecanismo preciso implicado y los solicitantes no
10. desean limitarse al mecanismo arriba postulado. - - - - -

- Los materiales de soporte inorgánicos útiles en la
presente invención incluyen aquéllos que se utilizan normal-
mente en los catalizadores de cromo soportado utilizados en
las polimerizaciones de olefinas tales como se citan en la
15. patente estadounidense nº 2.325.721. Típicamente, estos mate-
riales de soporte son óxidos inorgánicos de sílice, alúmina,
mezclas de sílice y alúmina, bióxidos de torio y circonio y
óxidos comparables que sean porosos, tengan un área superfi-
cial media y grupos hidróxilo superficiales. Los materiales
20. de soporte preferidos son los xerogeles de sílice o xeroge-
les que contienen sílice como constituyente principal. Se pre-
fieren especialmente los xerogeles de sílice descritos en la
patente estadounidense nº 2.652.214, los cuales xerogeles de
sílice tienen un área superficial del orden de 200 a 500 m²/g
y un volumen de espacios vacíos superior a unos 2.0 cm³/g
25. proporcionándose una parte principal del volumen de espacios
vacíos por poros con diámetro del orden de 300 a 600 Å. - - -

Los compuestos que contienen cromo útiles en la presente invención comprenden cualquier compuesto que contiene cromo capaz de reaccionar con los grupos hidróxilo superficiales de un soporte inorgánico. Los ejemplos de tales compuestos incluyen el trióxido de cromo, los ésteres de cromato tales como los ésteres dados a conocer en las patentes estadounidenses nos. 3.642.749 y 3.704.287 y los compuestos de cromo organofosforílicos tales como los que se dan a conocer en la patente belga nº 824.416 de los mismos solicitantes, concedida el 15 julio 1975, que comprenden el producto de reacción de trióxido de cromo con un compuesto organofosfórico que tiene la fórmula: - - - - -

5.

10.

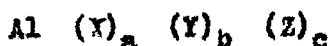


donde R es un alquilo, aralquilo, arilo, cicloalquilo o hidrógeno, pero al menos un R no es el hidrógeno. Los compuestos organofosfóricos preferidos son los fosfatos trialquílicos tales como el trietilfosfato. - - - - -

15.

Los compuestos aluminicos útiles en la presente invención se caracterizan por ser cualquier compuesto aluminico capaz de reaccionar con los grupos hidróxilo superficiales del material de soporte inorgánico. Los compuestos aluminicos preferidos pueden representarse por la fórmula: - - - - -

20.



donde X es R, Y es OR y Z es H ó un halógeno; a es 0-3, b es 0-3, c es 0-3, y $a + b + c$ es igual a 3; y R es un grupo alquilo o arilo que tiene de uno a ocho átomos de carbono. - -

Ejemplos de tales compuestos aluminicos incluyen

5. los alcóxidos de aluminio tales como el sec-butóxido aluminico, etóxido aluminico, isopropóxido aluminico; los alcóxidos aluminicos alquílicos tales como el etiletóxido aluminico, metilpropóxido aluminico, dietiletóxido aluminico, diisobutiletóxido aluminico, etc.; los compuestos aluminicos alquílicos tales como el trietilaluminio; triisobutilaluminio, etc.; los haluros aluminicos alquílicos o arílicos tales como cloruro de dietilaluminio; los compuestos aluminicos arílicos tales como el trifenilaluminio, los compuestos aluminicos arilóxicos tales como el fenóxido aluminico y los compuestos aluminicos arílicos, alquílicos y ariloxialquílicos mixtos. - - - - -
- 10.
- 15.

Los catalizadores nuevos de la presente invención pueden prepararse depositando el compuesto que contiene cromo y el compuesto aluminico sobre el soporte inorgánico de cualquier manera apropiada por ejemplo por revestimiento por vapor o impregnando el soporte con soluciones del compuesto que contiene cromo y el compuesto aluminico en un disolvente inerte apropiado que suele ser un disolvente orgánico anhidro. Tales disolventes orgánicos incluyen los hidrocarburos alifáticos, cicloalquílicos y alquilarílicos y sus derivados halogenados. Un disolvente orgánico preferido es el diclorometano. Puede aplicarse primero el compuesto que contiene

- 20.
- 25.

5. cromo al soporte o puede aplicarse primero el compuesto alu-
mínico o pueden aplicarse conjuntamente los compuestos de cro-
mo y aluminico. En la manera corriente de los solicitantes
de preparar el catalizador, primero se impregna el soporte
con un compuesto que contiene cromo y luego con el compuesto
aluminico. - - - - -

10. Cuando se utiliza un compuesto de cromo organofos-
forílico del tipo dado a conocer en la citada patente belga
nº 824.416 concedida el 15 julio 1975 en la práctica de la
presente invención, se prefiere utilizar las técnicas de pre-
paración de catalizadores determinadas descritas en dicha me-
moria, cuya memoria queda incorporada en la presente por re-
ferencia. En tal caso puede aplicarse el compuesto organoalu-
mínico al soporte del catalizador en condiciones similares a
15. las que se utilizan para la deposición del compuesto de cromo
organofosforílico. - - - - -

20. Se ha encontrado que los catalizadores más efecti-
vos son los que contienen el compuesto de cromo en una canti-
dad tal que la cantidad de Cr en peso en base del peso del
soporte es de aproximadamente 0,25 a 2,5% y preferentemente
va de aproximadamente 0,5 a 1,25%, si bien cantidades fuera
de estos límites todavía dan catalizadores que funcionan. El
compuesto aluminico debe añadirse en cantidades suficientes
para proporcionar de aproximadamente 0,1 a 10% de aluminio
25. en peso en base del peso del soporte y preferentemente de apro-
ximadamente 0,5 a 5,5% si bien otras cantidades fuera de es-
tos límites pueden utilizarse para preparar catalizadores

que funcionan. - - - - -

- Después de depositados los compuestos que contienen cromo y aluminico en el soporte inorgánico, se calienta el soporte en una atmósfera no reductora, preferentemente en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura por encima de unos 300°C y hasta la temperatura de descomposición del soporte. Típicamente, las composiciones soportadas se calientan a una temperatura de 500 a 1000°C. El tiempo de calentamiento puede variar, por ejemplo, según las temperaturas utilizadas, desde 1/2 hora o menos hasta 50 horas o más. Normalmente se realiza el calentamiento en un período de 2 a 12 horas. La atmósfera no reductora que preferentemente es aire u otro gas que contiene oxígeno debe ser seca y preferentemente debe de deshumidificarse hasta unas cuantas partes por millón (ppm) de agua para obtener una máxima actividad catalítica. Típicamente, el aire utilizado en el procedimiento descrito en esta solicitud se seca hasta un nivel inferior a 2-3 ppm de agua. Los compuestos de cromo aluminico soportados y tratados térmicamente de la presente invención se utilizan en combinación con agentes reductores metálicos y/o no metálicos para proporcionar nuevos sistemas catalíticos para la polimerización de olefinas. Los ejemplos de agentes reductores metálicos incluyen los aluminicos trialquílicos, tales como trietilaluminio, triisobutilaluminio, los haluros aluminicos alquílicos, los alcóxidos aluminicos alquílicos, el zinc dialquílico, el magnesio dialquílico y los hidruros metálicos de boro incluyendo los hidruros de los metales alcalinos, particularmente sodio, litio y potasio, y de magnesio, berilio y aluminio.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Los agentes reductores no metálicos incluyen los alquiles de boro tales como el trietilborano, triisobutilborano y trimetilborano y los hidruros de boro tales como diborano, pentaborano, hexaborano y decaborano. - - - - -

5. Los compuestos que contienen cromo y aluminico soportados y tratados térmicamente pueden combinarse con el agente reductor metálico o no metálico con anterioridad a su alimentación a un reactor de polimerización de olefinas o pueden alimentarse separadamente estos dos componentes a un reactor de polimerización de olefinas. - - - - -
- 10.

- Al dosificar la cantidad de agente reductor metálico o no metálico con respecto a la cantidad de compuesto de cromo utilizado en los sistemas catalíticos de la presente invención, se dispone de bastante amplitud, pero se han establecido unas reglas consistentes con un buen rendimiento, propiedades favorables de polímero y uso económico de materiales. Por ejemplo, en el uso de agentes reductores metálicos y/o no metálicos con una cantidad de compuesto de cromo suficiente para dar aproximadamente un 1% de Cr en peso del soporte, los parámetros expuestos a continuación son representativos. Se basan las relaciones atómicas en un cálculo del metal en el agente reductor metálico y/o el no metal en el agente reductor no metálico en combinación con el contenido de cromo presente en el compuesto de cromo sobre el soporte. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Por ejemplo, en base de una composición catalítica

- que contiene aproximadamente 1% en peso de Cr en base del peso del soporte, la cantidad preferida de agente reductor organometálico para su uso con el mismo por ejemplo el triisobutilaluminio (TIBAL), es de un 11,4% aproximadamente en peso y equivalente de una relación atómica de Al/Cr de 3/1 aproximadamente. La gama preferida de relaciones atómicas de Al a Cr es de 0,5/1 aproximadamente hasta 8/1 aproximadamente o desde 1,9% aproximadamente a 30% aproximadamente en peso de TIBAL. Los límites globales practicables de TIBAL en función de la relación atómica Al/Cr son de 0,1/1 aproximadamente a 20/1 aproximadamente y en función de peso son de 0,4% aproximadamente a 75% aproximadamente en peso. - - - - -
- 5.
- 10.

- Otro ejemplo de un agente reductor organometálico para su uso en conjunción con la composición catalítica de la presente invención es el trietilaluminio. También en este caso en base de una composición catalítica que comprende aproximadamente un 1% en peso de Cr en base del peso del soporte, la cantidad preferida de trietilaluminio (TEA) es aproximadamente un 6,6% en peso en base del peso del soporte que da una relación atómica de Al/Cr de 3/1 aproximadamente. La gama preferida de relaciones atómicas de Al a Cr es de 0,5/1 aproximadamente a 3/1 aproximadamente, o de 1,1% aproximadamente a 18% aproximadamente en peso de TEA. Los límites globales practicables de TEA en función de una relación de Al/Cr son de 0,1/1 a 20/1 aproximadamente y en función de peso son de 0,22% aproximadamente a 44% aproximadamente en peso. - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Puede considerarse el trietilboron (TEB) como el

ejemplo preferido de las proporciones de agente reductor no metálico para su uso en conjunción con la composición catalítica de la presente invención. Nuevamente en base de una composición catalítica que contiene aproximadamente el 1% en peso de Cr en base del peso del soporte, la cantidad preferida de TEB es aproximadamente un 5% en peso en base del peso del soporte que da una relación atómica de B/Cr de 2,7/1 aproximadamente. La gama preferida de relaciones atómicas de B a Cr son de 0,1/1 a 10/1 aproximadamente o de 0,19% aproximadamente a 19% aproximadamente de TEB. Los límites globales prácticos, en función de una relación de B/Cr son de 0,01/1 aproximadamente a 20/1 aproximadamente en función de peso son de 0,02% aproximadamente a 38% aproximadamente en peso en base del peso del soporte. - - - - -

15. Tal como se ha indicado anteriormente, las composiciones catalíticas de esta invención son susceptibles de su uso con procedimientos de polimerización convencionales para olefinas, en particular 1-olefinas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y son apropiadas para polimerización efectuada bajo condiciones de temperatura y presión utilizadas normalmente en la técnica, o sea temperaturas de unos 40°C a unos 200°C y preferentemente de unos 70°C a 110°C y presiones del orden de 200 a 1000 libras/pulgada² manométricas (aprox., 14 a 70 kg/cm²) y preferentemente de 300 a 800 libras/pulgada² manométricas (aprox., 21 a 56 kg/cm²) tal como se utilizan en polimerizaciones de lechada o en forma de partícula. - -

Se realizaron una serie de polimerizaciones de ole

- finas cuyos resultados se dan en las Tablas I a VI a continuación, para demostrar la capacidad de los nuevos sistemas catalíticos de la presente invención de producir polímeros que tienen propiedades físicas mejoradas tales como índices de fusión aumentados. Se realizaron las polimerizaciones en un autoclave agitado utilizando isobutano como diluyente. Se añaden el compuesto de cromo soportado y el compuesto aluminico, cuando se usa y el agente reductor, cuando se usa, junto con el disolvente de isobutano en un autoclave agitado de un galón de capacidad (aprox., 3,78 litros). Entonces se calienta el contenido del autoclave agitado hasta una temperatura de polimerización, o sea, de 88 a 108°C. Se añade el hidrógeno, si se utiliza, y luego se añade el etileno para dar 10 mol% en la fase líquida en cuyo momento la presión total será de unos 425 a 455 libras/pulgada² manométricas (aprox., 29,8 a 32 kg/cm²). La polimerización empieza casi inmediatamente según se observa por el etileno que procede hacia el reactor desde el sistema de suministro de demanda de etileno. Aproximadamente después de una hora de polimerización, se termina la reacción dejando caer el contenido del reactor en un sistema de reducción de presión. Se determinaron el índice de fusión (M.I.) y el índice de fusión de elevada carga (HLCI) de los polímeros según la Norma ASTM D-1238-65 T (condiciones E y F respectivamente). - - - - -
25. Se prepararon los catalizadores utilizados en los experimentos de polimerización de las Tablas I-VI a continuación de acuerdo con el siguiente procedimiento de preparación de catalizadores. - - - - -

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CATALIZADORES

A. Se añadió un gel de sílice microesferoidal que tiene un volumen de espacios vacíos de aproximadamente 2,5 cm³/g preparado de acuerdo con lo dado a conocer en la memoria de la patente estadounidense nº 3.652.215 a un matraz de fondo redondo y tres cuellos de 2000 ml dotado de agitador, entrada de nitrógeno y tubo en Y con condensador de agua. Se mantiene una atmósfera de nitrógeno durante la operación de revestimiento. Entonces se añade diclorometano al matraz que contiene el gel de sílice y se comienza la agitación para asegurar una humectación uniforme del gel. Entonces se añade una solución en diclorometano del producto de reacción de CrO₃ y fosfato trietilico preparada según se describe en la patente belga nº 824.416 concedida el 15 julio 1975 al matraz en cantidad suficiente para proporcionar un catalizador revestido en seco que contiene aproximadamente el 1% en peso de Cr. Entonces se elimina el líquido sobrenadante por filtración y se seca el gel revestido en un evaporador rotativo a 60°C y con 29 pulgadas (aprox., 736,6 mm) de Hg de vacío.

5.
10.
15.
20.

B. Se añade diclorometano a un frasco parecido al que se utiliza en la etapa A y mientras se mantiene una atmósfera de nitrógeno se comienza la agitación. Al matraz se añade la composición de cromo soportado preparada en la etapa A. Se prepara una solución de diclorometano y sec-butóxido aluminico en un embudo goteador equilibrador de presión y se une el embudo al matraz agitado. Se añade gradualmente

25.

la solución de sec-butóxido aluminico al matraz a razón de 10 gramos de solución por minuto. Después de terminada la adición de la solución se agita la lechada en el matraz durante aproximadamente una hora. Se elimina el líquido sobrenadante por filtración y se seca el gel revestido en un evaporador rotativo a temperaturas hasta aproximadamente 60°C y 29 pulgadas (aprox., 736,6 mm) de Hg de vacío. La cantidad de compuesto aluminico añadida depende del porcentaje de aluminio deseado para la producción de polímeros de olefina que tienen propiedades específicas necesarias para ciertas aplicaciones de uso final. - - - - -

5. C. Para activar térmicamente la composición catalítica preparada en la etapa B, se coloca el catalizador soportado en un recipiente cilíndrico y se fluidiza con aire seco con una velocidad lineal de 0,20 pies/minuto (aprox., 0,1829 m/h) de velocidad mientras se calienta a una temperatura de 900°C y se mantiene a esta temperatura durante seis horas. Se recupera el catalizador soportado activado en forma de polvo. - - - - -

15. En la Tabla I, se realizan una serie de polimerizaciones para ilustrar los resultados del uso de cantidades crecientes del compuesto aluminico en la preparación del catalizador. Se prepararon los catalizadores según el procedimiento de preparación de catalizadores arriba citado. Salvo lo indicado, se realizaron las polimerizaciones a 93,5°C y se añadieron hidrógeno (30 libras/pulgada²) (aprox., 2,1 kg/cm²) y trietilborano (relación atómica de 2,7 B/Cr) al

reactor de polimerización. - - - - -

TABLA I

<u>% en peso de Al/SiO₂ (1)</u>	<u>Productividad (g polímero/g cat./hr.)</u>	<u>MI</u>	<u>HLMI</u>
No hay	558	Bajo	7,0
.1	1328	0,04	9,1
.2	717	0,05	11,4
1.0	780	0,36	67,5
2,4	926	1,10	116,5
3,7	886	2,68	340
5,5 ⁽²⁾	616	4,90	390

(1) gramos de Al por 100 gramos de soporte SiO₂

(2) temperatura de polimerización 99°C
relación atómica B/Cr 2,9

- En la Tabla II a continuación se realizó una serie de polimerizaciones para demostrar la respuesta dramática de los sistemas catalíticos de la presente invención a concentraciones crecientes de hidrógeno. Se prepararon los catalizadores de acuerdo con el procedimiento de preparación de catalizadores arriba citado. A efectos de comparación se incluyeron polimerizaciones utilizando un catalizador preparado sin el compuesto aluminico de la etapa B. Se realizaron las polimerizaciones a aproximadamente a 99°C y se añadió trietilborano (relación atómica B/Cr de 2,9) al reactor de polimerización.
- 5.
- 10.

TABLA II

<u>Hidrógeno</u> <u>(psi)-(kg/cm²)</u>	<u>% peso</u> <u>Al/SiO₂</u>	<u>Productividad</u> <u>(gPE/g cat./hr.)</u>	<u>MI</u>	<u>HLMI</u>
No hay	3,7	1198	1,5	127,2
No hay	No hay	1158	0,07	9,0
30 (2,10)	3,7	1032	5,52	419
30 (2,10)	No hay	1194	0,12	14,5
75 (5,97)	3,7	910	18	eleva do
75 (5,97)	No hay	684	0,37	32,0
120 (8,43)	3,7	613	22,6	eleva do
120 (8,43)	No hay	482	0,69	52,4

En la Tabla III a continuación se realizó una serie de polimerizaciones para demostrar la respuesta mejorada al hidrógeno de los sistemas catalíticos de la presente invención según se indica en el aumento del índice fusión en comparación con catalizadores sin presencia de aluminio y/o trietilborano (TEB). Se prepararon los catalizadores al igual que en el procedimiento de preparación de catalizadores arriba, salvo que se omitió el compuesto aluminico de la etapa B donde se indica. Se realizaron las polimerizaciones aproximadamente a 99°C y se añadió hidrógeno al reactor a una presión de 120 psi (aprox., 8,43 kg/cm²) salvo indicación contraria. - - -

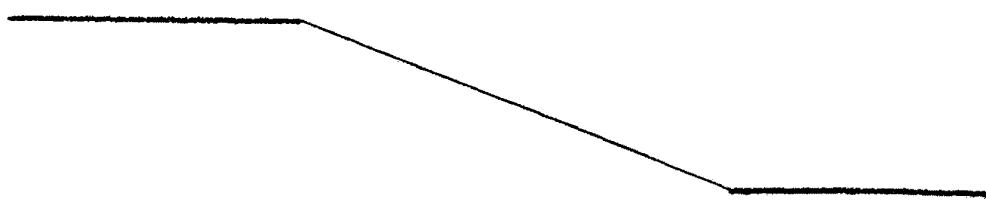


TABLA III

<u>B/Cr</u> <u>(Relación atómica)</u>	<u>% peso</u> <u>Al/SiO₂</u>	<u>H₂</u> <u>(psi)-(kg/cm²)</u>		<u>Productividad</u> <u>(gPE/g cat./hr.)</u>	<u>MI</u>	<u>HLMI</u>
0	No hay	0	0	622	0,26	27,8
2,9	No hay	0	0	1158	0,07	9,0
0	3,7	0	0	1032	0,71	53,6
2,9	3,7	0	0	1048	1,70	118,8
0	No hay	30	(2,10)	190	0,58	43,9
0	3,7	30	(2,10)	1399	0,75	58,2
1,45	No hay	120	(8,43)	636	0,24	26,0
1,45	3,7	120	(8,43)	736	10,0	eleva do
2,9	No hay	120	(8,43)	482	0,69	52,4
2,9	3,7	120	(8,43)	613	22,6	eleva do
5,8	No hay	120	(8,43)	483	0,50	49,5
5,8	3,7	120	(8,43)	422	40,3	eleva do

En la Tabla IV abajo se realizaron polimerizaciones para ilustrar el efecto de una creciente temperatura de reacción de polimerización sobre el índice de fusión de polímeros producidos con el uso de los nuevos sistemas catalíticos de la presente invención. Se prepararon los catalizadores de acuerdo con el procedimiento de preparación de catalizadores arriba expuesto. A efectos de comparación se incluyeron polimerizaciones utilizando un catalizador preparado sin el compuesto aluminico de la etapa B. Se añadieron hidrógeno, a 5. una presión de 120 psi (aprox., 8,43 kg/cm²) y trietilborano 10. (relación atómica)B/Cr de 2,9) al reactor. - - - - -

TABLA IV

<u>% peso Al/SiO₂</u>	<u>Temperatura de polimerización (°C)</u>	<u>Productividad (g Polímero/g cat./hr)</u>	<u>MI</u>	<u>HLMI</u>
3,7	88	561	1,75	183
No hay		544	Bajo	5,2
3,7	93,5	784	6,2	(1)
No hay		879	0,10	12,4
3,7	99	613	22,6	(1)
No hay		482	0,69	52,4
3,7	101,5	437	189,0	(1)
No hay		434	0,58	59,8

(1) Demasiado elevado para medir exactamente

En la Tabla V se realizó una serie de polimerizaciones para ilustrar la adecuación del uso de compuestos aluminicos que no sean el sec-butoxido aluminico en los sistemas cataliticos de la presente invención. Se prepararon los catalizadores de acuerdo con el procedimiento de preparación de catalizadores arriba descrito utilizando en la etapa B el compuesto aluminico especificado en la Tabla. Se realizaron las polimerizaciones aproximadamente a 99°C y se añadieron hidrógeno a una presión de 120 psi (aprox., 8,43 kg/cm²) y trietilborano (relación atómica B/Cr de 2,9) al reactor. - -

Tabla V

<u>Compuesto de Al</u>	<u>% peso Al/SiO₂</u>	<u>Productividad (g polímero/g cat./hr)</u>	<u>MI</u>	<u>HLMI</u>
No hay	No hay	482	,69	52,4
Sec-butóxido aluminico	3,7	613	22,6	eleva do
Diisobutiletóxi do aluminico	3,7	801	20,8	1052
Distiletóxido aluminico	3,7	669	16,8	1093
Fenóxido alumi nico	3,7	540	4,3	417
Triisobutilalu minio	2,1	744	24,2	1980

En la Tabla VI, se realizaron polimerizaciones para demostrar el uso de otros soportes de otros compuestos de cromo en el sistema catalítico de la presente invención. En las pruebas 1 y 2 se preparó un catalizador de acuerdo con el procedimiento de preparación de catalizadores de la etapa A utilizando gel de sílice MS 952, un producto de W.R. Grace & Co., que tiene un volumen de espacios vacíos de aproximadamente 1,6 cm³/g como material de soporte. En las pruebas 3 y 4 se utilizó un catalizador parecido utilizando gel de sílice MS 952 con adición del compuesto aluminico de la etapa B. Los catalizadores utilizados en las pruebas 1-4 se activaron térmicamente al igual que en la etapa C a una temperatura de 840°C en vez de 900°C. En las pruebas 5 y 6 se preparó un catalizador depositando CrO₃ sobre un gel de sílice que tiene

un volumen de espacios vacíos de aproximadamente 2,5 cm³/g y activando térmicamente a una temperatura de aproximadamente 900°C durante 6 horas. Las pruebas 7 y 8 utilizaron el mismo catalizador de CrO₃ que las pruebas 5 y 6 con adición del compuesto aluminico como en la etapa B del procedimiento de preparación de catalizadores. El contenido en cromo de los catalizadores de las pruebas 5-8 es de aproximadamente 0,69%. Se realizó la polimerización de las pruebas 1-8 a 99°C utilizando trietilborano (relación atómica de B/Cr de 2,9) con o sin hidrógeno según se indica en la Tabla VI. - - - - -

TABLA VI

<u>Prueba No</u>	<u>% peso Al/SiO₂</u>	<u>Productividad (g polímero/g cat./hr)</u>	<u>H₂ (psi)-(kg/cm²)</u>	<u>MI</u>	<u>HLMI</u>
1	No hay	660	No hay	0,05	9,6
2	No hay	669	30 (2,10)	,125	17,9
3	3,7	701	No hay	0,62	85,6
4	3,7	639	30 (2,10)	3,3	497
5	No hay	1097	No hay	0,15	18,1
6	No hay	832	30 (2,10)	0,86	62
7	3,7	704	No hay	19,6	1823
8	3,7	683	30 (2,10)	114,2	elevado

N O T A

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

REIVINDICACIONES

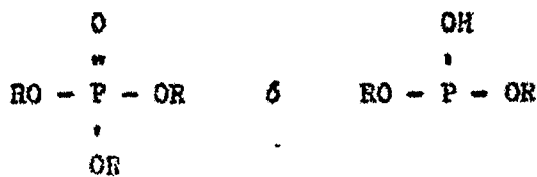
1.- Procedimiento para la preparación de un sistema catalítico de polimerización de olefinas, caracterizado porque comprende: - - - - -

5. (a) depositar un compuesto que contiene cromo y un compuesto aluminico sobre un material de soporte inorgánico sólido que tiene grupos hidróxilo superficiales, siendo capaces dicho compuesto que contiene cromo y dicho compuesto aluminico de reacción con dichos grupos hidróxilo superficiales,

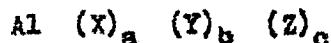
10. (b) calentar dicho material de soporte que tiene el compuesto que contiene cromo y el compuesto aluminico depositados sobre el mismo en una atmósfera no reductora a una temperatura superior a 300°C y hasta la temperatura de descomposición del material de soporte, y - - - - -

15. (c) combinar el compuesto que contiene cromo y el compuesto aluminico soportados y tratados térmicamente con un agente reductor metálico o no metálico. - - - - -

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de cromo es el producto de reacción de trióxido de cromo y un compuesto de fósforo que tiene la fórmula: - - - - -



donde R es un alquilo, aralquilo, arilo, cicloalquilo o hidrógeno pero al menos un R no es hidrógeno, el compuesto aluminico está representado por la fórmula - - - - -



5. donde X es R, Y es OR y Z es H ó un halógeno; a es 0-3, b es 0-3, c es 0-3 y $a + b + c = 3$; y R es un alquilo o arilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono; y el material de soporte inorgánico contiene gel de sílice. - - - - -

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho agente reductor no metálico es un borano trialquílico. - - - - -

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se disuelve dicho compuesto aluminico en un disolvente inorgánico inerte y luego se deposita sobre dicho material de soporte. - - - - -

15. 5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN SISTEMA CATALITICO DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS". - - - - -

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

MADRID 13 MAR. 1976

P. A. M. CURELL SUÑOL

