

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	450151	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	26 JULIO 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	607.977		26 Agosto 1975		EE.UU. de Norteamérica

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01J		

54	TITULO DE LA INVENCION
	" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION "

71	SOLICITANTE (ES)
	PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72	INVENTOR (ES)
	Donald Dwight Norwood y John Paul Hogan.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

Desde hace mucho tiempo es conocido el procedimiento de preparación de polímeros olefínicos utilizando un catalizador a base de cromo según se describe en la Patente de los Estados Unidos número 2.825.721. Más recientemente, se ha descubierto que pueden obtenerse ciertas ventajas de la presencia de un compuesto de titanio en el catalizador, como se describe, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos número 3.798.202.

Es bien conocido que las propiedades del polímero pueden ser influenciadas por las variaciones en las condiciones de tratamiento y por las variaciones en la composición del catalizador. Por ejemplo, el funcionamiento a una temperatura más baja del reactor tiende a producir un polímero con índice de fusión más bajo (peso molecular más elevado), y se disminuye la velocidad de reacción. Como se indica en la Patente de los Estados Unidos número 3.798.202, el índice de fusión puede ser aumentado mediante la incorporación de un compuesto de titanio. De manera general, los polímeros de índice de fusión más bajo de distribución de peso molecular más ancha (relación H_{MI}/MI más elevada según denominación normalizada) y de densidades similares, tienden a presentar una mejor resistencia a la formación de grietas debidas a las tensiones ambientes. Igualmente, la incorporación de comonomeros para reducir la densidad tiende también a aumentar la resistencia a la formación de grietas debidas al ambiente con polímeros que tienen índices de fusión similares. Sin embargo, los factores que aportan una mejora en la resistencia a la formación de grietas debidas a tensiones tienden generalmente a disminuir las demás propiedades. Por ejemplo, la reducción del índice de fusión dá lugar a un producto más

- [difícil de tratar y que presenta una menor rigidez. Por tan-
to, frecuentemente, es preciso sacrificar una propiedad si
se desea obtener una mejoría en otra.

5 Un objeto de la invención consiste en producir po-
limeros oleofínicos que tienen una resistencia a la forma-
ción de grietas debidas a las tensiones ambientes despropor-
cionadamente elevada en comparación con los polímeros produ-
cidos a la misma temperatura con catalizadores de técnicas
anteriores.

10 Otro objeto de la invención consiste en efectuar
la polimerización a temperatura elevada sin reducir, como se
había previsto, el índice de fusión y la resistencia a la
formación de grietas debidas a las tensiones.

15 Otro objeto de la invención consiste en proporcio-
nar un polímero que tiene una resistencia a la formación de
grietas debidas a las tensiones ambientes sorprendentemente
superior a la que podría preverse basándose en las otras pro-
piedades físicas.

20 De acuerdo con la invención, se polimeriza un mo-
nómero olefínico utilizando un catalizador que contiene
cromo que se forma produciendo un cogel de un compuesto de
titanio y de sílice y a continuación secando el cogel median-
te pulverización.

25 Se acompañan unos gráficos ilustrativos de los
resultados obtenidos en el desarrollo de la invención, de
manera que en los correspondiente a:

30 La figura 1ª, es una representación de resistencia
a la formación de grietas debidas a las tensiones en función
de la densidad, en el caso del polímero producido utilizando
[el cogel de titanio secado por pulverización curva (1) según]

- [la invención y a título de comparación, sílice exenta de ti-
tanio secada por pulverización gráfica (2), según unas coor-
denadas en las que abscisas corresponden a la densidad del
copolímero y ordenadas a la resistencia a la formación de
5 grietas debidas a tensiones ambientales, horas F₅₀

La figura 2ª, es una representación de la distri-
bución del peso molecular basada en pruebas de cizallamiento
puesta en evidencia por la relación HLM/MI en ordenadas, en
función del índice de fusión en abscisas en el caso de polí-
10 mero producido utilizando el cogel conteniendo titanio seca-
do por pulverización según la invención y, en línea (3), a
título de comparación sílice exento de titanio secada por
pulverización; en línea (4).

La figura 3ª, en la que ordenadas corresponden a la
15 densidad del polímero y abscisas al % de comonomero de hexeno
en el etileno-hexeno de alimentación, es una curva que repre-
senta la densidad en función del contenido de comonomero en
el caso de polímero producido utilizando cogel conteniendo
titanio secado por pulverización según la invención, en la
20 gráfica (5) y a título de comparación, cogel exento de tita-
nio secado por pulverización en (6) y cogel secado azeotrópi-
camente en (7), y finalmente, el gráfico representado en

La figura 4ª, representa la curva de la densidad
del copolímero en función de la temperatura de polimeriza-
25 ción necesaria para obtener un índice de fusión de 0,3 en un
polímero obtenido utilizando el cogel secado por pulveriza-
ción según la invención indicado en la curva (8), y a título
de comparación, sílice exenta de titanio secada por pulveri-
zación en (9) y cogel secado azeotrópicamente en (10), sien-
30 do en esta caso abscisas la densidad del copolímero y ordena-

das la temperatura de polimerización 2F.

La base de los catalizadores según la invención debe ser un cogel de sílice y un compuesto de titanio. Dicho hidrogel de cogel puede ser obtenido poniendo en contacto un silicato metálico alcalino tal como silicato de sodio con un material ácido tal como un ácido dióxido de carbono, o una sal de ácido. El procedimiento preferido consiste en utilizar silicato de sodio y un ácido tal como el ácido sulfúrico, el ácido clorídrico, o el ácido acético, siendo el preferido el ácido sulfúrico. El componente de titanio debe coprecipitarse con la sílice y de este modo, el compuesto de titanio se disolverá adecuadamente en el ácido o en la solución de silicato metálico alcalino. Los compuestos de titanio adecuados incluyen el tetracloruro de titanio, el sulfato de titanio y otros compuestos de titanio solubles en el ácido y que pueden transformarse en óxido de titanio mediante calcinación. En los casos en los cuales se emplea dióxido de carbono, el titanio naturalmente debe incorporarse en el silicato metálico alcalino propiamente dicho. Igualmente con las sales ácidas, es preferible incorporar el compuesto de titanio en el silicato metálico alcalino y, en estos casos, los compuestos de titanio preferidos son materiales solubles en agua que no precipitan el silicato, es decir, que no reaccionan con el silicato. Ejemplo de estos materiales son los que pueden transformarse en óxido de titanio al ser calcinados, tales como $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ (oxalato de potasio-titanio); $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$, $Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 1H_2O$.

El compuesto de titanio está presente de manera preferida en una cantidad incluida en la gama 1 a 10, preferentemente con un porcentaje de peso incluido entre 1,5 a

- 7,5, calculándose el peso de titanio basándose en el peso de SiO_2 . Los hidrogeles producidos en la aplicación de la invención se dejan descansar por lo menos una hora y hasta 24 horas o más a una temperatura de 18 - 93°C. (65-200°F), se lavan con soluciones diluidas de nitrato de amonio (aproximadamente 0,5 - 2% en peso de sal) y finalmente con H_2O hasta que el contenido de iones de sodio haya disminuído aproximadamente hasta 0,1% en peso o menos.

El catalizador según la invención debe contener un compuesto de cromo. Este puede incorporarse de diversas maneras. En primer lugar, es posible preparar un tergel en el cual el compuesto de cromo, así como el compuesto de titanio se disuelve en el material ácido o el silicato y a continuación se coprecipita con la sílice. Un compuesto que contiene cromo y adecuado para ser utilizado en este modo de realización, es el sulfuro crómico.

Un segundo método para incorporar el compuesto de cromo consiste en introducir una solución acuosa de compuesto de cromo solubles en agua, tales como el acetato de cromo en el hidrogel antes del secado. El trióxido de cromo también puede ser empleado, pero no es tan deseado por ser demasiado soluble y tiende a ser eliminado con el agua sobrante. Otros compuestos de cromo tales como el nitrato de cromo, que pueden transformarse en óxido de cromo al ser calcinados, pueden ser igualmente empleados.

En un tercer modo de realización, puede utilizarse una solución hidrocarbonada de un compuesto de cromo convertible en óxido de cromo para impregnar el soporte después de que ha secado (por ejemplo el xerogel). Unos ejemplos de estos materiales son el ter-butyl cromato y el acetilacetato

- de cromo. Los solventes adecuados incluyen el pentano, el hexano y el benceno. De manera sorprendente, una solución acuosa de un compuesto de cromo, puede utilizarse también después del secado. Finalmente, un compuesto de cromo puede simplemente mezclarse físicamente con el soporte.

5 El cromo está presente preferentemente en una cantidad de 0,1 á 20% en peso, y preferentemente se utiliza del 0,5 al 4% de cromo bajo la forma de CrO_3 , basándose en el peso total del catalizador (soporte más compuesto de cromo),

10 El cogel que contiene cromo o no, según el punto de adición del cromo como se ha indicado anteriormente, se seca a continuación por pulverización de una manera conocida en la técnica para producir un xerogel. Por ejemplo, puede utilizarse un secador convencional del tipo de pulverización que emplea una rueda giratoria, haciendo pasar aire caliente

15 alrededor de la rueda de modo que el gee atomizado sea golpeado por el aire y secado antes de que llegue a las paredes del secador. En una operación típica, se utiliza una temperatura de entrada de 316 - 482° C (600-900°F) y una temperatura de salida de 121-204° C. (250-400°F). El material seco resultante (xerogel) se calcina a continuación de una manera conocida en la técnica, o, cuando el cromo no está todavía presente, se impregna en una solución de cromo y a continuación se calcina.

25 La calcinación puede efectuarse mediante calentamiento en presencia de oxígeno molecular a una temperatura incluida en la gama de 371-1093° C (700-2000°F) y preferentemente en la gama de 482-927° C. (900-1700°F) durante 1/2 hora a 50 horas aproximadamente, y de manera más preferente de 2 á

30 10 horas . Por lo menos una parte sustancial del cromo, en

- [estado de valencia reducida, se transforma en una forma hexa-
valente. Preferentemente, esta operación se efectúa en una
corriente de aire de fluidización y se sigue produciendo esta
corriente de aire de fluidización cuando el material se ha
5 enfriado.

Los catalizadores según la invención pueden utili-
zarse en la polimerización de por lo menos una mono l-olefina
que contiene 2-8 átomos de carbono por molécula. Los dichos
catalizadores son particularmente útiles para prepara copo-
10 límeros de etileno y una mono l-olefina de 3 á 8 átomos de
carbono por molécula.

Más preferentemente, los catalizadores según la
invención se utilizan para la producción de copolímeros de
etileno en una operación de formación de pasta en la cual la
15 temperatura es tal que el polímero producido es sustancial-
mente insoluble en el disolvente empleado, Unas temperaturas
típicas son de 66-110°C (150-230°F). Estas operaciones son
ya anteriormente conocidas y se describen en la Patente USA
(Norteamericana) núm. 3.405.109.

20 E J E M P L O I

Se preparó una tanda de hidrogel de cogel añadien-
do silicato de sodio al ácido sulfúrico conteniendo sulfato
de titanilo, en una cantidad suficiente para obtener un por-
centaje en peso de titanio de 2,5, basándose en el peso del
25 catalizador final. Se dejó descansar el hidrogel resultante
durante 5 horas a 88°C. aproximadamente (190°F) y a continua-
ción se lavó con 0,5% en peso de una solución de nitrato de
amonio y finalmente con agua desionizada. El hidrogel resul-
tante se dividió en dos partes. Una de estas dos partes se
30 [secó por pulverización en un secador por pulverización de]

- Nichols-Niro de 122 cm. (4 pies) con una temperatura de entrada de 438°C. (820°F) y una temperatura de salida de 132°C (270°F). Se utilizó una velocidad del atomizador de 24.000 rpm. y una concentración de la lechada introducida de aproximadamente 4% en peso en sólidos (probablemente muy inferior al valor óptimo).

La segunda parte se secó convencionalmente azeotrópicamente con acetato de etilo a la presión atmosférica.

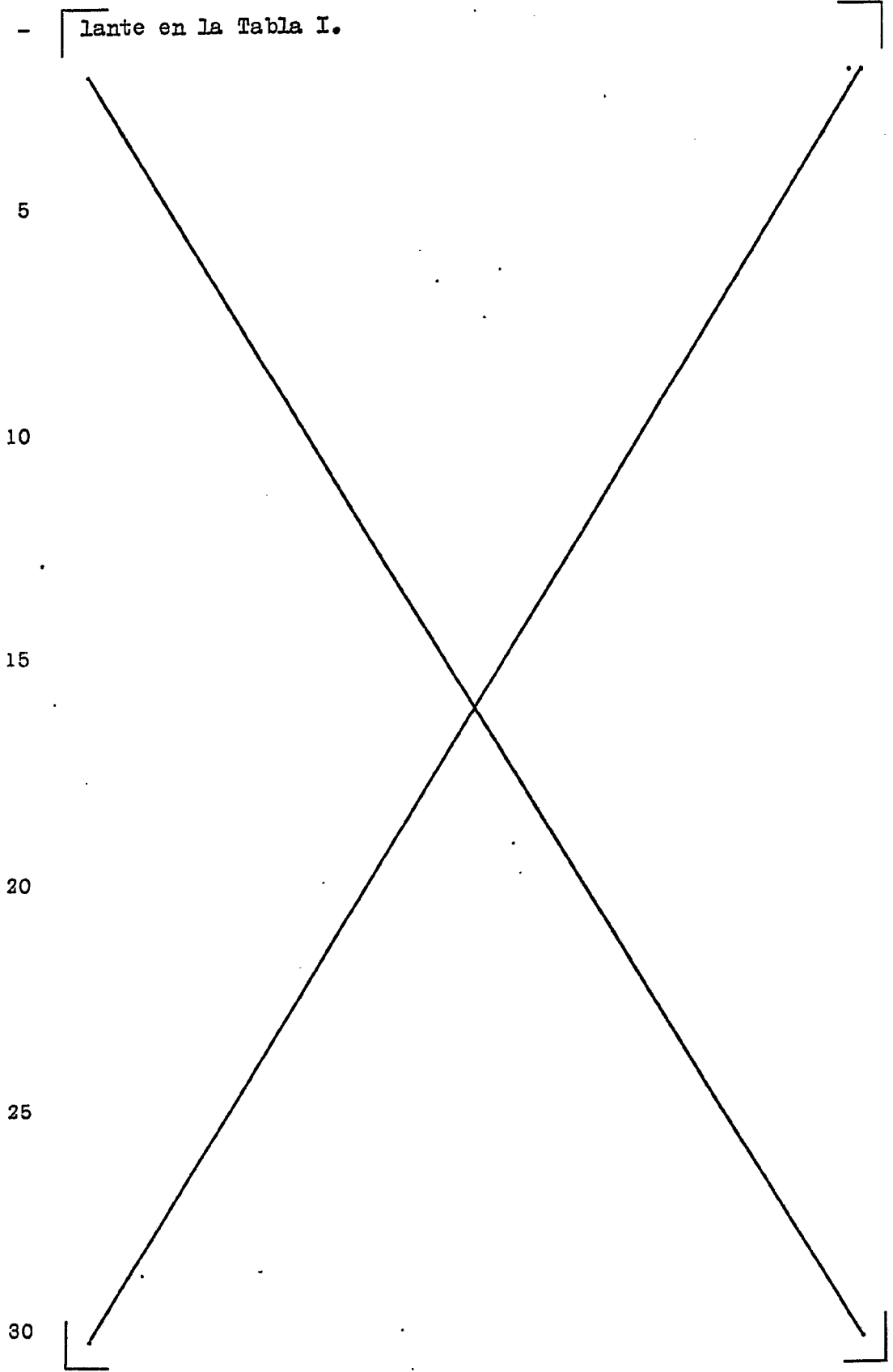
La primera parte que había sido secada por pulverización se impregnó con una solución acuosa de trióxido de cromo suficiente para facilitar 2% en peso de cromo bajo la forma de CrO_3 . Se secó a continuación. El material resultante se activó en una capa fluidizada con aire a 816°C (1500°F) para facilitar el primer catalizador de este ejemplo que se llamará a continuación "cogel secado por pulverización".

Una sílice microesferoidal secada por pulverización conteniendo CrO_3 suficiente para dar 2% en peso de Cr bajo la forma de CrO_3 se preparó añadiendo ácido sulfúrico a una solución de silicato de sodio y mediante intercambio iónico para eliminar los iones de sodio y lavando a continuación con agua. El hidrogel resultante se impregnó con cromo acuoso y se secó por pulverización para obtener un xerogel exento de titanio que se activó a 816°C (1500°F) en la capa fluidizada de una manera similar al catalizador descrito más arriba para facilitar un segundo catalizador utilizable a título de comparación y que se llamará adelante "hidrogel exento de titanio secado por pulverización".

La segunda parte del cogel que ha sido secada azeotrópicamente se impregnó con una cantidad suficiente de t-butil cromato en pentano para dar aproximadamente 2% en

- [cromo bajo la forma de CrO_3 en el catalizador final, y se activó a 766°C (1400°F) y se utilizó a continuación en el siguiente ejemplo bajo la designación "cogel secado azeotrópicamente".

5 Estos catalizadores se utilizaron a continuación para la preparación de copolímeros de etileno-hexeno en reacciones de condiciones en las cuales el polímero formado era insoluble en el medio de reacción, utilizando un reactor de tanda de 3 litros con agitación. Se utilizó aproximadamente
10 566 gr. (1,25 libras) de isobutano, conjuntamente con 0,03 gr. de catalizador bajo una presión de alimentación del etileno de 36 atm. (500 libras/pulgada cuadrada). La designación MI se refiere al índice de fusión que es una medición de la fluidez a 190°C de acuerdo con la condición E. de la Norma
15 ASTM D 1238-62T. HLMI se refiere al índice de fusión con carga elevada que es una medición de la fluidez a 190°C de acuerdo con la condición F de la Norma ASTM D 1238-62T. La columna marcada HLMI/MI es la relación de fluidez a dos presiones diferentes y en general es una indicación de la anchura de la distribución del peso molecular, indicando el número más elevado la distribución de pesos moleculares más altos que está generalmente asociada con una mejor resistencia a la formación de grietas debidas a tensiones. La densidad ha sido determinada por la norma ASTM D 1505-63T. La columna
20 marcada "ESCR" es una medición de la resistencia a la formación de grietas debidas a la tensión en un ambiente detergente en el cual las muestras se someten a una tensión y se determina el tiempo necesario para que se produzca un fallo en el 50% de las muestras. La prueba se hace de acuerdo con la
25 Norma ASTM D 1693-70. Los resultados se representan más ade-
30 [



30

25

20

15

10

5

1

T A B L A I

Tanda	Catalizador	% comonomero de hexeno	Temperatura reaccion(°F)	gC	Duracion de la Tanda min.	Peso/Peso	MI	Densidad	HLMI/MI	ESCR F50 h.
1	Cógel sec. pulver.	3,3	(220)	104	35	5300	0,33	0,9482	98	31
2	" " "	3,9	(219)	104	33	5700	0,32	0,9470	108	72
3	" " "	4,4	(218)	103	32	5200	0,32	0,9452	102	56
4	" " "	8,7	(218)	103	33	5000	0,43	0,9430	96	254
5	" " "	9,2	(216)	102	30	5400	0,41	0,9416	97	500
6	Hidrogel exent. titan. sec. pulverización	3,5	(216)	102	42	5200	0,36	0,9474	105	13
7	" " "	5,3	(215)	102	42	5200	0,32	0,9442	111	31
8	" " "	7,0	(215)	102	38	5000	0,41	0,9430	106	31
9	Cógel sec. azeotrop.	5,0	(200)	93	40	5200	0,26	0,9444	93	X

X -- No corresponde a una Tanda sino que basado en otras Tandas y seria tan elevada o ligeramente mas elevada que un cogel secado por pulverización.

12

Los datos de la Tabla I indican que la resistencia a la formación de grietas producidas por las tensiones ambientales de los copolímeros preparados con cogel, secado por pulverización es muy superior a la resistencia de los copolímeros hechos con catalizador exento de titanio secado por pulverización. Esta circunstancia se vé más claramente en la figura 1ª. Esto no puede deberse a la amplitud de distribución del peso molecular (MWD). De hecho, según se representa en la figura 2ª, los polímeros hechos con hidrogel exento de titanio secado por pulverización presentan una mayor relación $HIMI/MI$ y por tanto una MWD ligeramente más ancha. El ensanchamiento de la MWD produce generalmente un incremento del ESCR.

La actividad del catalizador constituido por un cogel secado por pulverización es superior a la del hidrogel exento de titanio secado por pulverización como lo explican los tiempos de operación más cortos necesarios para alcanzar una productividad igual o superior a 5000. Ninguna diferencia notable en la incorporación del 1-hexeno entre los dos catalizadores o el cogel secado azeotrópicamente puede verse en la figura 3ª.

Cuando se utiliza el cogel secado por pulverización de la invención la temperatura de reacción necesaria para producir un polímero de índice de fusión y de densidad dados es superior en 1-2°C. (2-3°F) a la temperatura necesaria cuando se utiliza la sílice exenta de titanio secada por pulverización y superior en 11°C (20°F) a la temperatura necesaria para el cogel secado azeotrópicamente, según se representa en el gráfico de la figura 4ª. Esto constituye una ventaja desde el punto de vista de la producción, ya que las

- [posibilidades de contaminación del reactor disminuyen a tem-
peraturas más elevadas.]

Por tanto, puede verse que, en lugar de reducir una propiedad para obtener una mejora en otra propiedad, el catalizador según la invención permite utilizar de manera
5 inesperada una temperatura de reacción más elevada y al mismo tiempo ocasionar una resistencia más elevada a la formación de grietas debidas a tensiones del ambiente.

E J E M P L O II

10 Se prepararon catalizadores similares al cogel secado por pulverización del Ejemplo I utilizando CrO_3 para impregnar el hidrogel antes del secado por pulverización. Esencialmente se obtuvo la misma mejora imprevista en la resistencia a la formación de grietas producidas por tensiones
15 ambientes y esencialmente la misma capacidad de utilizar una elevada temperatura de reacción.

E J E M P L O III

Se preparó otro cogel secado por pulverización en el cual se incorporó acetato de cromo con el ácido y se co-
20 precipitó con el titanio y la sílice. Como en los Ejemplos I y II este catalizador se utilizó para producir un copolímero de etileno/1-hexeno que presentaba esencialmente la misma mejora imprevista de resistencia a la formación de grietas debidas a tensiones ambientes y esencialmente la misma capa-
25 cidad de utilizar una temperatura de reacción más elevada.

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención, deberán tomarse co-
30 mo de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que me-

- [jor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.]

La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

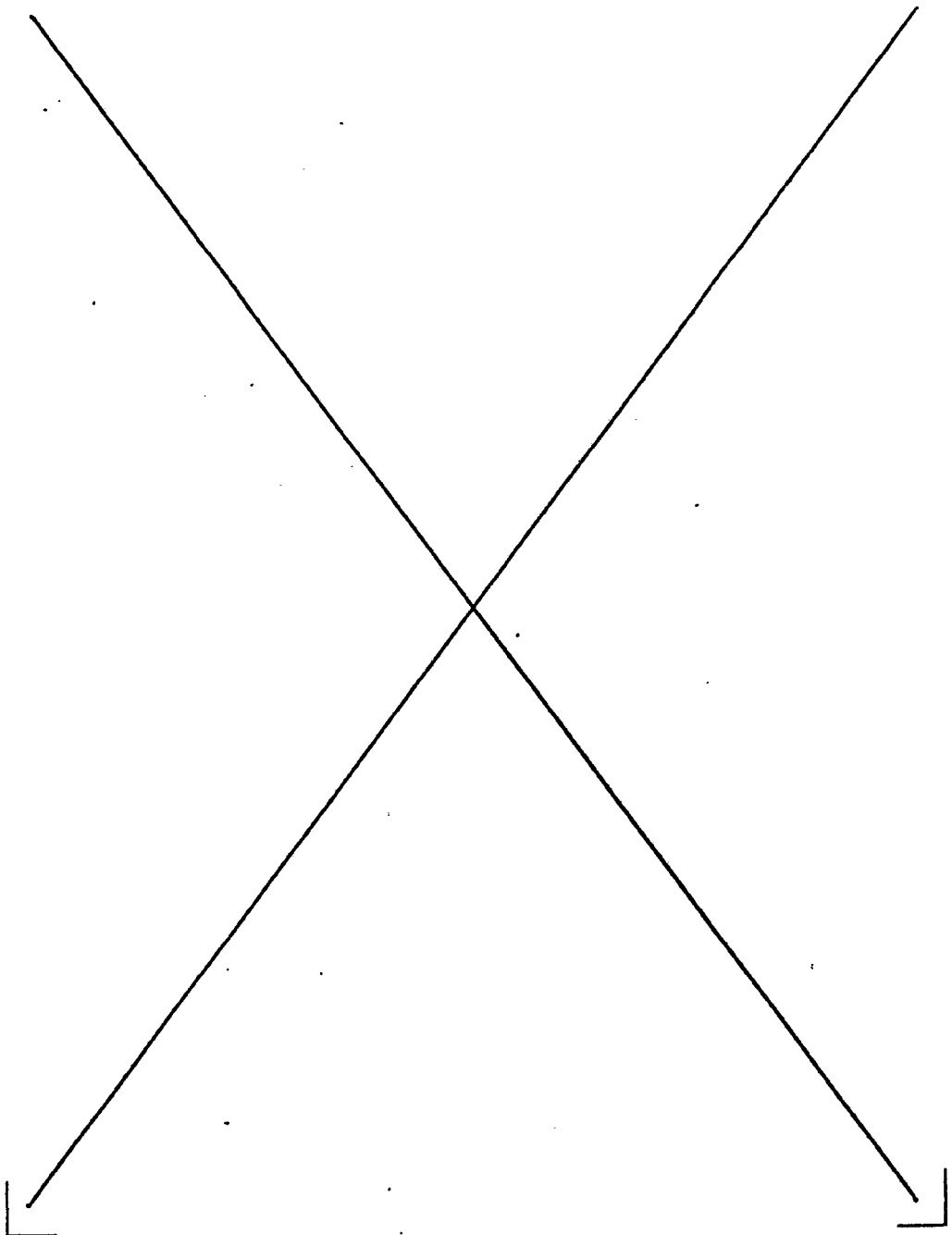
10

15

20

25

30



REIVINDICACIONES :

1). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización a base de óxido de cromo-sílice-titanio que consiste en formar un hidrogel de sílice-titanio poniendo en contacto una solución acuosa de silicato de metal alcalino con un material elegido en el grupo que consiste en ácidos, sales acídicas y dióxido de carbono, teniendo dicho hidrógel, coprecipitado con él, un compuesto de titanio; secar el hidrógel de sílice-titanio así formado para formar un xerogel, y calcinar dicho xerogel para formar dicho catalizador, después de incorporar en él de 0,1 á 20% en peso de cromo bajo la forma de CrO_3 , basándose en el peso total de dicho catalizador, c a r a c t e r i z a d o porque dicho hidrógel se seca por pulverización.

2). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho hidrogel se obtiene añadiendo al ácido un silicato que contiene un compuesto de titanio.

3). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según la reivindicación 2), caracterizado porque dicho compuesto de titanio es sulfato de titanio.

4). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según las reivindicaciones 1), 2) ó 3), caracterizado porque dicho cromo se incorpora mediante la impregnación de dicho hidrogel con una solución acuosa de un compuesto de cromo.

5). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según las reivindicaciones 1), 2) ó 3), caracterizado porque dicho cromo se incorpora me-

- [diante impregnación de dicho xerogel con una solución de un compuesto de cromo.]

6). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según las reivindicaciones 1), 2) 5 ó 3), caracterizado porque dicho cromo se incorpora incluyendo un compuesto de cromo en dicho ácido para formar un hidrogel terciario.

7). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según una cualquiera de las reivindicaciones 2), 3) ó 5), caracterizado porque dicho hidrogel se obtiene añadiendo silicato de sodio al ácido sulfúrico que contiene sulfato de titanilo, dejando descansar el hidrogel así formado y lavándolo para eliminar los iones de sodio; incorporándose dicho cromo mediante impregnación de dicho 10 xerogel con una solución acuosa de CrO_3 ; y efectuándose esta operación de calcinación a una temperatura incluida en la gama de 371 á 1093°C . (700 á 2000°F) en presencia de oxígeno molecular.

8). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, caracterizado porque el catalizador obtenido de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones se pone en contacto con por lo menos una mono-olefina que tiene de 2 á 8 átomos de carbono por molécula a una temperatura incluida entre 66 á 110°C (150 á 230 25 $^\circ\text{F}$).

9). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según la reivindicación 8), caracterizado porque dicha olefina es etileno y un comonomero elegido en el grupo que consiste en propileno, 1-buteno y 1-hexeno. 30 [no.]

10). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN".

5 Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y tres hojas de dibujos que con la misma se acompañan.

MADRID, 26 de Julio de 1.976.

P.A.
Modesta Polo
R. P.

10

15

20

25

30

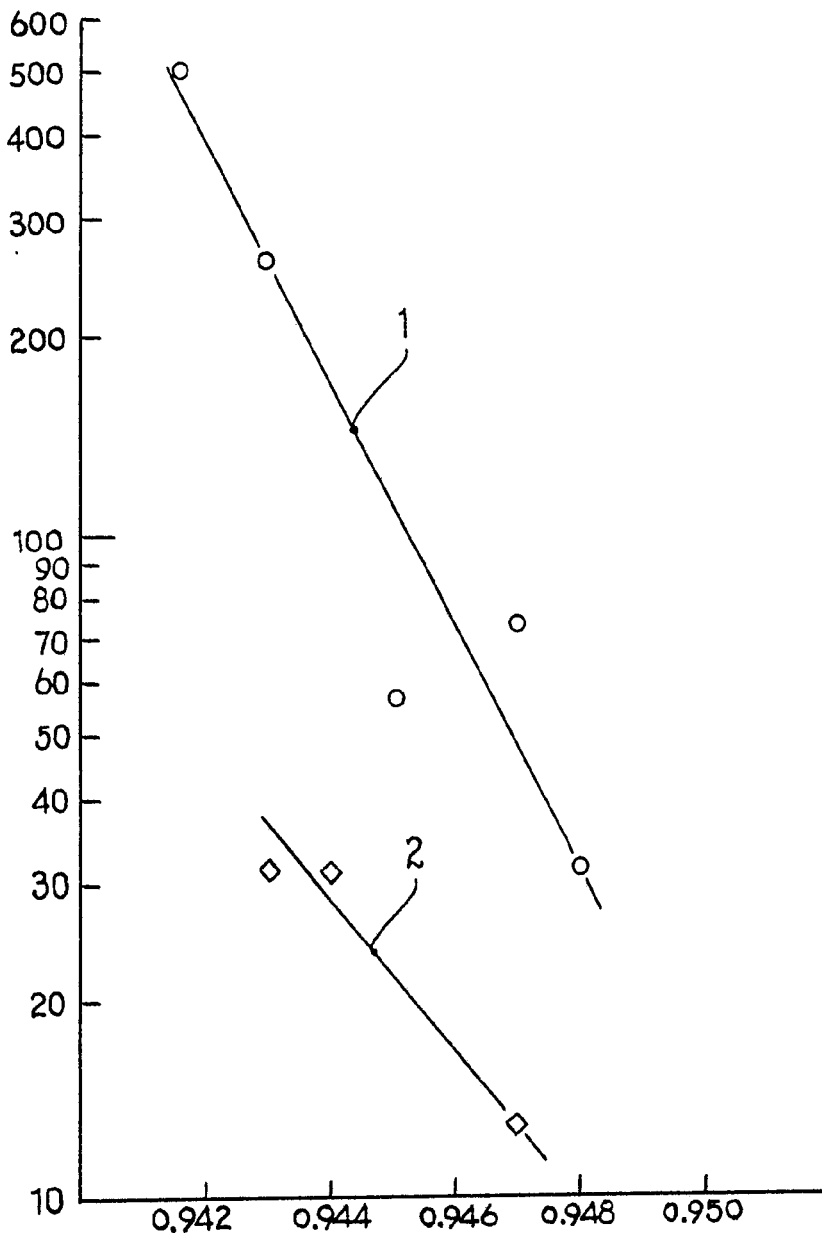


FIG.~1

MADRID, 26 JUN 1976

F. P.

ESCALA VARIABLE

Modesto P. P.
[Signature]

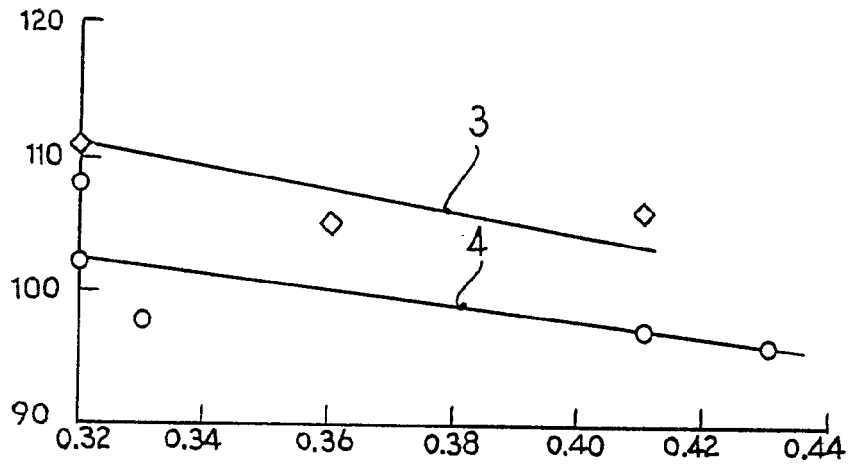


FIG.~2

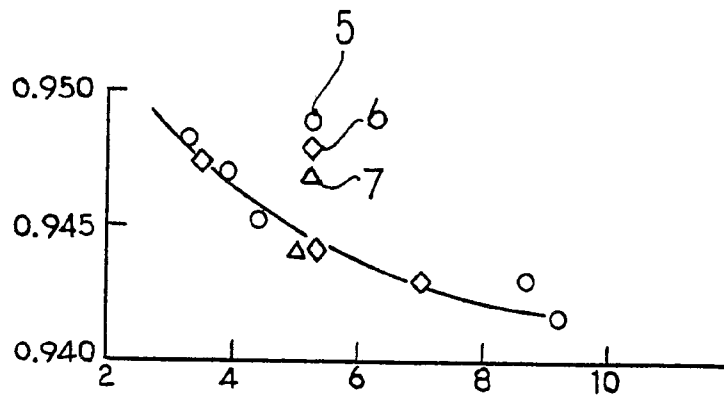


FIG.~3

MADRID, 26 JUL. 1976,
F.P.

Modesto P. P.

ESCALA VARIABLE

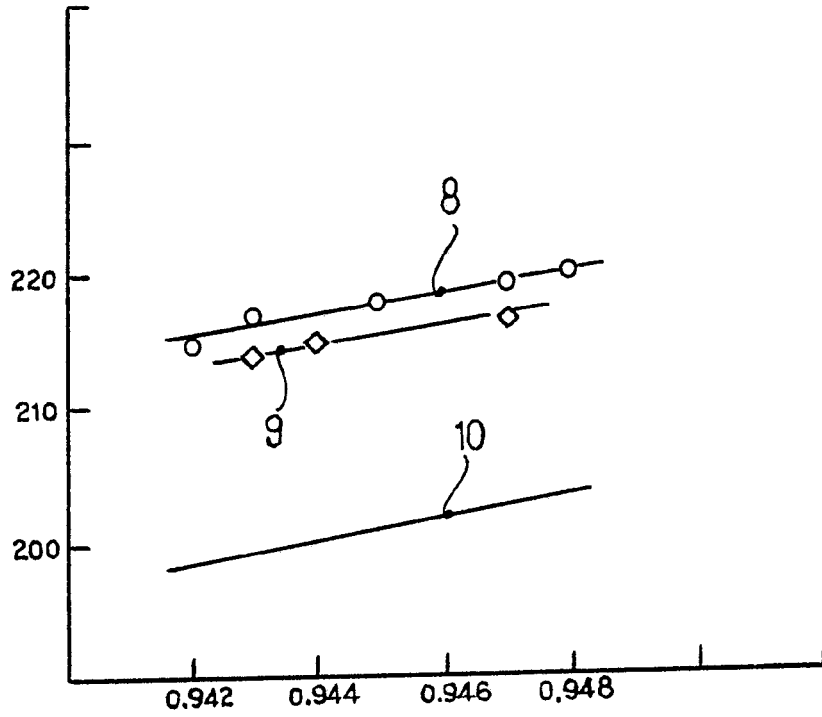


FIG.~4

MADRID, 26 JUL 1976

F. F.

ESSALA VARIABLE