



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción según el contenido de la memoria adjunta.

10 ES	11	NUMERO	10 AI
21		475689	
22		FECHA DE PRESENTACION	
		4 DICIEMBRE 1978	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
857.552	5 Diciembre 1.977	EE.UU. de Norteamerica
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<i>C07E</i>	
34 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UNA O MAS OLEFINAS".		
71 SOLICITANTE (S)		
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.		
72 INVENTOR (ES)		
Melvin Bruce Welch, Max Paul McDaniel.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

Los catalizadores de óxido de cromo sobre un soporte que contiene sílice pueden emplearse para preparar polímeros olefínicos en una solución hidrocarbonada para dar un producto de excelentes características desde muchos puntos de vista. Los catalizadores con soporte de óxido de cromo pueden emplearse también para preparar polímeros olefínicos en un sistema de suspensión donde se produce el polímero en forma de pequeñas partículas de material sólido suspendido en un diluyente. Este proceso, mencionado frecuentemente como proceso de formación de partículas, tiene la ventaja de ser menos complejo. Sin embargo, ciertas operaciones de control que se realizan fácilmente en el proceso en solución, son considerablemente más difíciles que el proceso de formación de partículas. Por ejemplo, en un proceso de solución, el control del peso molecular puede realizarse variando la temperatura, obteniéndose un peso molecular inferior (flujo de fusión más alto) a temperaturas más elevadas. Sin embargo, en el proceso de suspensión esta técnica está limitada en sí misma puesto que cualquier esfuerzo para aumentar el flujo de fusión en proporciones apreciables por aumento de la temperatura, haría que el polímero se disolviera, destruyendo así este proceso de suspensión o formación de partículas.

La presente invención tiene por objeto proveer un catalizador adecuado para su uso en sistemas de polimerización en suspensión; otro objetivo de la misma es proporcionar un método perfeccionado para producir un catalizador que contiene cromo; otro objetivo es el ofrecer un catalizador capaz de dar un polímero adecuado para moldeo por inyección y otras aplicaciones que precisan un elevado

Flujo de fusión y una distribución estricta del peso molecular; y es todavía otro objetivo de esta invención proveer un compuesto de sílice conteniendo bromo.

De acuerdo con esta invención, se trata un compuesto que contiene sílice a temperatura elevada con un ambiente elegido entre (1) monóxido de carbono, (2) un componente que contiene bromo o (3) un componente que contiene azufre y que contiene oxígeno.

Descripción de las incorporaciones preferidas:

El soporte que contiene sílice puede elegirse entre sílice de calidad catalítica, sílica-alúmina, sílica-boria, sílica-titania, sílica-zirconia y similares, y las mezclas de ellos, en los que la sílice constituye del 80 al 100 por ciento en peso del soporte. Tales soportes están ampliamente expuestos en la Patente Norteamericana 2.825.721 que se cita aquí como referencia. Preferiblemente, el soporte es un cogel, es decir, una sílice producida por coprecipitación de titanio y sílice, como se describe en la Patente Norteamericana 3.887.494, que también se menciona aquí como referencia. Por ejemplo, esta formación de cogel puede llevarse a cabo añadiendo un compuesto de titanio a un ácido mineral, introduciendo un silicato metal alcalino en dicho compuesto de titanio que contiene el ácido para formar un hidrogel, actuando el hidrogel durante un tiempo superior a 1 hora, lavando el hidrogel así estabilizado para producir un hidrogel sustancialmente libre de metal alcalino, formando una mezcla que incluye el hidrogel así lavado y un compuesto orgánico hidrosoluble, normalmente líquido, que contiene oxígeno, y separando dicho compuesto orgánico y agua de la citada mezcla para formar un xerogel. El tita-

nio está presente en estos cogeles en una cantidad que oscila entre 0,1 y 10, preferiblemente 0,5 a 5 en peso por cien de titanio, basado en el peso del cogel desecado (xerogel).

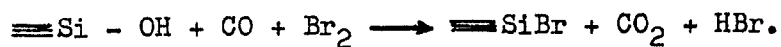
5 Los agentes tratantes son (1) monóxido de carbono, (2) bromo o ambientes que contienen bromo y (3) un compuesto de azufre que contiene oxígeno, preferiblemente conteniendo un compuesto orgánico de azufre.

10 En la primera descripción, empleando monóxido de carbono, el ambiente puede ser monóxido de carbono puro o monóxido de carbono en mezcla con un gas inerte, como el nitrógeno, argón, o helio. En tales mezclas, el contenido en monóxido de carbono generalmente oscila entre 1 a 90 moles por ciento.

15 En la segunda descripción, en la que se emplea un material que contiene bromo, puede emplearse el mismo vapor de bromo, bien solo o bien en combinación con aire o CO, preferiblemente CO. Otros materiales con bromo, que resultan adecuados, son HBr y los bromuros orgánicos, como CH_3Br
20 que puede emplearse solo o con vapor de bromo. Generalmente el bromo o el compuesto que contiene bromo constituye de 0,01 a 10 moles por ciento de la mezcla y, mas preferiblemente de 0,1 a 5 moles por ciento aproximadamente. Durante el proceso de contacto se emplea bromo suficiente, en forma
25 de bromo o de compuesto que contiene bromo, como el HBr, regulando su concentración o duración del tiempo de contacto de modo que se utilice una relación en peso del soporte al bromo que oscila de 100:1 a 0,5:1.

30 Esta segunda incorporación produce una nueva composición de materia definible sin recurrir al método de ma-

nufactura. Cuando el material que contiene sílice se calienta a temperatura elevada en CO como se define aquí y entra en contacto con Br₂, el Br₂ es visiblemente absorbido en la sílice. No se desprende a 1600°F (871°C) en CO o N₂. Se supone que la reacción tiene lugar con grupos silanol de su superficie, de la manera siguiente:



La composición puede contener de 0,01 a 20, preferiblemente 3 a 10 peso por ciento de Br, basado en el peso de la sílice. Esta composición puede emplearse como sustancia de refuerzo para el caucho y los plásticos, o como soporte cromatográfico o el bromuro superficial puede eliminarse por quemadura y la composición resulta un soporte excelente para que el cromo produzca un catalizador de polimerización de olefinas.

En la tercera incorporación, donde un material que contiene azufre es utilizado, se prefiere que estén presentes azufre, oxígeno y carbono. Según esto, pueden emplearse mezclas de un compuesto que contiene azufre, tal como el bisulfuro de carbono, y un compuesto que contiene oxígeno, tal como un ácido carboxílico o un alcohol. Es muy preferible el carbonil sulfuro, ya que contiene ambos, oxígeno y azufre, y además carbono. Entre otros compuestos que contienen azufre, que pueden servir de ejemplo, figuran el monosulfuro de carbono, el subsulfuro de carbono, el metanotiol, el 2-metil-1-propanotiol, el eicosanotiol, el bencenotiol, el para-bencenotiol, el tiofeno, el tiofeno-2-tiol, el 1,2,3-propanotritiol, el dimetilsulfuro, el dietilsulfuro, el difenilsulfuro, el bencilfenilsulfuro, el dimetilsulfuro, el di-4-tolildisulfuro, el 2,2'-dinaftil disulfuro, el trie

5 - -
[tiltrisulfuro y similares. En general se ha encontrado ade-
cuada para este objeto una relación en peso de catalizador
en soporte a compuesto orgánico de azufre que oscila entre
aproximadamente 100:1 y 0,1:1, más preferiblemente entre
20:1 y 2:1.]

10 Los alcoholes adecuados para su uso junto con
los materiales que contienen azufre incluyen los alcoholes
saturados e insaturados alifáticos y aromáticos con puntos
de fusión de 300°C o inferiores, como cuestión de convenien-
cia. Los alcoholes especialmente preferidos desde un punto
de vista económicos y de fácil disponibilidad son el metanol
y el isopropanol.

15 Entre los ácidos carboxílicos adecuados para esta
finalidad se encuentran los compuestos saturados e insatura-
dos que son normalmente líquidos, como cuestión de conve-
niencia. Actualmente se prefiere un ácido graso, especial-
mente el ácido acético, debido a su fácil disponibilidad y
su bajo coste.

20 El alcohol o el ácido si se utiliza, puede emplear
se en una cantidad tal que proporcione una relación molar
del material que contiene azufre al alcohol o el ácido que
esté dentro de los límites de 0,1:1 a 10:1.

25 Estos tratamientos se realizan a temperaturas en-
tre 500-1000°C, preferiblemente 750-925°C. El tiempo para
este tratamiento es al menos de 5 minutos, preferiblemente
20 minutos a 10 horas, más preferiblemente 2 a 8 horas.
Desde luego, en general se emplean tiempos más breves a
las temperaturas más elevadas y tiempos más largos con tem-
peraturas inferiores. Se prefieren especialmente 2-8 horas
30 [para temperaturas reducidas, dentro de los límites de 750-

925°C, por ejemplo.

Después del tratamiento, si el agente es un material que contiene bromo, se forma un compuesto bromuro de superficie y es esencial que el material reciba un tratamiento en el aire o en otro ambiente que contenga oxígeno para eliminar por quemado el bromuro de superficie si ha de ser impregnado con cromo para constituir un catalizador. Con el tratamiento por CO o azufre, este tratamiento de oxidación es preferible, pero no es esencial, ya que no se forma un compuesto de superficie similar. Este tratamiento de oxidación se realiza por calentamiento simple del soporte tratado con bromo en un ambiente que contenga oxígeno seco, por ejemplo aire a temperatura entre 300-1000°C, preferiblemente a 525-925°C, durante un tiempo que oscila entre 10 minutos a 10 horas, más preferiblemente de 1 a 5 horas. El gas bromo es liberado del catalizador durante este proceso y es sustituido por grupos óxido, dando un soporte catalizador mejor.

Después del tratamiento reductor y la oxidación subsiguiente, si se utiliza, el soporte es enfriado, añadiendo el cromo sin introducción de agua. Los compuestos de cromo adecuados se eligen entre los compuestos diarene de cromo, tal como se describe en la patente norteamericana 3.976.632, que se cita aquí como referencia; entre los ésteres alquil o aril del ácido crómico y acetyl acetato de cromo, como se describe en la patente norteamericana 3.349.067, que se cita también aquí como referencia. Los compuestos bis-(ciclo pentadienil)cromo (II) tal como se describen en la patente norteamericana 3.709.853, citada aquí como referencia y los silis cromatos, tal como se

describen en la patente norteamericana 3.704.287, cuya descripción se incorpora aquí como referencia. En general, se emplea una solución o una mezcla del compuesto de cromo en un líquido orgánico seco, inerte para el compuesto y el soporte se utiliza para establecer contacto con el soporte tratado. Entre los ejemplos de líquidos orgánicos adecuados se incluyen las parafinas, como el n-heptano, las cicloparafinas, como el ciclohexano, y los hidrocarburos aromáticos, como el benceno. Tras el contacto, el compuesto se seca. Se emplea cromo suficiente para dar 0,001 a 10, preferiblemente 0,1 a 5, más preferiblemente 0,5 a 1 en peso por ciento, basado en el peso de la base que contiene la sílice.

La composición, una vez incorporado el compuesto de cromo, se activa de una forma convencional en la técnica para el tipo concreto de compuesto de cromo empleado. La composición se activa preferiblemente por contacto con un ambiente que contenga oxígeno, tal como el aire a temperaturas que varían desde 15 a 870°C aproximadamente, preferiblemente 315-760°C, más preferiblemente 300-400°C para los soportes tratados con azufre, 300-500°C para los soportes tratados con bromo y 400-600°C para los soportes tratados con CO. Como se ha observado, el ambiente preferido es el aire. Sin embargo, una atmósfera que contenga oxígeno, con el 2-100% de oxígeno y el 0-98% de un gas inerte, como el nitrógeno, puede emplearse. En algunos casos, es deseable utilizar una cantidad controlada menor de oxígeno empleando una mezcla de nitrógeno y aire. También es posible, aunque mucho menos preferido, activar los compuestos de organocromo unidos a π , especialmente los compuestos dicitlopenta-

- dienil cromo (II) en una atmósfera inerte, tal como el ní-
trógeno, durante los mismos tiempos y a las mismas tempera-
turas utilizados con el oxígeno. Tras la activación, los
catalizadores se enfrían, si es necesario, y se conservan
5 en una atmósfera seca e inerte hasta que estén listos para
su uso. El NO_2 , N_2O y los compuestos halógenos que contie-
nen oxígeno pueden emplearse también como agentes oxidan-
tes- El I_2O_5 y el Cl_2O son compuestos halógenos que contie-
nen oxígeno, adecuados.

10 El tiempo de activación será, generalmente, 5 mi-
nutos como mínimo, preferiblemente 10 minutos a 10 horas y
más preferiblemente 30 minutos a 3 horas. La concentración
del compuesto de cromo es tal que el catalizador activado
final contiene de 0,001 a 10, preferiblemente 0,1 a 5, más
15 preferiblemente aproximadamente 1 en peso por ciento de cro-
mo, basado en el peso del compuesto de cromo y soporte.

Los catalizadores de esta invención pueden emplear-
se para polimerizar al menos una mono-1-olefina que contiene
de 2 a 8 átomos de carbono por molécula. La invención es de
20 especial aplicación para producir homopolímeros y copolíme-
ros etilénicos a partir de mezclas de etileno y 1 o más co-
monómeros elegidos entre 1-olefinas o dienos que contienen
3 a 8 átomos de carbono por molécula. Entre los monómeros
que sirven de ejemplos se incluyen las 1-olefinas alifáti-
cas, como el propileno, 1-buteno, y 1-hexeno y diolefinas
25 conjugadas o no conjugadas, como 1,3-butadieno, isopreno,
piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, y
1,7-hexadieno, y sus mezclas. Los copolímeros del etileno
constituyen, preferiblemente, aproximadamente 90, preferí-
30 blemente 95 a 99 moles por ciento de unidades de etileno

polimerizadas. Los monómeros más preferidos son por lo menos uno de etileno, propileno, 1-buteno y 1-hexeno.

Los polímeros pueden prepararse de los catalizadores activados de esta invención por polimerización en suspensión, polimerización en mezcla y polimerización en fase gaseosa empleando equipo y procesos de contacto convencionales. Sin embargo, los catalizadores de esta invención son especialmente adecuados en las polimerizaciones en masa para la producción de polímeros de elevado índice de fusión (MI), es decir, polímeros que tienen valores MI en límites 1 a 15 y superiores a temperatura de polimerización de 102°C en ausencia de modificadores del peso molecular, tales como el hidrógeno y con una distribución del peso molecular lo suficientemente estrecha como para ser de interés comercial para aplicaciones tales como el moldeado por inyección. Por ejemplo, por contacto con el catalizador de esta invención pueden obtenerse homopolímeros de etileno con un índice de fusión dentro de los límites de 1 a 15, mientras que, de otro modo, un catalizador idéntico con una base preparada convencionalmente produjo polímeros MI fraccionarios, es decir, polímeros de MI inferior a 1 a temperatura de reacción de 102°C. A temperaturas de reacción superiores se logran valores MI superiores y relaciones HLMI inferiores. Así pues, para que la comparación entre una prueba de control y una prueba según la invención sea válida, tienen que tener ambas la misma temperatura de polimerización. Con una temperatura de reacción de 110°C pueden producirse polímeros de 15 a 35 MI y superiores, en comparación con los polímeros de 5 a 6 MI como máximo sin el tratamiento del soporte que se

establece en esta invención. Los polímeros con alta MI preparados a temperatura de reacción de 110°C tienen valores HLMI (MI de carga elevada/MI normal) que van desde 33 a 38, con relaciones M_w/M_n de 4, aproximadamente. M_w es el peso molecular promedio en peso y M_n es el peso molecular promedio en números; estos valores pueden determinarse mediante GPC. Tales resinas pueden moldearse por inyección en aparatos convencionales para producir artículos duros de poco alabeo.

Como puede verse, para hacer una comparación correcta, ésta tiene que hacerse entre una prueba de control y una prueba según la invención, realizadas a la misma temperatura de polimerización. Con temperaturas más altas se obtiene un flujo de fusión más alto y una mejor distribución del peso molecular como se evidencia por las relaciones HLMI/MI inferiores. Sin embargo, como se observa más arriba, hay un límite práctico de temperatura máxima que puede utilizarse en un proceso de forma de partículas. Las pruebas mencionadas se hicieron a temperatura relativamente baja simplemente por la mayor facilidad de medir los valores del índice de fusión a niveles inferiores. En realidad la polimerización se lleva a cabo en sistemas convencionales a la más alta temperatura posible sin que se disuelva el polímero, de modo que se logre el índice de fusión más alto posible. Sin embargo, con esta invención, la polimerización a esta temperatura produjo un polímero de tan elevado índice de fusión que resultaba difícil de medir, por lo que generalmente se emplearon temperaturas de polimerización inferiores.

Las polimerizaciones en forma de partículas se

realizan en un diluyente inerte, como la parafina, un hidrocarburo aromático o cicloparafina a temperatura tal que el polímero resultante sea insoluble. Predominantemente para el polímero etilénico, el proceso de formación de partículas se lleva a cabo a temperaturas de 66-110°C.

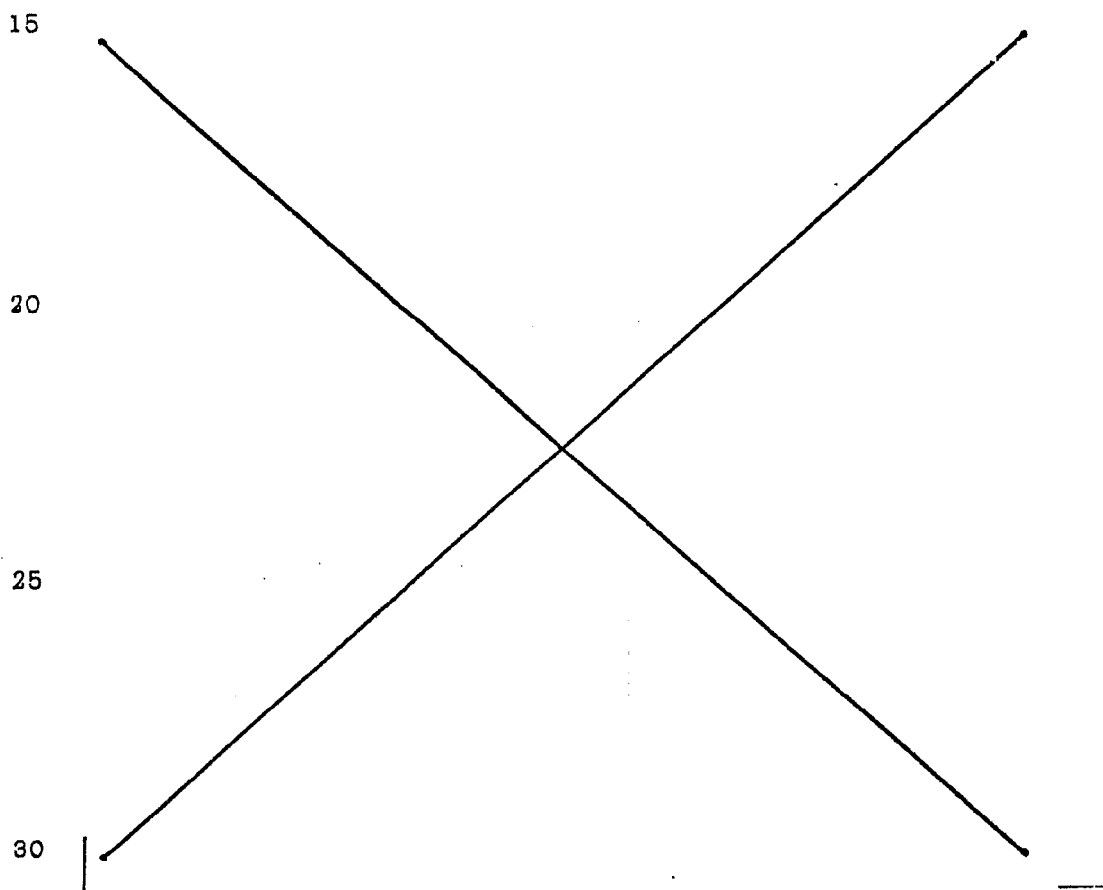
El catalizador de esta invención puede emplearse con cocatalizadores convencionales si se desea. También puede emplearse el hidrógeno para aumentar más el MI, si se desea.

Ejemplo I (Incorporación 1)

Muestras de un cogel sílice-titania desecado, preparado como se indica en la citada patente norteamericana 3.887.494, se calentaron en un activador de lecho de cuarzo fluidizado en una atmósfera pura, o de monóxido de carbono seco o de aire seco durante 4 horas a 1600°F (870°C). La velocidad de flujo del gas fué de 42 litros por hora en todos los casos. Después de este tratamiento, porciones separadas del soporte tratado con CO y del soporte tratado con aire se impregnaron con un peso por ciento de solución de dicumene cromo n-hexano suficiente para obtener compuestos conteniendo cada uno 0,1 o 1 peso por ciento del compuesto de cromo calculado en cromo, sobre la base del peso en seco del soporte más el compuesto de cromo. Se prepararon también varias muestras de catalizador por impregnación del soporte tratado con CO como se ha descrito más arriba, con 1 peso por ciento de solución de t-butil cromato de n-hexano, suficiente para proporcionar 0,5 peso por ciento de cromo sobre una base de sequedad. Cada compuesto se secó para eliminar el solvente y se cargó al activador, a menos que se indicara otra cosa, bajo temperaturas especificadas, du-

- [rante 2 horas, para la activación. Muestras de cada cata-
lizador recuperado se emplearon en la polimerización en
forma de partículas del etileno a 215°F (102°C).]

Las condiciones de tratamiento empleadas y los
5 valores del índice de fusión del polímero (MI) se indican
en la Tabla I. Se incluye también una columna para la re-
lación del índice de fusión de carga elevada/índice de
fusión (HMI/MI) determinado para cada polímero. Las rela-
ciones se refieren a la distribución del peso molecular
10 del polímero: cuanto menor es la cifra, más estrecha es la
distribución del peso molecular. Cada valor de MI se ha
ajustado para un valor de productividad de 5000 g. polí-
mero/g. catalizador para dar una auténtica base de compa-
ración de resultados.



80 20 50 100 150 200

Efecto del pretratamiento del soporte según la incorporación 1, sobre el índice de fusión del polímero

Prueba (1) Nº	Pretrat. Soporte Ambiente	% Peso Cromo En catalizador	2 horas Activación en aire		Polímero
			9F	9C	
1 (2)	aire	0,5	80	27	0,74 42
2	aire	0,5	600	316	0,74 61
2a	CO	0,5	600	316	1,5 54
3	aire	0,5	800	427	0,88 58
3a	CO	0,5	800	427	2,2 58
4a	CO	0,5	900	482	2,9 50
5	aire	0,5	1000	538	1,2 51
5a	CO	0,5	1000	538	2,8 55
6	aire	0,5	1200	649	0,87 61
6a	CO	0,5	1200	649	3,1 55
7a	CO	0,5	1300	704	1,8 52
8	aire	0,5	1400	760	0,55 67
8a	CO	0,5	1400	760	1,2 57
9	aire	0,5	1600	871	0,56 78
9a	CO	0,5	1600	871	0,89 61
10a (3)	CO	0,5	800	427	2,1 54
11a (3)	CO	0,5	1000	538	2,7 (4) 49
12 (3)	aire	1	600	316	1,3 (4) 84
12a	CO	1	600	316	4,6 67

Notas: (1) Todas las pruebas con el subíndice a son pruebas de la invención.

(2) El catalizador se trató con 0,5 moles de oxígeno por mol de cromo a 80°F para su activación.

5 (3) El compuesto de cromo utilizado en las pruebas 10a, 11a y 12a fué el t-butil cromato. Todos los demás catalizadores se prepararon con dicumene cromo.

(4) La temperatura de reacción empleada fué 212°F. En todas las demás pruebas se emplearon 215°F.

10 Los ensayos de la Tabla I se han agrupado para mostrar cómo afectan las condiciones de pretratamiento del soporte empleadas al índice de fusión del polietileno producido con catalizadores preparados a partir de los soportes tratados y activados bajo las mismas condiciones. Así
15 pues, la prueba de control (2) debe compararse con la prueba según la invención 2a, la prueba de control 3 con la prueba según la invención 3a y así sucesivamente. Al comparar estas pruebas, puede verse que el pretratamiento del soporte en monóxido de carbono tiene un efecto beneficioso sobre
20 la capacidad del índice de fusión del catalizador preparado a partir de dicho soporte. Así pues, la capacidad del índice de fusión ha aumentado de aproximadamente 1,6 veces en las pruebas 9 frente a 9a, hasta aproximadamente 3,6 veces en las pruebas 6 frente a 6a, en las que parecen haberse
25 logrado condiciones próximas a las óptimas. La comparación de la prueba 3a con la 10a y de la 5a con la 11a muestra que los catalizadores preparados con dicumene cromo y t-butil cromato son sustancialmente equivalentes en sus efectos, sobre la base de los valores del índice de fusión de
30 los polímeros preparados con ambos catalizadores. Sin embar

go, los valores HMI/MI de los polímeros son ligeramente más altos con catalizadores preparados con dicumene cromo que con los realizados con t-butil cromato. Esto indica que con los catalizadores preparados con compuestos diarene cromo pueden prepararse polímeros de distribución del peso molecular algo más amplia que los hechos con ésteres del ácido crómico.

El efecto del aumento de la cantidad de cromo de 0,5 peso por ciento a 1 peso por ciento en catalizadores por lo demás de preparación idéntica se ilustra en las pruebas 2a y 12a, respectivamente. Así pues, en este caso, la duplicación de la concentración de cromo dió lugar a un aumento aproximadamente del triple en el índice de fusión del polímero.

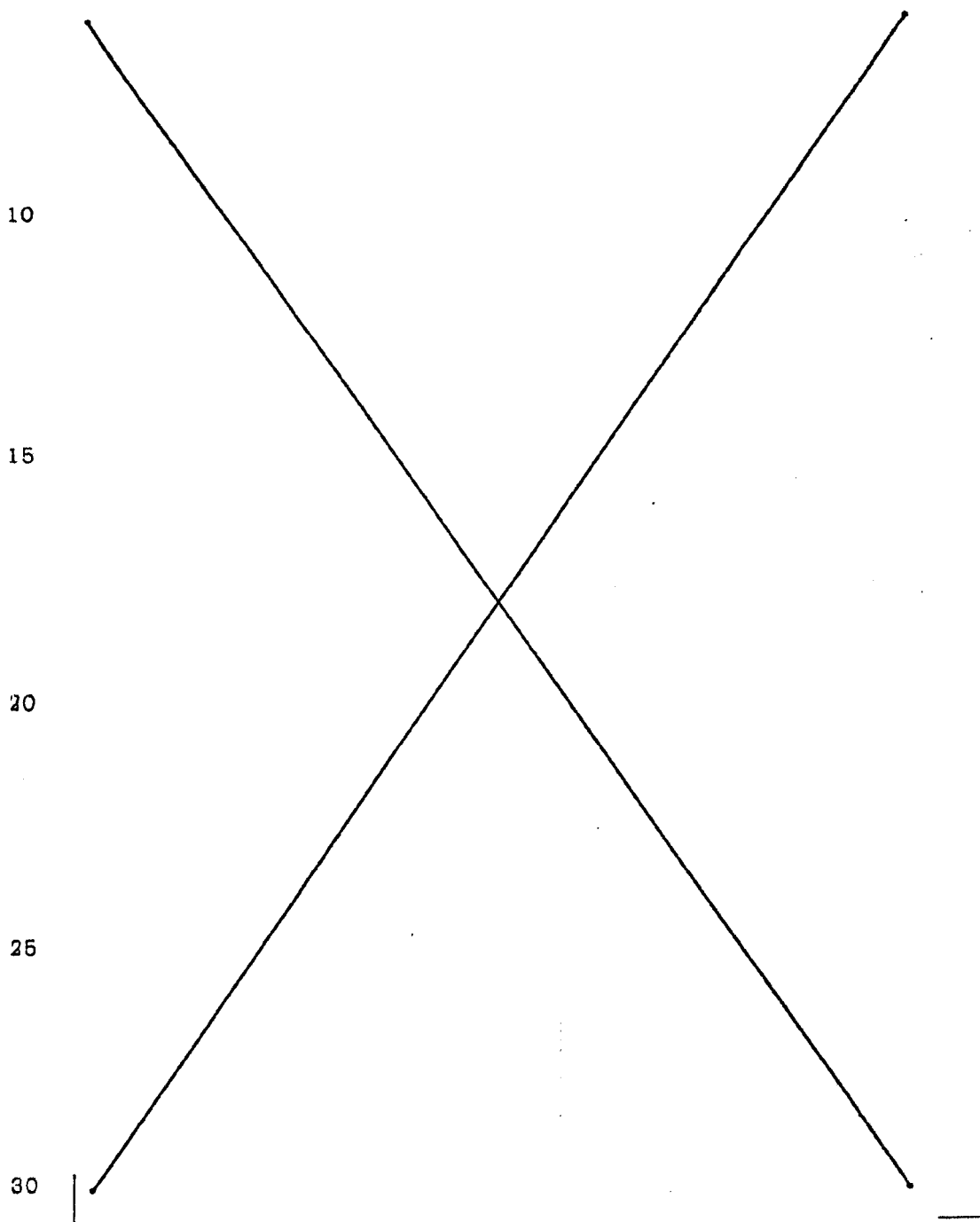
Ejemplo 2 (Incorporación 2)

Se preparó otra serie de catalizadores partiendo de muestras del soporte cogel del Ejemplo 1 que fueron pretratadas por separado en diversos ambientes en el activador de lecho fluidizado empleado anteriormente. Después del pretratamiento, todos los soportes se enfriaron, se recubrieron y se impregnaron con una solución al 1% de dicumene cromo en n-hexano, suficiente para proporcionar 0,5 peso por ciento de cromo sobre la base del peso seco del compuesto. Una vez secada, cada muestra se calentó de nuevo en el activador durante 2 horas a 600°F en aire seco, se enfrió, se recubrió y se conservó en atmósfera inerte, seca, hasta el momento de usarse. Como en el Ejemplo 1, el índice de flujo del gas en el activador empleado fué de 42 litros por hora en todos los ensayos.

El etileno se polimerizó en condiciones de forma-

- [ción de partículas utilizando una temperatura de reactor
de 215°F (102°C).]

Las condiciones de pretratamiento utilizadas y
los resultados MI y HLMI/MI del polímero se exponen en la
5 Tabla II.

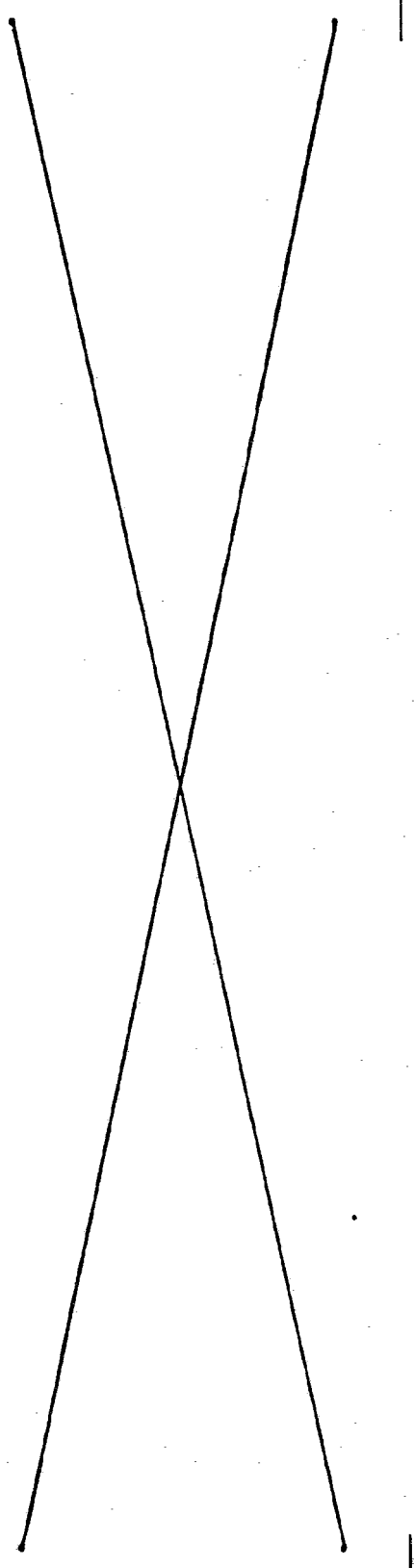


80 25 20 15 10 5 1

T A B L A II

Efecto del pretratamiento del soporte halogenado según la incorporación 2

Prueba No	Pretratamiento Soporte		Polímero		Observaciones
	Ambiente 1	9C	Ambiente 2	9C	
1 (1)	aire	871	-	-	Control
2 (2)	CO	871	-	-	(Incorporación 1)
3 (3)	CO + Br ₂	649	N ₂ · aire	871	(Incorporación 2)
4 (4)	CO + Br ₂	871	aire	871	(Incorporación 2)
5	aire + Br ₂	871	-	-	(Incorporación 2)
6 (5)	aire + CCl ₄	871	-	-	Cataliz. muerto
7	CO + Br ₂	871	-	-	casi muerto



Notas: Todos los soportes se calentaron hasta 871°C en aire seco antes de tratar con los otros ambientes. El aire se purificó con nitrógeno antes de dejar entrar CO al activador en las pruebas 2-4.

(1) El soporte se calentó durante 4 horas en aire a 871°C.

(2) El soporte se calentó durante 4 horas en CO a 871°C.

(3) Tras contacto con la mezcla bromo-CO a 649°C, la temperatura se elevó a 871°C. Entonces se sustituyó el nitrógeno por seco y se calentó el soporte en aire durante 2 horas a 871°C.

(4) Tras el contacto con la mezcla de bromo-CO a 871°C, el soporte se calentó en CO puro durante 1 hora a 871°C, se eliminó el CO con N₂ y luego se calentó el soporte en aire a 871°C durante 2 horas.

(5) La relación peso del soporte a CCl₄ fué aproximadamente 14:1. Puesto que, en las condiciones empleadas, el CCl₄ se descompone en Cl₂ + C, la relación calculada peso del soporte a Cl₂ era aproximadamente 15:1 en esta prueba.

El estudio de los resultados en la Tabla II, muestra, en las pruebas 2, 3 y 4 que el pretratamiento del soporte en una mezcla de CO y bromo, el cual se trata luego con aire y se transforma finalmente en catalizador, mejora la capacidad del índice de fusión del catalizador más que el pretratamiento con CO sólo. Además, las pruebas 2 y 5 demuestran que el pretratamiento del soporte en una mezcla de aire y bromo es aproximadamente equivalente al pretratamiento en CO, según la capacidad del índice de fusión de los catalizadores preparados a partir de los soportes así tratados.

El análisis ha demostrado que se forma una capa

de bromo cuando se trata el soporte en bromo a elevada temperatura. Este complejo de bromo es perjudicial, por sí mismo, al proceso de polimerización, como en la prueba 7. Sin embargo, cuando se elimina la capa de bromo mediante un tratamiento con aire a alta temperatura (pruebas 3-4-5) puede verse como el Br_2 gas se desprende del catalizador y el resultado final es un soporte catalizador de la polimerización considerablemente mejorado.

Ejemplo 3 (Incorporación 2)

10 Un cogel similar al empleado en los Ejemplos 1 y 2, que contenía 2 peso por ciento de titanio, se calentó en nitrógeno a 871°C . A continuación se trató con HBr durante 1/2 hora a 871°C y luego en aire a 871°C durante 1/2 hora y después en nitrógeno a 871°C durante 3,1/2 horas, y
15 de nuevo en aire durante 1 hora a 871°C , enfriándolo a la temperatura ambiente. Entonces se impregnó con cromo como en los ejemplos anteriores y se oxidó en aire durante 2 horas a 648°C . Las pruebas de polimerización se realizaron como anteriormente a 107°C . El polímero de etileno resultante tenía un índice de fusión de 15, una relación HLMI/MI de 34 y una productividad de 5590 g. de polímero/g de catalizador. El tiempo de inducción fué de 15 minutos y el tiempo de prueba 31 minutos. En una prueba de control, se
20 trató el mismo tipo de cogel sin el tratamiento por HBr, con acetato de cromo para dar 1 por ciento de cromo y se activó en aire a 871°C durante 5 horas. En la polimerización del etileno bajo las mismas condiciones anteriores, el polímero resultante tenía un índice de fusión de 2,8 y una relación HLMI/MI de 50, con una productividad de
25 5620 g. de polímero/g de catalizador y un tiempo de induc-

ción de 25 minutos con un tiempo de prueba de 75 minutos.

Esto demuestra mejor que un aumento al quintuplo del índice de fusión y un drástico descenso de la relación HLMI/MI empleando el tratamiento del soporte establecido aquí. Tanto en la prueba de la invención como en la prueba de control, la activación del catalizador y las condiciones de polimerización subsiguientes fueron idénticas y convencionales, pudiendo atribuirse toda la mejoría al pretratamiento de la base antes de la incorporación del cromo.

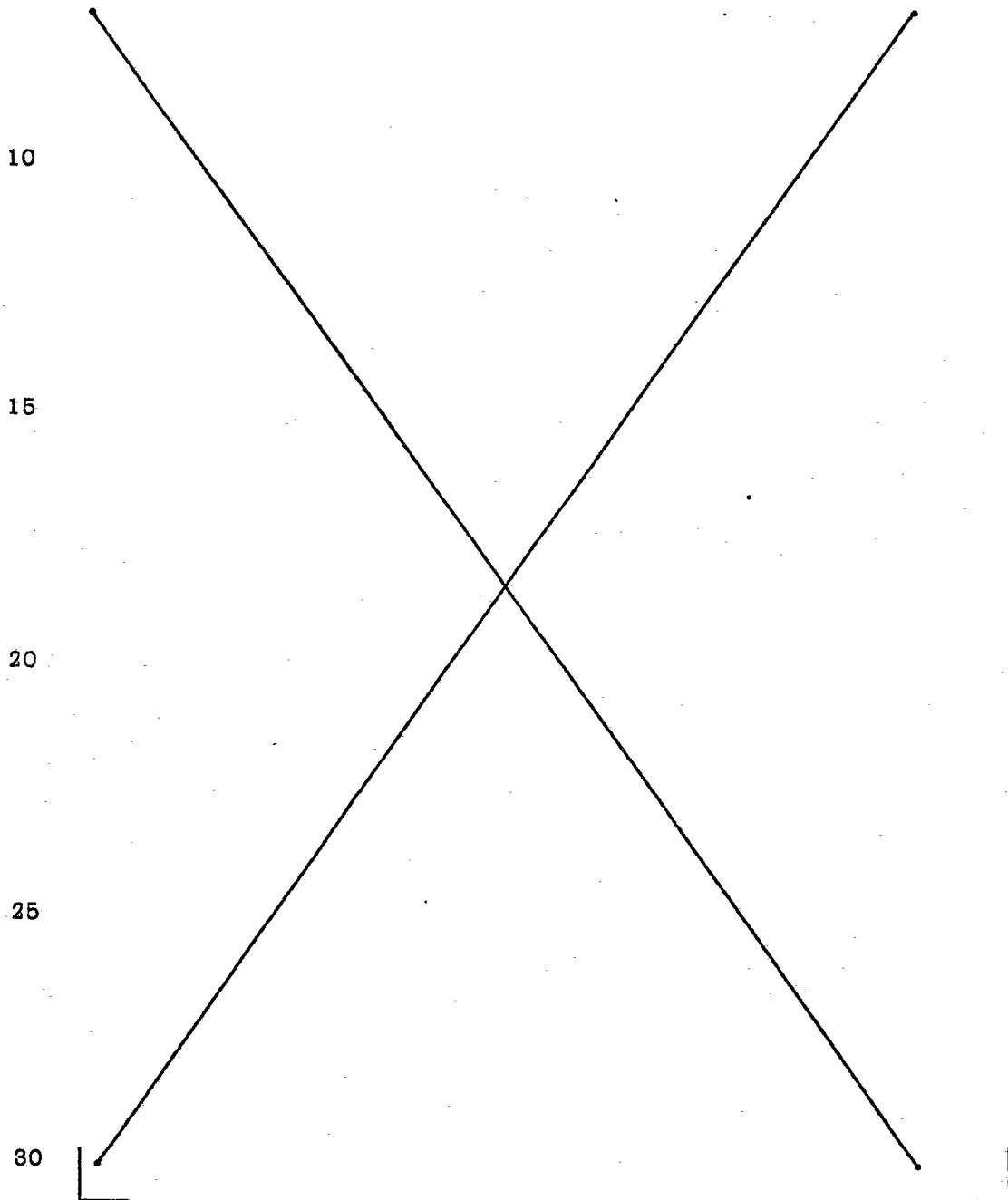
Ejemplo 4 (Incorporación 2)

Una muestra de 10,6 gramos de cogel sílice-titanio, que contenía aproximadamente 2 peso por ciento de titanio y nada de cromo, se calentó en aire a 871°C, se mantuvo en monóxido de carbono a 871°C durante 2 horas y a continuación se inyectó 1/2 cc. de bromo. El catalizador se reoxidó en aire a 316°C durante 1 hora. Se vió que el catalizador contenía 3,3 peso por ciento de bromo, basado en el peso del cogel. En otro ejemplo, se vió que el catalizador contenía 8,3 peso por ciento de bromo, sobre la base del peso del cogel. Cuando estos catalizadores se trataron con aire a 871°C, pudo verse cómo el Br₂ abandonaba la sílice y un análisis mostró que el catalizador no contenía bromo. Cuando se inyectó Br₂ en una atmósfera de aire en presencia del soporte, no se encontró bromo en el catalizador. El bromo no se desprende a 871°C en monóxido de carbono o nitrógeno.

Ejemplo 5 (Incorporación 3)

Un cogel de sílice-titanio, que contenía aproximadamente 2 por ciento de titanio, se trató con sulfuro de

- carbonilo. En algunos casos, el soporte se reoxidó después, no haciéndolo en otros. Más tarde, el soporte se impregnó con una solución de hexano seco de dicromeno cromo para dar, aproximadamente, 0,5 peso por ciento de cromo, basado en el peso del cogel. Los resultados se exponen a continuación en la Tabla III.



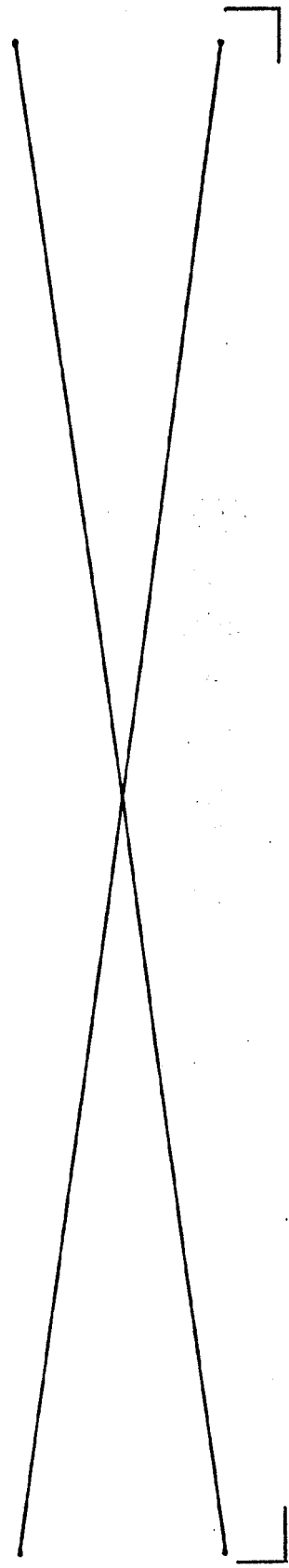
30 25 20 15 10 5 1

T A B L A III

Tratamiento del soporte cogel con azufre

Prueba No	Pretratamiento Soporte	Reoxidación Soporte	Reoxidación Final	Color	Temp. Prueba	MI	HIMI MI	Tiempo Prueba	Prod.
1	15% COS/870°C/1 hr.	Nada	315°C/1 hr.	Capa Naranja	102°C	55	42,3	34	5700
2	15% COS/870°C/1 hr.	Nada	480°C/1 hr.	Naranja	107°C	65	37,5	33	5060
3	15% COS/870°C/1 hr.	540°C/1 hr.	315°C/1 hr.	Capa Naranja	102°C	87	-	30	4460
4	15% COS/870°C/1 hr.	540°C/1 hr.	480°C/1 hr.	Naranja	102°C	27	46,1	27	6350
5	15% COS/870°C/1 hr.	540°C/1 hr.	650°C/1 hr.	Naranja	102°C	9,7	50,7	34	5160
6	15% COS/870°C/1 hr.	870°C/1 hr.	315°C/1 hr.	Capa Naranja	102°C	84	-	41	5160
7	15% COS/870°C/1 hr.	870°C/1 hr.	480°C/1 hr.	Naranja	102°C	19,2	50,0	32	5120
8	15% COS/870°C/1 hr.	870°C/1 hr.	650°C/1 hr.	Naranja	102°C	12,5	39,7	33	4590

475689 - 22 -



Como prueba de control, se calcinó el cogel base sin cromo en aire a 870°C durante 4 horas, y se impregnó con 0,5 peso por ciento de cromo en forma de dicumene cromo en hexano. A continuación se reoxidaron los catalizadores como se indica más abajo en la Tabla IV durante 2 horas en aire. Los resultados se muestran a continuación:

T A B L A IV

Promoción anhidra de la base cogel activada en el aire

10 Prueba No	Temperatura Reoxidación	Color	MI	$\frac{HMI}{MI}$	Tiempo Prueba	Prod.
1	25°C	amarillo verde	sin result.			
2	25°C (A)	verde	0,74	42	146	5500
3	160°C	oliva	sin result.			
4	315°C	naranja	0,74	61	53	4810
5	315°C (B)	naranja	1,3	46	70	5210
15 6	425°C	naranja	0,88	58	45	5030
7	540°C	naranja	1,2	51	40	5470
8	650°C	naranja	0,87	61	42	4370
9	760°C	naranja	0,55	67	33	4970
10	870°C	naranja	0,56	78	40	5430

20 La polimerización se hizo a 102°C y 550 psig. etileno. Todos los valores MI han sido corregidos a 5000 g/g de productividad.

(A) 0,5 moles O_2 /mol Cr inyectados en una corriente de N_2

25 (B) Prueba a 105°C.

30 Como puede verse, se obtienen valores de índice de fusión muy mejorados empleando la invención tal como se establece en los datos de la Tabla III. Desde luego, la mejora para la incorporación 3 no sólo es mayor que en las pruebas de control de la Tabla IV, sino que es también su-

perior a los resultados tal como se muestran en las incorporaciones 1 y 2. Como puede verse, se obtienen valores del índice de fusión que oscilan entre 0,5 y 1,2 con el control comparado con valores que van de 1,2 a 11,1/2 para las incorporaciones 1 y 2; sin embargo, con la incorporación 3 se obtienen valores que llegan hasta 87.

En la incorporación 3, la temperatura preferida de reoxidación es inferior a la temperatura preferida en las incorporaciones 1 y 2.

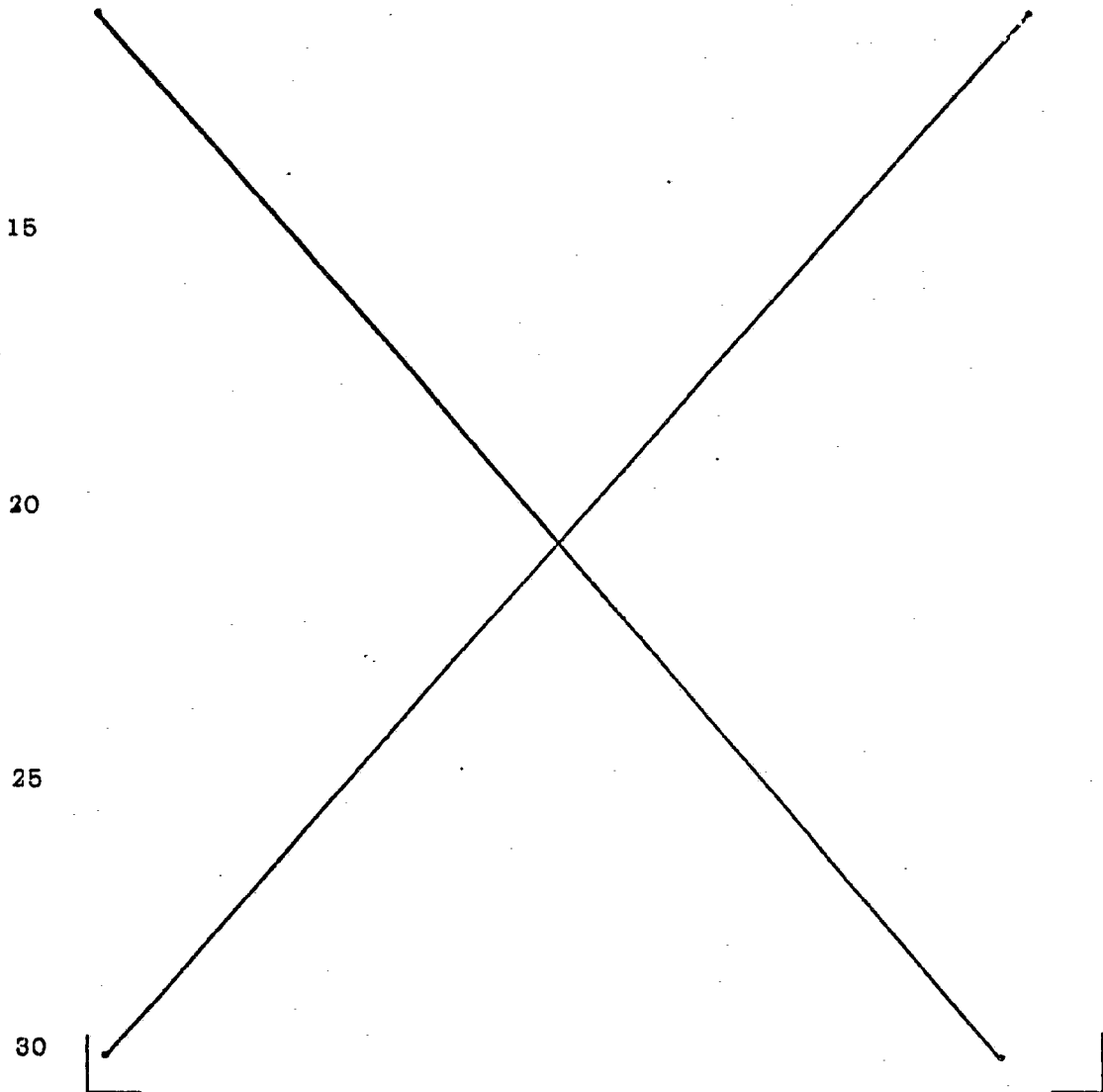
Al comparar las pruebas 1, 3 y 6 de la Tabla III siendo reoxidado cada catalizador a 315°C durante 1 hora, se ve que el potencial del índice de fusión del catalizador aumenta reoxidando el soporte tratado a temperatura elevada, es decir, 540 a 870°C, antes de la impregnación con el compuesto Cr. Por otra parte, la temperatura preferida de reoxidación empleada para el catalizador, es aproximadamente de 315°C. Como la temperatura de reoxidación final se superó en 315°C, el índice de fusión del polímero producido con ese catalizador disminuyó, o sea, 87 para la prueba 3 a 315°C, 27 para la prueba 4 a 480°C y 9,7 para la prueba 5 a 650°C. (La prueba 2 es superior a la prueba 1 porque es la única prueba con temperatura de reacción mas elevada).

A diferencia del tratamiento con bromo, el análisis de las bases catalizadoras tratadas con azufre muestra que no queda nada de azufre tras el soporte. O sea que, inmediatamente después del tratamiento, digamos con sulfuro de carbonilo, el material puede enfriarse y analizarse, no encontrándose azufre en el soporte.

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 como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor 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.



REIVINDICACIONES

- 1). Procedimiento para la polimerización de una o mas olefinas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono en presencia de un catalizador producido por incorporación de un compuesto de cromo en un soporte que contiene sílice, caracterizado porque se emplea un catalizador que ha sido obtenido poniendo en contacto a elevada temperatura dicho soporte que contiene sílice antes de la incorporación del citado compuesto de cromo con un ambiente tratante elegido entre: (1) monóxido de carbono (2) un componente que contiene bromo o (3) un componente que contiene oxígeno y azufre.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque el componente que contiene bromo se elige del grupo constituido por bromo, HBr, una mezcla de bromo y aire y una mezcla de bromo y monóxido de carbono, y porque dicho componente que contiene oxígeno y azufre es un sulfuro de carbonilo.
- 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado porque dicho soporte es preoxidado sometiendo a condiciones de oxidación tras dicho contacto del mencionado soporte con el citado ambiente tratante pero antes de la mencionada incorporación de dicho compuesto de bromo.
- 4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte que contiene sílice es un cogel sílice-titanio coprecipitado.
- 5). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ambiente tratante es gaseoso.
- 6). Procedimiento según cualquiera de las reivin-

dicaciones anteriores, caracterizado por incorporarse en dicho soporte que contiene sílice un compuesto orgánico de cromo con enlaces π , un éster de ácido crómico o acetilacetato de cromo, cuya incorporación se realiza mediante un hidrocarburo líquido inerte, como disolvente o diluyente y en condiciones esencialmente anhidras.

7). Procedimiento según la reivindicación 3) caracterizado porque dicho soporte es un cogel sílice-titanio que contiene aproximadamente 2% en peso de titanio, porque la temperatura se encuentra comprendida en la gama de 750-925°C, porque el compuesto de cromo es butil cromato terciario o dicumene cromo y se emplea en hexano normal, porque la preoxidación se realiza a una temperatura comprendida en la gama de 525-925°C, y porque el catalizador que contiene cromo se activa por calentamiento en aire a una temperatura comprendida en la gama de 300-675°C.

8). "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UNA O MAS OLEFINAS".

Todo según queda expuesto y reivindicado en la presente Memoria, que consta de veintisiete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 4 de Diciembre de 1.978.

P.A.

Modesto Polo

P.P.

