

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	475691	(10) AI
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	DICIEMBRE 1978	

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

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
857.553	5 Diciembre 1.977	EE.UU. de Norteamerica

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J; C08F	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA ACTIVAR UN CATALIZADOR CONTENIENDO UN MATERIAL BASE PREPARADO POR COPRECIPITACION DE UN COMPUESTO DE TITANIO Y SILICE PARA FORMAR UN COGEL QUE CONTIENE CROMO".

(71) SOLICITANTE (S)
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

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

(72) INVENTOR (ES)
Max Paul McDaniel, Melvin Bruce Welch.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

Los catalizadores soportados sobre óxido de cromo pueden emplearse para reparar polímeros olefínicos en una solución hidrocarbonada para dar un producto que tiene características excelentes desde muchos puntos de vista.

6 Los catalizadores soportados sobre óxido de cromo pueden utilizarse también para preparar polímeros olefínicos en un sistema de dispersión espesa en donde el polímero se produce bajo la forma de pequeñas partículas de material sólido suspendido en un diluyente. Este proceso, frecuentemente
10 denominado como un proceso en partícula, tiene la ventaja de ser menos complejo. Sin embargo, determinadas operaciones de control que son fácilmente realizadas en el proceso en solución, son considerablemente más difíciles en el proceso en partícula. Por ejemplo, en el proceso en solución
15 el control del peso molecular puede realizarse cambiando la temperatura con peso molecular inferior (mayor índice de fluidez) obtenido a las temperaturas más elevadas. Sin embargo, en el proceso de dispersión espesa, esta técnica está inherentemente limitada ya que cualquier esfuerzo para
20 incrementar el índice de fluidez en un grupo apreciable incrementando la temperatura, podría llevar a que el polímero se disolviese y entonces destruiría esta dispersión espesa o proceso en partícula.

25 En este campo se sabe que se utilizan varias técnicas para modificar el catalizador a fin de dar polímeros con índice de fluidez mayores pero estas técnicas pueden causar un ensanchamiento en la distribución del peso molecular. Esto no es deseable porque muchos usos de los polímeros de elevado índice de fluidez, tales como
30 moldeo de inyección y extrusión a elevada velocidad, re-

quieren una distribución estrecha de peso molecular. Por ejemplo, en la patente norteamericana 4.041.224, se indica un proceso para obtener un polímero de índice de fluidez más elevado por impregnación de un compuesto de titanio sobre un catalizador que contiene cromo, calentando en un medio inerte o reductor y después reoxidando. Sin embargo, esta técnica no es eficaz para sistemas de catálisis libres de titanio, y la presencia de titanio impregnado, mientras no se indique en la patente, produce una distribución ancha de peso molecular.

El objeto de esta invención es proveer un catalizador capaz de dar polímeros de elevado índice de fluidez y distribución estrecha de peso molecular, adecuado para emplearse en sistemas de polimerización del tipo de dispersión espesa y capaz de dar elevada actividad así como un índice de fluidez elevado y una distribución estrecha de peso molecular; otro objeto de la invención es suministrar un catalizador capaz de dar polímeros adecuados para moldeo por inyección y otras aplicaciones que requieran elevados índices de fluidez y distribuciones estrechas de peso molecular.

De acuerdo con esta invención, un catalizador de cromo sobre un cogel conteniendo titanio y sílice o un catalizador de cromo autoreducido sobre una base que contenga sílice, es reducido y oxidado.

El dibujo que se acompaña, muestra la relación entre el potencial de índice de fluidez y el proceso de activación.

Hay dos técnicas en esta invención. En la primera un gel de dos componentes se somete a un proceso de fases.

En la segunda, se somete una sílice a una oxidación previa y una fase de autoreducción (fase 1), seguida de una fase de reducción (fase 2) que es análoga a la fase 1 de la primera técnica, excepto que el ambiente es específicamente un ambiente reductor mientras que en la fase 1 de la primera técnica se puede utilizar un ambiente reductor o inerte. La fase 2 de la primera técnica y la fase 3 de la segunda técnica son similares. Estos dos sistemas se exponen a continuación de forma esquemática:

10

Primera Técnica

Fase:	1	2
Cogel	(inerte o reductor)	Reoxidación

Segunda Técnica

15

	1	2	3
Sílice libre de titanio o cogel - Oxidación	Autoreducción (inerte) - Reducción		Reoxidación

20

En la primera técnica de esta invención, el catalizador que contiene cromo es un cogel, es decir un catalizador producido por coprecipitación de sílice y un compuesto que contiene titanio. La producción de tales geles se indica en la Patente de los EE.UU. de norteamérica número 3.887.494 que se cita aquí a título de referencia. Los cogel

les pueden formarse por ejemplo añadiendo un compuesto de titanio a un ácido mineral; a continuación se añade un silicato de metal alcalino al ácido que contiene el compuesto de titanio para formar un hidrogel, que es envejecido durante un tiempo superior a 1 hora; este hidrogel envejecido se lava para obtener un hidrogel fundamentalmente libre de metal alcalino para formar una mezcla que tiene el

25

30

Hidrogel lavado y normalmente un compuesto orgánico líquido soluble en agua que contiene oxígeno; posteriormente se se para este compuesto orgánico y el agua de dicha mezcla para formar un xerogel. El catalizador contiene cromo en una cantidad que está generalmente dentro del orden de aproximadamente de 0,001 a 10, preferiblemente de 0,1 a 5, más preferiblemente 1% en peso referido al peso del gel de 2 componentes, por ejemplo la base seca de sílice-titanio (xerogel). El compuesto de cromo puede incorporarse como se conoce en este campo. Por ejemplo, una solución hidrocarbonada de un material del tipo de cromato de butilo terciario puede utilizarse para impregnar el xerogel o una solución acuosa de un compuesto de cromo del tipo de trióxido de cromo o acetato de cromo pueden añadirse al hidrogel antes de secarse o el cromo puede precipitarse con la sílice y titanio. Pueden usarse soluciones anhidras hidrocarbonadas de compuesto orgánicos de cromo de enlace π tales como compuesto de cromo diareno o bisciclopentadienil cromo (II). En las patentes norteamericanas 3.976.632, 3.349067 y 3.709.853 que se citan aquí como referencias, se describen compuestos de cromo adecuados.

La primera técnica se describe a continuación más detalladamente. El cogel seco conteniendo titanio-sílice se fluidiza preferentemente, y se calienta a una temperatura elevada y se pone en contacto con un ambiente no oxidante, después de lo cual se reoxida en un ambiente que contenga alrededor de 10 a 100% de oxígeno. La atmósfera no oxidante es preferentemente monóxido de carbono (CO) o una mezcla de monóxido de carbono y nitrógeno (N₂). Puede emplearse por ejemplo una atmósfera con un contenido del 2

al 100% de monóxido de carbono y entre el 98 y 0% de nitrógeno. Se obtienen aproximadamente los mismos resultados con 5 a 100% de monóxido de carbono (todos los porcentajes de gas son en volumen). Otras atmósferas no oxidantes incluyen ambientes inertes como el dióxido de carbono vacío, helio y nitrógeno; otros ambientes reductores además del CO pueden ser hidrógeno (H_2) y materiales que se descomponen en CO y/o H_2 , como por ejemplo hidrocarburos, alcoholes, amoníaco y ácidos carboxílicos.

Entre los hidrocarburos adecuados podemos citar metano, benceno y similares que se descompongan en C y H_2 .

Alcoholes adecuados para este fin incluyen alcoholes aromáticos y alifáticos, saturados o no siendo conveniente que tengan puntos de ebullición próximos a 300^o o inferiores. Alcoholes particularmente preferidos desde un punto de vista económico y por su utilidad, son el metanol y el isopropanol. Estos pueden descomponerse en H_2 y CO.

Entre los ácidos carboxílicos adecuados para este fin, se incluyen los compuestos saturados y no saturados que es conveniente que sean normalmente líquidos. Un ácido graso, especialmente el ácido acético es en la actualidad preferido a causa de su utilidad y bajo coste. Aquellos se descomponen en varias mezclas de CO, CO_2 , C, H_2 .

La base del cogel como se describe para este compuesto de cromo es ampliamente referido como un cogel que contiene sílice aunque puede contener de 0,1 a 20% de otros materiales, tales como alúmina, como se conoce en este ámbito. La única limitación es que no contenga titanio incorporado por impregnación. El titanio está pre-

sente en el coger que se representa en una cantidad comprendida entre 0,1 a 10, preferentemente de 0,5 a 5% en peso de titanio respecto al peso de gel seco (xerogel).

El catalizador puede calentarse a la temperatura a la que se trata en atmósfera no oxidante, a través de tres formas. Primeramente puede elevarse a esa temperatura en una atmósfera de monóxido de carbono o en cualquier otra de las atmósferas reductoras. En segundo lugar puede llevarse a la temperatura apropiada en aire, que rápidamente se retira a fin de evitar la autoreducción en el ambiente inerte empleado para eliminar el aire, y entonces se introduce el ambiente reductor del tipo de monóxido de carbono. En tercer lugar, si el cromo está en un estado de valencia de + 3, puede llevarse a la temperatura apropiada en una atmósfera inerte tal como nitrógeno. En la segunda técnica de llevar el material a la temperatura para un tratamiento en atmósfera no oxidante, la razón para no emplear el nitrógeno u otra atmósfera inerte es al objeto de evitar la autoreducción. Si se utiliza un tiempo elevado para hacer fluir el aire mediante nitrógeno en la segunda técnica, entonces podría hacer tiempo para que se produjese la autoreducción. De forma similar, en la tercera técnica si el cromo está en estado de valencia + 6, la autoreducción podría producirse al calentar si se utiliza una atmósfera inerte tal como nitrógeno. Tales procedimientos no son necesariamente perjudiciales, y verdaderamente ellos se utilizan frecuentemente como veremos en los datos de los Ejemplos. Sin embargo, tales procedimientos podrían poner la operación dentro del campo de aplicación del segundo sistema en lugar del primero, Con este proceso utilizando el

cogel como describimos, se puede eliminar el paso de la autoreducción, y a pesar de ello obtener un excelente producto.

En el segundo sistema, el catalizador es o una sílice libre de titanio o un cogel como se indica. Como se sabe la base puede contener 0,1 a 20% de otros materiales, tal como alúmina.

La primera fase de la oxidación y autoreducción se considera como una única fase aunque realmente lleva consigo 2 subfases, dado que la oxidación inicial puede muy bien ocurrir cuando el catalizador está inicialmente preparado, que puede ser algún tiempo antes de que realmente se emplea. Este catalizador, que ha sido oxidado en la fase final de su preparación inicial, puede entonces someterse a la fase de autoreducción sin ningún tratamiento posterior o puede tratarse en una atmósfera de aire a elevada temperatura para secarlo y oxidarlo inmediatamente antes de la autoreducción. También es posible utilizar como material de partida una base silícea que tenga un compuesto de cromo que esté en un estado de valencia de + 3 y que se oxida y somete a la autoreducción.

Las condiciones ambientales para la fase de autoreducción del segundo sistema es coextensiva con las atmósferas inertes no oxidantes de la fase 1 del primer sistema. El ambiente preferido es una atmósfera de nitrógeno aunque también pueden utilizarse el vacío, helio y similares. El ambiente reductor de la fase 2 del segundo sistema es coextensivo con los ambientes reductores del tratamiento antioxidante de la fase 1 del primer sistema.

El ambiente preferido es monóxido de carbono y mezclas de

monóxido de carbono y nitrógeno como se indicó anteriormente en relación al primer sistema. Sin embargo, pueden utilizarse aquí también hidrógeno y otros materiales que se descomponen en agentes reductores descritos anteriormente como los agentes reductores del primer sistema.

En cuanto a la tercera fase, la reoxidación, está se realiza de forma idéntica o básicamente idéntica a la reoxidación (fase 2) del primer sistema, siendo el aire la atmósfera elegida. Con ambos sistemas, pueden utilizarse otros ambientes oxidantes como són: óxido de nitrógeno (N_2O), dióxido de nitrógeno (NO_2), óxido nítrico (NO), compuestos halogenados que contengan oxígeno del tipo de pentóxido de iodo (I_2O_5) o monóxido de cloro y otros materiales que puedan ceder oxígeno.

La temperatura para la fase de reducción del primer sistema será como mínimo $600^{\circ}C$ y generalmente dentro del intervalo de $650-1100^{\circ}C$, preferiblemente 700 a $925^{\circ}C$. Las temperaturas de 760 a $925^{\circ}C$ son especialmente adecuadas para el monóxido de carbono así como para mezclas de monóxido de carbono y nitrógeno. Los periodos de tiempos para estos tratamientos pueden ser como mínimo de 5 minutos, preferentemente de media hora a 24 horas, y más preferentemente de 2 a 7 horas.

Las temperaturas de reoxidación son de 450 a $1000^{\circ}C$., preferibles de 500 a $925^{\circ}C$, y más preferiblemente de 590 a $800^{\circ}C$. El tiempo para la fase de reoxidación es como mínimo de 5 minutos, preferible de una a diez horas, y más preferiblemente de 1 a 4 horas. Naturalmente, los tiempos y temperaturas pueden estar influenciadas por el porcentaje de oxígeno en el ambiente de reoxidación, una

temperatura de alrededor de 650-800°C es especialmente preferida cuando se utilizan la reoxidación en aire de un material reducido en monóxido de carbono.

En cuanto al segundo sistema, hay una derivación importante en relación a la forma de realizar la primera parte de la fase 1, es decir la oxidación inicial. Como se indicó anteriormente, el material puede oxidarse durante la fase final de su formación y entonces está preparado para tomar parte inmediatamente en la segunda parte de la fase 1, que es la autoreducción. O el cromo puede estar en un estado de valencia inferior generalmente en la valencia + 3 en cuyo caso puede simplemente calentarse en aire durante un tiempo suficiente para que al menos la mayoría del cromo es trióxido de cromo (Cr_2O_3). Alternativamente el trióxido de cromo puede simplemente añadirse a la base para dar un material ya en la forma apropiada para la parte de autoreducción de la fase 1. Entonces, la temperatura de calentamiento generalmente empezará siendo la temperatura ambiente y en el tiempo que el material tarda en calentarse a 650°C se producirá una oxidación suficiente. Esta fase de calentamiento durará como mínimo 5 minutos, preferible 30 minutos a 24 horas, más preferentemente de 2 a 7 horas. Alternativamente, el calentamiento puede detenerse a alguna temperatura comprendida entre 250 a 1000°C y mantenida a dicha temperatura en presencia de una atmósfera que contiene oxígeno, durante los tiempos indicados anteriormente. Con respecto al tratamiento de la reoxidación, ambientes que contienen entre 10 y 100% de oxígeno, los restantes, siendo un material inerte como el ni-

trógeno, pueden utilizarse.

Sin embargo, por conveniencia se prefiere usar una atmósfera de aire. Después que la temperatura alcanza un punto dentro del intervalo de 250 a 1000°C, preferible
6 mente alrededor de 650°C, se corta la atmósfera oxidante y se sustituye por una inerte. Incluso cuando el cataliza-
dor está inicialmente formado empleando C_rO_3 , es preferi-
ble calentar en aire hasta la temperatura de autoreducción a fin de evitar un contacto a temperatura elevada del cro-
10 mo con la humedad de una atmósfera inerte.

La parte de autoreducción de la fase 1 del se-
gundo sistema se realiza a una temperatura dentro del in-
tervalo de 600 a 1100°C, preferentemente 700 a 925°C. Este
tratamiento puede realizarse simplemente durante el tiempo
15 necesario para calentar desde la temperatura inicial a la
temperatura final o a la temperatura que pueda ser deteni-
da en cualquier punto del intervalo anteriormente citado.
En cualquier caso, el tiempo total de calentamiento será
como mínimo de 5 minutos y generalmente estará dentro del
20 intervalo de 5 minutos a 15 horas, preferible de 20 minu-
tos a 10 horas, y más preferiblemente entre 40 minutos y
3 horas. La fase reductora 2 se realiza durante los mis-
mos tiempos y temperaturas establecidos anteriormente en
la fase 1 del primer sistema. Nuevamente hay que indicar
25 que en la fase 2 del segundo sistema, se cambia la atmós-
fera de una inerte de la segunda parte de la fase 1, a
una atmósfera que es reductora bajo las condiciones usa-
das, es decir, monóxido de carbono o hidrocarburos como
se indicó anteriormente. La reoxidación final se lleva a
30 cabo a los mismos tiempos y temperaturas dadas anterior-

mente en relación a la fase 2 de la reoxidación del primer sistema. En ambos sistemas donde el elevado índice de fluidez es la condición esencial, la fase de reoxidación preferiblemente se realiza a una temperatura de como mínimo 100°C por debajo de la temperatura empleada en la fase de reducción. Si se desea, el catalizador de esta invención puede activarse en un activador continuo. Por ejemplo, se introduce el catalizador en la parte superior de un activador vertical compartimentado, con el primer gas que se va a utilizar en el tratamiento, el catalizador se introduce en la parte inferior del primer (superior) compartimento y se separa de la parte superior del mismo. El segundo gas se introduce cerca del fondo del segundo (más bajo) compartimento y se separa de la parte superior del mismo y si hay tres o más gases que deban emplearse el proceso se continúa de la misma forma. En cada compartimento, el catalizador podría ser fluidificado con el medio de tratamiento. Alternativamente, dos o más compartimentos podrían utilizarse con el mismo medio de tratamiento gaseoso si se quiere, a fin de incrementar el tiempo de paso. Un horno exterior puede calentar cada compartimento a la temperatura elegida. Mientras un activador continuo no se utilizó para producir los catalizadores de los ejemplos que se indican posteriormente, el empleo de un activador continuo fué simulado introduciendo el catalizador inicialmente en un activador que estaba a una elevada temperatura. Se encontró que los sistemas en donde el calentamiento inicial se hace en una atmósfera no oxidante no se detectaron los problemas asociados a veces con la introducción de catalizadores en presencia de aire en un

activador ya caliente.

Los catalizadores de la presente invención pueden emplearse para polimerizar al menos una mono-1-olefina que contenga de 2 a 8 átomos de carbono por molécula. Esta invención es de especial aplicación para producir ho-
mo y copolímeros de etileno de mezclas de etileno y uno o más comonómeros elegidos de 1-olefinas que tengan de 3 a 8 átomos de carbono por molécula. Entre los monómeros se incluyen 1-olefinas alifáticas tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno y similares; también se incluyen diolefinas conjugadas y no conjugadas tales como 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,7-hexadieno y similares así como mezclas de ellos. Los copolímeros de etileno se constituyen preferentemente a base de aproximadamente 90 moles por cien de unidades polimerizadas de etileno, preferentemente este valor es de 95 a 99 moles. Se utilizan preferentemente el etileno, propileno, 1-buteno y 1-hexeno.

Los polímeros pueden prepararse de catalizadores activados según esta invención por polimerización en solución, polimerización en dispersión espesa, y técnicas de polimerización en fase gaseosa empleando un equipo convencional y procesos de contacto. Sin embargo, los catalizadores son especialmente adecuados en polimerizaciones en dispersión espesa para obtener polímeros de elevado índice de fluidez (MI), por ejemplo polímeros con valores de índices de fluidez que oscilan entre 8 y 35 y mayores, en ausencia de modificadores del peso molecular tales como hidrógeno; además dichos polímeros tienen unas distribuciones de peso molecular lo suficientemente estrechas para ser de interés

comercial para aplicaciones tales como el emoldeo por inyección. El proceso en dispersión espesa generalmente se realiza con un diluyente inerte del tipo de un hidrocarburo parafínico aromático o ciclo parafínico. Fundamentalmente para polímeros de etileno, se emplea una temperatura comprendida entre 66 y 110°C. Por ejemplo, para homopolímeros con un índice de fluidez entre 5 y 35, pueden obtenerse por contacto con el catalizador de esta invención mientras que con otros catalizadores idénticos activados convencionalmente, y empleando la misma temperatura del reactor (110°C), se obtienen polímeros con un índice de fluidez entre 5 y 6. A temperaturas del reactor más bajas, tanto uno como otro catalizadores dan menores índices de fluidez y mayores relaciones HLMI/MI siempre que las comparaciones se hagan a la misma temperatura del reactor. Polímeros con un elevado índice de fluidez (MI) tienen para una temperatura del reactor de 110°C, valores de la relación HLMI/MI dentro del intervalo de 33 a 38, y con valores de Mw/Mn próximos a 4. Estas resinas pueden moldearse por inyección en máquinas convencionales para obtener artículos tenaces y con poco alabeo.

El dibujo que se acompaña es un esquema que muestra la relación entre el potencial de índice de fluidez y el procedimiento de activación. En cada ejemplo, el catalizador es un cogel que contiene sílice y titanio. Lo que se expresa en la figura es ligeramente excepcional puesto que, los números de temperaturas sobre el eje de abscisas a) representen algo diferente para cada una de las 3 curvas. En la parte inferior de la curva y representados por triángulos b) los números representan

475691

la temperatura de activación del aire del catalizador, el cual no ha recibido otro tipo de tratamiento, es decir, simplemente un catalizador de control. Hay que tener en cuenta que éste es un catalizador de 2 componentes, que representa el mejor sistema de la aplicación anterior con aquellos tipos de catalizadores destinados a obtener un elevado índice de fluidez. La curva representada por los cuadrados c) representa la relación índice de fluidez-temperatura para el polímero producido con catalizadores de esta invención en donde los números indicados de la temperatura en el eje de abcisas a) representan la temperatura a la que se realizó el tratamiento con CO, así como la temperatura a la que se efectuó la reoxidación en el aire es decir, se conservó la misma temperatura después del tratamiento de CO para el proceso de reoxidación. Puesto que la temperatura óptima para la reoxidación no es la misma que para el tratamiento con monóxido de carbono, puede observarse que los índices de fluidez obtenidos no son tan altos como los de la tercera curva. Sin embargo, son marcadamente mayores que los del control y muestran que el tratamiento en una atmósfera no oxidante y la reoxidación posterior pueden realizarse a la misma temperatura. Los números indicados de la temperatura del eje de abcisas para la tercera curva, representados por círculos d) se refieren a la temperatura del tratamiento en monóxido de carbono, utilizada anteriormente a la de 760°C para la reoxidación. Como puede verse, se obtienen valores extremadamente altos de índice de fluidez empleando temperaturas, para el tratamiento con monóxido de carbono, que caen dentro del intervalo preferido de 760-925 y las temperatu-

ras de reoxidación del aire caen dentro del intervalo preferido de 550 a 800°C. Los datos de la figura fueron obtenidos en pruebas a 110°C.

Si se quiere los catalizadores de esta invención pueden utilizarse con cocatalizadores convencionales. También si se desea se puede emplear hidrógeno para incrementar el MI. (Escala e)-

E J E M P L O 1

Una serie de catalizadores fueron preparados de un cogel que se dispone a base de titanio y sílice, conteniendo 2% en peso de titanio en la forma de óxido de titanio y 1% en peso de cromo bajo la forma de acetato de cromo. El gel de titanio-sílice se preparó por coprecipitación fué envejecido, lavado e impregnado con una solución acuosa de acetato de cromo y secado por destilación azeotrópica con acetato de etilo. Los catalizadores fueron activados en tubos de cuarzo de 48 mm. de diámetro exterior (O.D.) utilizando un gradiente de calentamiento de 3-5°C por minuto y un flujo de gas de aproximadamente 40 litros por hora. Este flujo de gas corresponde a una velocidad lineal superficial a 1600°F (871°C) de 0,1 pié por segundo (0,03 m/sg). Generalmente de 30 a 80 ml de catalizador fueron empleados a lo largo de cada activación y cada catalizador fué activado bajo condiciones de lecho fluidizado. La posibilidad de obtener índices de fluidez con cada catalizador activado se ensayó por polimerización de etileno en un proceso en partícula en reactor de acero inoxidable de 2 a 3 litros con isobutano como diluyente a 550 psig (3.89 MPa g), para dar rendimientos de alrededor de 5000 g de polímeros por gramo de catalizador. La tempera-

— [Tura del reactor empleada fué, en todos los casos, de
110°C. Los valores del índice de fluidez, determinados
según ASTM D 1238-62 T condición E (d/10 min), se ajustan
ligeramente a un valor de productividad de 5000 g
5 de polietileno/g de catalizador, basados sobre correlaciones
entre MI y productividad. El índice de fluidez a
carga elevada (HLMI) se determina según ASTM D 1238-65 T,
condición F (g/10 min.). La relación, HLMI/MI da una medida
de la distribución de peso molecular M_w/M_n del polí-
10 mero, a valores mas bajos corresponde una distribución
mas estrecha. Es decir, si las moléculas fuesen todas de
la misma longitud, el peso molecular promedio en peso po-
dría ser el mismo que el peso molecular promedio en núme-
ro, y la relación entre ambos sería 1. Sin embargo, en
15 la realidad, siempre hay algunas moléculas cortas y algu-
nas moléculas mas largas. Debido a que las moléculas más
largas ejercen un efecto desproporcionado sobre las pro-
piedades del polímero, un peso molecular medio obtenido
simplemente por la suma del peso molecular de todas las
20 moléculas y dividido por el número de moléculas (M_n) no
daría una verdadera imagen de la situación, de aquí el
empleo de peso molecular promedio en peso. Sin embargo,
la relación M_w/M_n también afecta a las propiedades, así
polímeros con una distribución mas estrecha (menores re-
25 laciones de M_w/M_n o HLMI/MI) dan mejores resultados en
aplicaciones tales como moldeo por inyección y por extru-
sión a velocidades elevadas. Las condiciones de activa-
ción usadas y los resultados obtenidos se dan en la Ta-
30 bla I para ilustrar el sistema 1 de esta invención.

30 25 20 15 10 5 1

T A B L A I

Activación del Catalizador en atmósfera sin oxígeno seguida de oxidación al aire

Prueba No	Procedimiento activación	MI (g/10 min)	HLMI MI	Tiempo de Serie (Min)	Productividad g/g catalizador	Observaciones
1	Calentamiento en aire a 871 ^o C durante 5 h.	5,2	37,9	58	4970	Activación con- vencional, control
2	Calentamiento en CO a 871 ^o C durante 3 h, y seguido de 2 h en aire a 871 ^o C	10,8	35,8	59	5740	Invencción
3	Calor en CO a 871 ^o C durante 3 h, seguido de 2 h en aire a 705 ^o C	20,7	42,7	80	5150	Invencción
4	Calor en N ₂ a 871 ^o C durante 5 h seguido de 2 h en aire a 600 ^o C	17,0	37,5	100	4400	Invencción
5	Calor en N ₂ a 871 ^o C durante 5 h, después 2 h en aire a 705 ^o C	12,0	37,5	60	5250	Invencción
6	Calor en N ₂ a 871 ^o C durante 6 h, después 2 h en aire a 760 ^o C	11,6	37,9	80	5210	Invencción (1)
7	Calor en N ₂ a 871 ^o C, ³⁰ aire ⁷⁰ N ₂ durante 3 h a 871 ^o C, N ₂ du- rante 2 h a 871 ^o C, aire du- rante 2 h a 650 ^o C	6,3	40,0	84	5830	Invencción (2)

Notas: 1) Cogel impregnado de n-hexanol.

2) Cogel impregnado con 30% en peso de Tween 20 (monocalurato de polioxi-
tilen (20) sorbitol). ES un producto de Atlas Chemical Industries, Inc.

Los resultados muestran que el índice de fluidez potencial de los catalizadores de óxido de cromo-silice-titanio activados según esta invención puede incrementarse desde aproximadamente 1,2 a 4 veces si lo comparamos a los obtenidos con una activación convencional en aire, serie 1, calentando primeramente el catalizador en un ambiente gaseoso sin oxígeno como puede ser el monóxido de carbono, nitrógeno y vapores de ciertos compuestos orgánicos que contiene oxígeno, y seguida de una oxidación en aire de los productos a la misma temperatura o a una mas baja. Considerando los MI de los polietilenos fabricados con los catalizadores, puede deducirse que con un tratamiento de calor inicial en monóxido de carbono es mas efectivo que en los otros medios ensayados. Comparando los ensayos 2 y 3, así como 4 y 5, es evidente que cuando el tratamiento inicial con calor se realiza en una atmósfera bien de monóxido de carbono o de nitrógeno a una temperatura aproximada de 870°C, el posterior tratamiento oxidativo se lleva a cabo preferentemente por debajo de 870°C para ayudar a mejorar la capacidad de mejora del índice de fluidez por los catalizadores. Los ensayos 6 y 7 muestran que los catalizadores contienen menores cantidades de compuestos orgánicos que contienen oxígeno tales como esteres, agentes de superficie no iónicos, etc., cuando se calienta en una atmósfera no oxidante y posteriormente se reoxidan en aire, mejoran la capacidad de mejora del índice de fluidez por los catalizadores.

E J E M P L O 2

Una serie de catalizadores preparados de produc

tos complejos de sílice y titanio (gel de 2 componentes),
conteniendo acetato de cromo obtenido y secado como se
describe en el ejemplo 1, fúe activado según los sistemas
descritos en 1 y 2 anteriormente indicados.

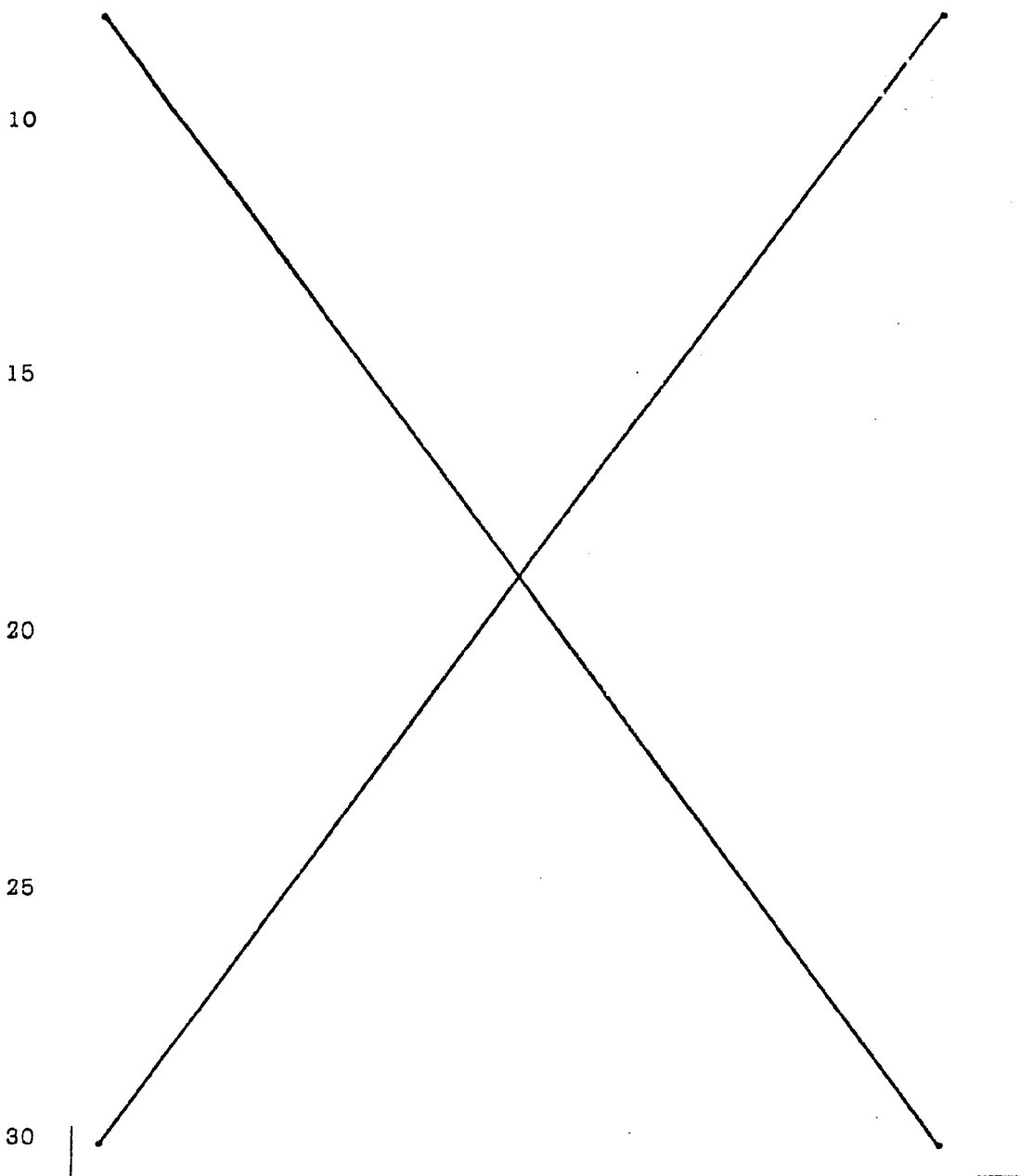
5 Otra serie de catalizadores fueron preparados
de una muestra de sílice que contiene 2% en peso de Cr_2O_3
(1% en peso de cromo), calculado sobre una base seca de
un soporte mas Cr_2O_3 formado por deshidratación por pulve-
rización de un hidrogel de sílice, que tenga alrededor de
10 0,1% en peso de alúmina conteniendo una solución acuosa
de Cr_2O_3 . Un catalizador básicamente idéntico puede formar
se por impregnación del sílice Grado 952, comercialmente
distribuida por Davinson Chemical Company con una solución
acuosa de Cr_2O_3 y secando en aire a una temperatura de al-
15 rededor de 200-400°F (129-204°C). En éste y en los ejem-
plos siguientes dicho producto es citado como sílice li-
bre de titanio. Todas las sílices libres de titanio emplea-
das en este ejemplo y en las siguientes se hicieron de la
misma manera con la excepción de los ensayos 13 y 15 de
20 este ejemplo; la preparación de estos últimos ensayos
(13-15) se describen posteriormente.

Un catalizador experimental a base de acetato de
sílice y cromo fué preparado como se describió para el -
cogel anterior con la excepción de que el titanio debe
25 ser eliminado. La preparación de una sílice muy porosa se
describe en la Patente norteamericana 3.900.457. Aquí se
describe una sílice muy porosa que inherentemente produce
polímeros de un índice de fluidez más elevado. Las mues-
tras del mismo fueron activadas según esta invención.

30 Cada uno de los catalizadores se ensayaron median

Se muestra una polimerización de etileno como se describe en el Ejemplo 1. Todos los valores del índice de fluidez se ajustaron a un nivel de productividad de 5000 g. de polietileno por gramo de catalizador.

5 Las condiciones de activación del catalizador utilizadas y los resultados de la polimerización obtenidos se exponen en la Tabla 2.



Activación del catalizador por preoxidación, reducción y reoxidación

Prueba N ^o	Elevación temperatura		CO a	N ₂ a	CO aC/h	Aire aC/h	T A B L A 2		Tiempo ensayo (min)	Productiv. g/g de catalizad	Base del catalizador	Observaciones
	Aire a	CO a					MI g/10 min	HLMI MI				
1	871 ^o C	na (1)	na	na	760/2	5,5	40,0	106	5700	gel de sílice titanio	Activación convencional, control	
2	na	871 ^o C	na	871/3,0	760/2	14,7	37,5	84	5130	gel de sílice titanio	Inversión (sistema 1)	
3	643 ^o C	na	871 ^o C	871/0,5	760/2	10,0	37,1	62	5290	gel de sílice titanio	Inversión (sistema 2) (2)	
4	621 ^o C	na	871 ^o C	871/1,5	760/2	17,4	33,6	76	4730	gel de sílice titanio	Inversión (sistema 2)	
5	649 ^o C	na	871 ^o C	871/3,0	760/2	19,9	44,0	65	4050	gel de sílice titanio	Inversión (sistema 2)	
6	638 ^o C	na	871 ^o C	871/6,5	760/2	22,8	39,3	65	5180	gel de sílice titanio	Inversión (sistema 2)	
7	816 ^o C	na	na	na	816/5,5	2,4	46,0	58	5470	Sílice libre	Activ. convencio	
8	na	871 ^o C	871 ^o C	871/3,0	760/2	3,3	45,3	66	5530	Sílice libre	Control (3)	
9	na	na	871 ^o C	871/3,0	760/2	3,4	42,6	110	6240	Sílice libre	Control (3)	
10	538 ^o C	na	871 ^o C	871/4,5	816/0,5	5,9	46,0	50	4980	Sílice libre	Inversión (sistema 2)	
11	538 ^o C	na	871 ^o C	871/4,5	760/0,5	6,8	45,0	110	5250	Sílice libre	Inversión (sistema 2)	
12	649 ^o C	na	871 ^o C	871/4,5	760/0,5	7,1	42,0	70	4830	Sílice libre	Inversión (sistema 2)	
13	760 ^o C	na	na	na	760/5,5	1,1	41,0	100	5700	Exper. sílice	Activ. convencio	
14	na	na	871 ^o C	871/3,0	760/2,0	4,0	44,0	87	5590	Exper. sílice	Control	
15	649 ^o C	na	871 ^o C	871/3,0	760/2,0	5,8	36,0	70	3870	Exper. sílice	Inversión (sistema 2)	

42 51 69 1

Notas: 1) No aplicable.

2) Como se indicó el sistema 2 puede utilizarse con catalizadores coprecipitados con titanio o sílice libre de titanio.

3) Catalizadores libre de titanio requieren el sistema 2 utilizando la preoxidación y la autoreducción.

5

En cada serie de catalizadores, los correspondientes a la invención según el sistema 2 se comparan con catalizadores activados convencionalmente (controles, pruebas 1, 7 y 13) y con catalizadores de esta invención activados según el sistema 1 sobre la base del índice de fluidez del polímero, etc. Los resultados ponen de manifiesto que los catalizadores, a base de óxido de cromo soportado sobre sílice o sobre sílice-titanio coprecipitado y activado según ésta invención, mejoran sustancialmente la capacidad de mejora del índice de fluidez comparada por otro lado con catalizadores idénticos activados convencionalmente en aire. Comparando las pruebas 2 y 5 de la invención, se deduce que el catalizador activado según el sistema 2 mejora adicionalmente la capacidad de mejora del índice de fluidez comparada con el sistema 1, por ejemplo para un 14,7 de MI de la prueba 2 frente al 19,9 de la prueba 5. Las ventajas de la preoxidación y de la autoreducción del catalizador antes del tratamiento en CO, etc., seguida de la reoxidación en relación a la omisión de la fase de preoxidación, pueden verse claramente. La observación de las pruebas de la invención 3-6 pone de manifiesto otra faceta de esta invención. Es decir, la duración de tratamiento en una atmósfera de CO tiene influencia sobre la capacidad de mejora del índice de fluidez. Entonces, en otras condiciones iguales, el cataliza-

30

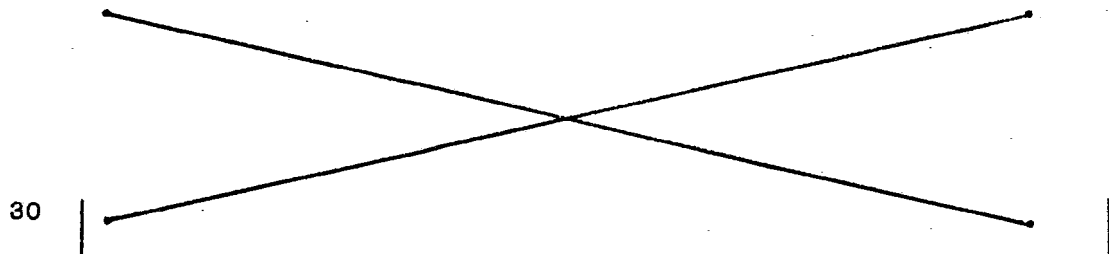
dor de la prueba 3, por ejemplo, da un polímero de índice de fluidez (MI) de 10 mientras que el catalizador de la prueba 6 produce un polímero de MI igual a 22. Las pruebas 11 y 12 muestran otra faceta supletoria de esta invención. Es decir, en iguales condiciones, la temperatura de preoxidación empleada, también afecta a la capacidad de mejora del índice de fluidez por los catalizadores. Para este catalizador específico, una temperatura de preoxidación de 649°C da algo mejor resultado que una temperatura de preoxidación de 538°C. Los resultados ponen de manifiesto las relativamente complejas relaciones que presentan en la práctica esta invención.

E J E M P L O 3

Otra serie de catalizadores activados según el sistema 2 de esta invención fueron preparados a partir del catalizador de un cogel como se indica anteriormente descritos.

Cada uno de los catalizadores fué ensayado mediante polimerización de etileno como se describe en el Ejemplo 1.

Las condiciones de activación empleadas y los resultados obtenidos en la polimerización se encuentran en la Tabla 3. Los valores del índice de fluidez se ajustan al nivel de productividad de 5000 g. de polietileno por gramos de catalizador.



Activación de un catalizador de 2 componentes por medio de preoxidación, agente de tratamiento y reoxidación

Prueba No	temperatura en aire a 871°C	gaseoso a 871°C	Activación a 871°C	MI (g/10 min)	HMI MI	Tiempo prueba (min)	g/g de catalizadores	Observaciones
1	871°C	na (1)	871/3	5,2	37,9	58	4970	Activación conv. Control
2	871°C	N ₂	20 CH ₄ (15 min), 80 N ₂	14,6	37,8	48	3690	Invección (2) (sistema 2)
3	650°C	N ₂	Vapor benceno/ N ₂ 30 min; 20 aire (1-1/4 hrs); 80 N ₂ (4) hrs;	8,5	40,4	60	5540	Invección (3) (sistema 2)

Notas: (1) No aplicable.
 (2) % en volumen metano/N₂.
 (3) N₂ saturado con vapor de benceno a 23°C aproximadamente a presión atmosférica.
 (4) Pérdida de carbón al fuego. El vapor de benceno/N₂; aire/N₂; y N₂ son todas las partes de fase de reducción.

La observación de los resultados indicados en la Tabla 3 pone de manifiesto que la capacidad de mejora del índice de fluidez de los catalizadores puede incrementarse preoxidándolos en aire, reduciéndolos rápidamente en una atmósfera inerte a la parte más alta del intervalo de 600 a 1 100°C para la autoreducción, y posterior tratamiento en atmósfera que contienen hidrocarburos que se descomponen para dar agentes reductores y reoxidación de los productos en aire.

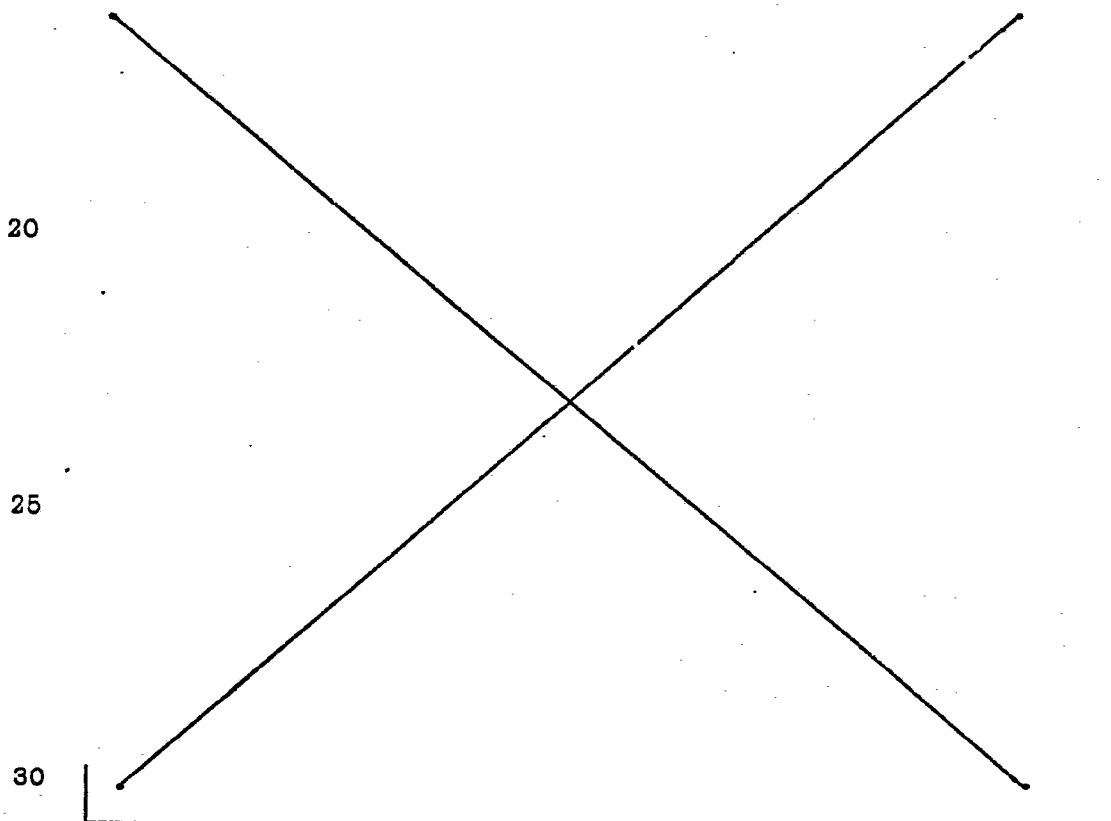
E J E M P L O 4

Una serie de catalizadores activados según la segunda Técnica de esta invención fué preparada del catalizador del tipo cogel descritos previamente.

5 Cada catalizador se ensayó copolimerizando etileno con una pequeña cantidad de una 1-olefina más elevada, en un reactor de acero inoxidable de 2 litros bajo agitación y a una presión de etileno de 550 psig (3.89 MPa g), empleando isobutano como diluyente. Las

10 condiciones de activación del catalizador empleadas, las condiciones de polimerización se indican en la Tabla 4. Las pruebas fueron realizadas a rendimientos de aproximadamente de 5000 g de polímero por g de catalizador. Los valores del índice de fluidez se ajustan a nivel de

15 productividad de 5000g de polímero por g de catalizador.



T A B L A 4

Copolimerización de etileno/1-olefina con catalizador con preoxidación, reducción y reoxidación

Prueba Nº	Elevación temperatura N2 a	Activación CO Hrs	Comonomero % en Olefina Volum.	Temp Prueba ºC	MI g/10 min	HMI MI	Densidad g/cc	Tiempo prueba (min)	Productiv. g/g catali- zador	Observa- ciones
1	650ºC	871ºC	0	110	22,8	39,3	0,969	65	5180	Invencción homopolímero
2	650ºC	871ºC	Exeno-1	107	28,2	37,2	0,961	53	4700	Invencción copolímero
3	650ºC	871ºC	Exeno-1	105	28,4	31,9	0,959	61	4320	Invencción copolímero
4	650ºC	871ºC	buteno-1	103	16,3	35,7	0,950	66	4940	Invencción copolímero

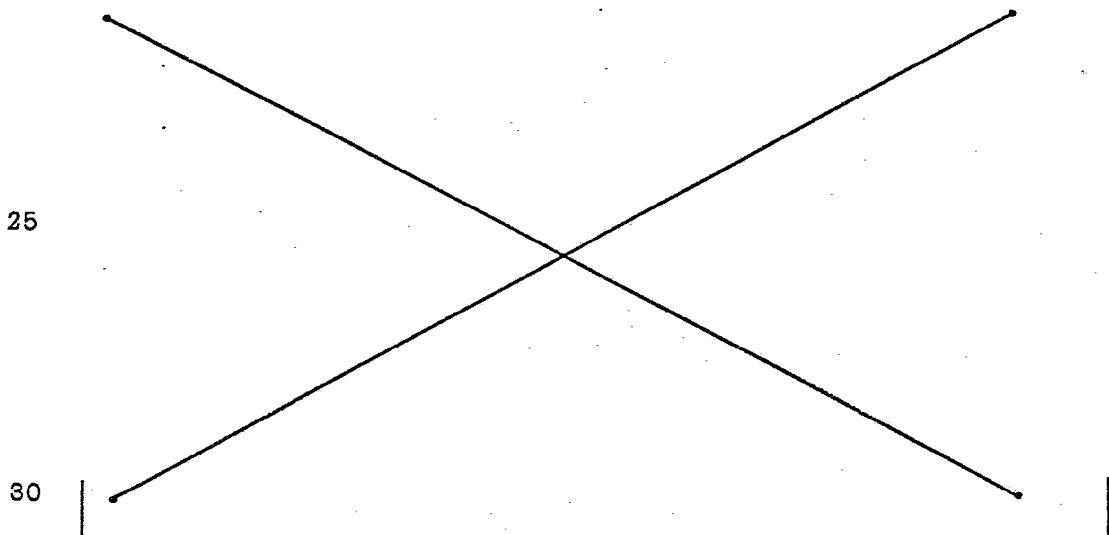
Notas: (1) No aplicable.

Los resultados muestran que los catalizadores activados según la invención son activos para copo-
limerizar etileno y 1-olefina y se alcanza una eficaz incorporación del comonomero. Los copolímeros
tienen unas distribuciones de peso molecular relativamente estrechas, características de los cataliza-
dores activados por esta invención.

475691

E J E M P L O 5

Este ejemplo muestra el efecto de la fase de autoreducción con catalizadores tipo de cogel preparados a base de titanio y sílice y el formado a base de sílice libre de titanio. El gel contenía 2% de titanio y 1% de cromo y la sílice sin titanio contenía 1% de cromo. Como puede deducirse al comparar las pruebas 1 y 2, se obtuvieron mayores índices de fluidez empleando el proceso en 3 fases en el que la autoreducción se realizó con anterioridad a la reoxidación. La prueba número 7 muestra los buenos resultados obtenidos con un soporte libre de titanio, empleando sucesivamente aire, nitrógeno, CO con antelación a la oxidación, aunque las pruebas 5 y 6 muestran índices de fluidez mejoradas de acuerdo con esta invención en donde un soporte libre de titanio se somete a las condiciones de reducción anteriormente a la reoxidación, puesto que a esta temperatura del reactor, la sílice libre de titanio podría dar solamente un índice de fluidez alrededor de 1 g/10 min, si no se usa esta invención. Los resultados se muestran en la Tabla 5.



30

25

20

15

10

5

1

T A B L A 5

Efecto de la fase de preoxidación

Los coqueles A y B contenían 2% de Ti y 1% de Cr. Las condiciones del reactor fueron 110°C y etileno a 550 psig en isobutano. Los valores del MI han sido corregidos a 5000 gm/gm.

Prueba N ₂	Catalizador	Elevación	Activación		MI g/10 min	HIMI MI	Tiempo de prueba (min)	Productividad gm/gm
			CO 3 Hrs	Aire 2 Hrs				
1	Gel A	CO a 871°C	871°C	760°C	14,7	37,5	84	5130
2	Gel A	Aire a 650°C, N ₂ a 871°C	871°C	760°C	19,9	44,0	65	4050
3	Gel B	N ₂ a 900°C	900°C	760°C	13,9	31,2	60	5270
4	Gel B	Aire a 650°C, N ₂ a 900°C	900°C ^a	760°C	16,9	37,4	77	5380
5	Sílice libre de Ti	N ₂ a 871°C	871°C	760°C	3,4	42,6	110	6240
6	Sílice libre de Ti	CO a 871°C	871°C	760°C	3,3	45,3	66	5530
7	Sílice libre de Ti	Aire a 650°C, N ₂ a 871°C	871°C	760°C	4,8	39,4	66	5230

a. 25% CO - 75% N₂

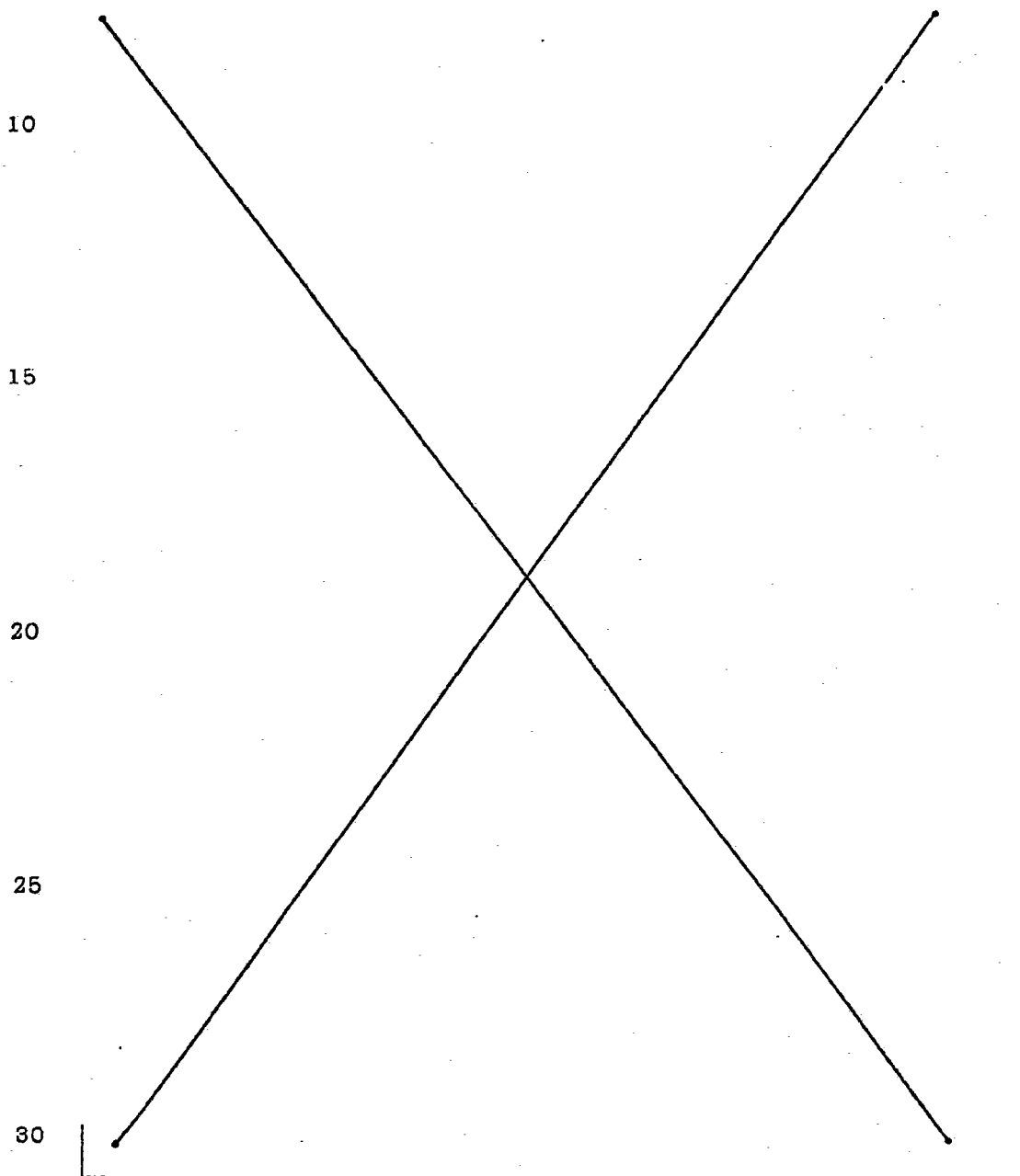
Temperatura del reactor: 109°C

475691

- 28 -

E J E M P L O 6

Este es un ejemplo acumulativo que muestra ampliamente la ventaja del sistema 2. En este ejemplo, el gel de sílice-titanio, que contiene alrededor de 2% de ti
5 tanio preparado como en el ejemplo 1 y con un contenido en cromo del 1% fué reducido y reoxidado. Los resultados se exponen en la Tabla 6.



30 25 20 15 10 5 1

T A B L A 6

Tratamientos de preoxidación

Prueba de polimerizaciones de etileno en isobuteno a 3,8 MPa (550 psig) y a 110°C

Prueba N ₂	Subida Temperatura	Activación		Prueba Temp. °C	Tiempo prueba (min)	MI (1)	HMI MI	Productividad g/g		
		Tratamiento de CO CC/N ₂ (%CO)	Tratam. temp. aire de 2 h. Temp. °C							
1	100% CO a 871°C	100	3	871	760	110	84	14,7	38	5130
2	Aire a 650°C; N ₂ a 871°C	100	3	871	760	110	65	19,9	44	4050
3	N ₂ a 900°C	100	3	900	760	110	60	13,9	31	5270
4	Aire a 650°C; N ₂ a 900°C	100	3	900	760	110	77	16,9	37	5380
5	5% CO a 871°C	5	2	871	649	107	62	10,8	38	5000
6	Aire a 871°C	5	2	871	649	107	50	10,2	35	5430

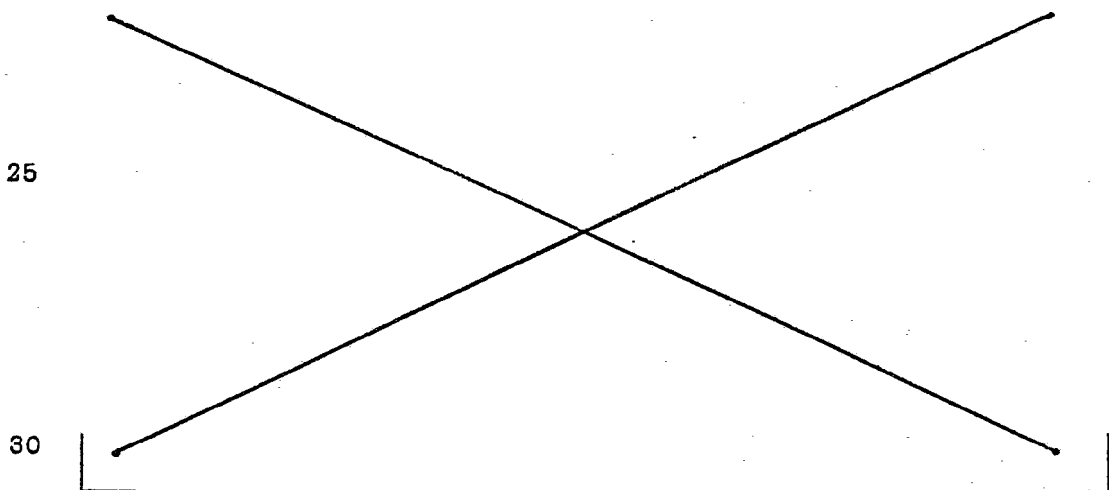
(1) Los valores de MI se corrigen a 5000 g/g de productividad.

475691

Como puede verse, las pruebas 2 y 4 que utilizan el sistema 2 muestran índices de fluidez más elevados. Sin embargo, el sistema 1 de las pruebas anteriores también muestran un mayor índice de fluidez comparado con la activación convencional, ver Ejemplo 1, prueba nº 1 de control. En relación a la prueba nº 6 es necesario dar una pequeña explicación. Es posible pasar directamente de aire a monóxido de carbono, porque el porcentaje de monóxido de carbono es lo suficientemente bajo que no se puede producir combustión.

E J E M P L O 7

Este Ejemplo muestra la ventaja de calentar en presencia de aire, la sílice libre de titanio en el segundo sistema a la temperatura de autoreducción. En este ejemplo, una sílice libre de titanio con un contenido en cromo del 1% fué sometida a la autoreducción, bien calentándolas directamente en nitrógeno a 871°C o en aire a 650°C y después de esto en nitrógeno a 871°C; posteriormente fué reducida en monóxido de carbono durante 3 horas a 871°C y sometida a una reoxidación en aire durante 2 horas a temperaturas variables. Los resultados se muestran en la Tabla 7.



T A B L A 7

Temperatura de reoxidación

Tratamiento durante 3 horas a 8710C

Polimerización de etileno a 1100C en isobutano y a 3,8 MPa (550 psig)

Prueba Nº	Elevación de Temperatura	Tratamiento en aire durante 2 horas a Tª, 0C	Tiempo de prueba (min)	Productividad (g/g)	MI (1) (g/10 min)	HLMI MI
1	N ₂ a 8710C	538	60	1910	0,1	73
2	N ₂ a 8710C	649	120	4100	3,3	46
3	N ₂ a 8710C	704	90	3490	4,8	37
4	N ₂ a 8710C	760	56	5150	3,3	49
5	N ₂ a 8710C	816	80	4723	3,0	39
6	N ₂ a 8710C	871	106	3900	1,7	43
7	N ₂ a 8710C	838	100	5350	2,3	59
8	N ₂ a 8710C	593	75	4960	3,2	54
9	N ₂ a 8710C	649	87	5450	3,0	52
10	N ₂ a 8710C	704	77	5350	2,4	53
11	Aire a 6500C N ₂ a 8710C	649	155	5760	4,2	43
12	Aire a 6500C N ₂ a 8710C	704	70	5660	6,2	40
13	Aire a 6500C N ₂ a 8710C	760	66	5230	4,8	39
14	Aire a 6500C N ₂ a 8710C	871	50	4960	2,7	44

(1) MI corregido a 5000 g. de productividad.

Como puede deducirse por comparación de las pruebas 2 y 11, 3 y 12, 4 y 13 así como 6 y 14, pueden obtenerse mejores resultados llevando a cabo el calentamiento en aire.

5

E J E M P L O 8

Este ejemplo también implica a la sílice libre de Ti que contiene 1% de cromo.

En este Ejemplo se modificó la temperatura empleada para la fase de autoreducción. Los resultados se dan en la Tabla 8.

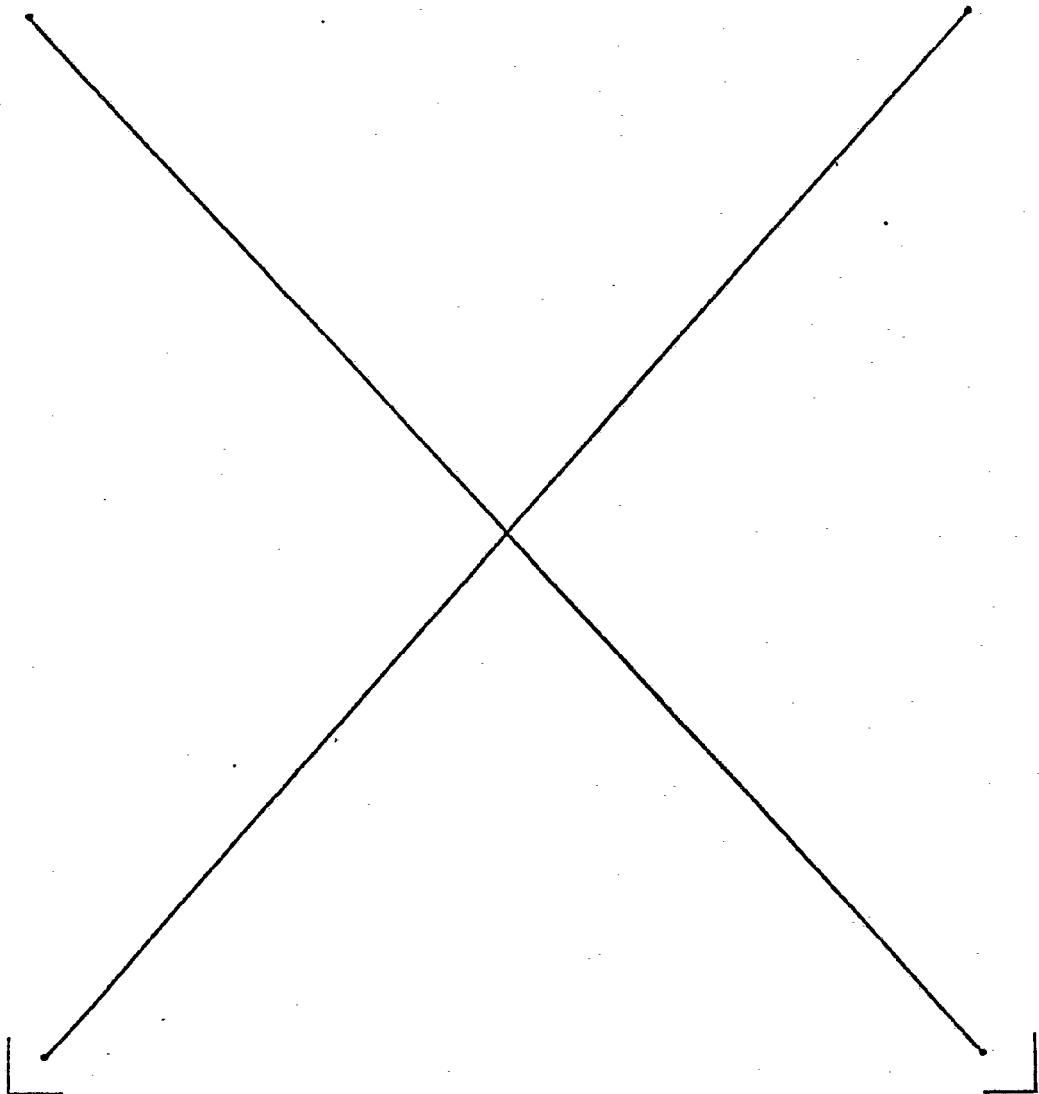
10

15

20

25

30



30 25 20 15 10 5 1

T A B L A 8

En cada prueba después del tratamiento descrito, el catalizador fué sometido al tratamiento con CO durante 3 horas a 871°C y reoxidación en aire durante 2 horas a 704°C. Las polimerizaciones de etileno fueron realizadas entonces a 110°C en isobutano a 3,8 MPa (550 psig).

Prueba	Elevación de temperatura	Tiempo prueba	Productividad (g/10 min)	MI(1)	HIMI MI
1	Aire a 650°C N2 a 650°C durante 1 a 1/2 hrs CO a 871°C	90	5200	2,3	50
2	Aire a 650°C N2 a 760°C N2 a 760°C durante 1 a 1/2 hrs. CO a 871°C	60	5040	2,9	49
3	Aire a 650°C N2 a 816°C N2 a 816°C durante 1 a 1/2 hrs. CO a 871°C	81	5550	4,8	46
4	Aire a 650°C N2 a 871°C N2 a 871°C durante 1 a 1/2 hrs.	110	5000	5,3	44

475691

(1) MI corregido a una productividad de 5000 g/g.

Como puede verse, cuando se incrementa la temperatura de autoreducción desde 650°C a 871°C, el índice de fluidez se incrementa y la relación HLMI/MI disminuye.

E J E M P L O 9

La sílice libre de titanio se impregna con titanio, se somete a una reducción con CO y reoxidación de acuerdo con la invención. Un porcentaje de cromo estaba presente como en la invención y el catalizador usado para la polimerización de etileno estaba a 225°F (107°C). Los resultados son como sigue:

Prueba

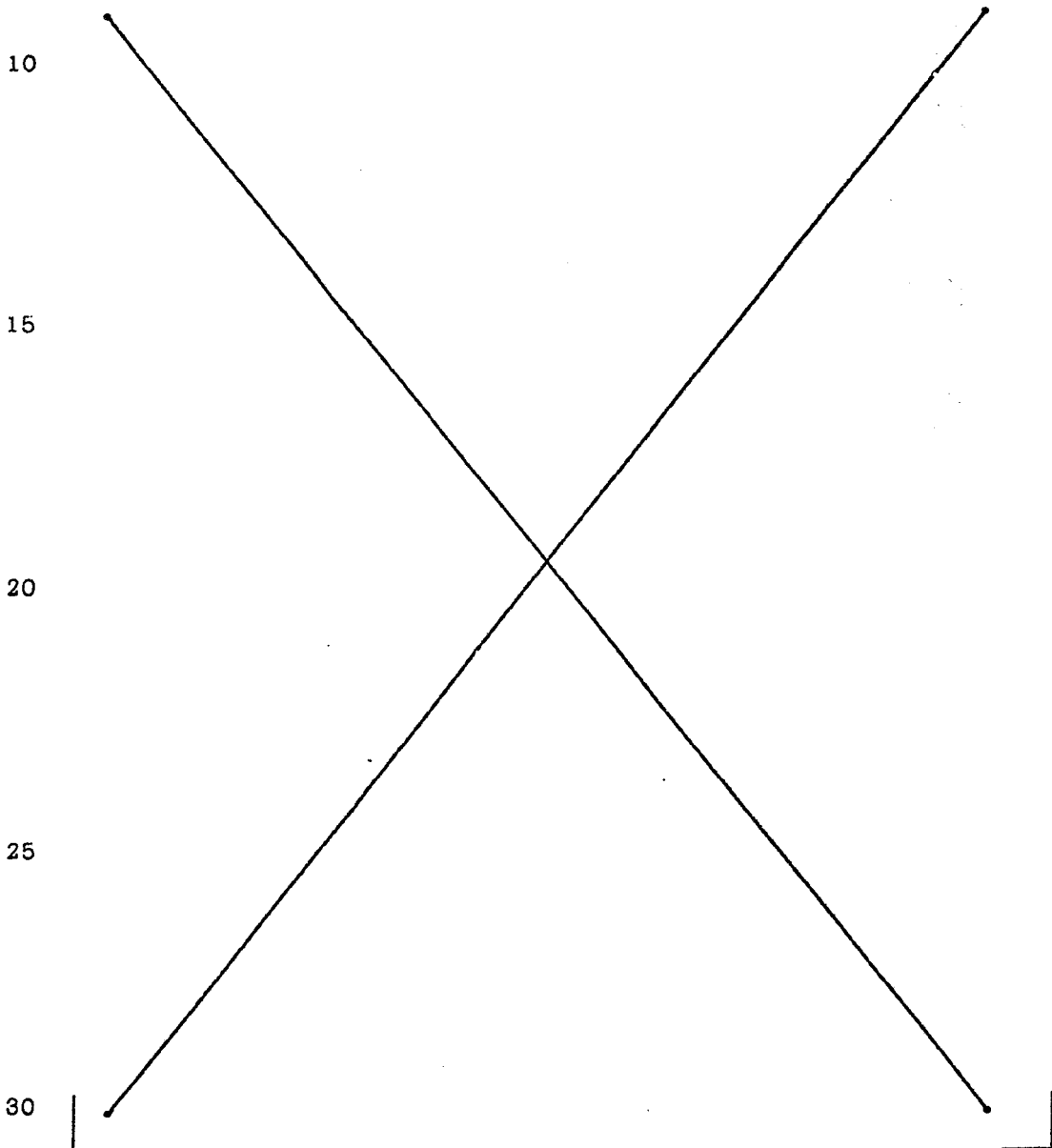
1	2% de titanio impregnado	CO a 1600°F (870°C) y mantenida durante 2 hrs, aire a 1100°F (576°C) y mantenida durante 2 hrs.
	MI = 1,2	HLMI/MI = 83
2	2% de titanio impregnado	CO a 700°C y durante 2 hrs, aire a 450°C durante 15 min. (ninguna reacción después de una hora).
3	6% de titanio impregnado	CO a 700°C durante 2 hrs, aire a 450°C y mantenida durante 15 min. (Baja actividad, 2 horas 800 gm/gm)
	MI = 65	HLMI/MI = 45
4	6% de titanio impregnado	CO a 1600°F (870°C) y mantenida durante 2 hrs, aire a 1100°F (576°C) y mantenida durante 2 hrs. (Baja actividad, 3 hrs a 1650 gm/gm)
	MI = 20	HLMI/MI = 47

Este Ejemplo pone de manifiesto que con soportes de titanio impregnado se logra una distribución ancha de peso molecular (la relación HLMI/MI = 45-83 a una temperatura del reactor de 107°C) que no es utilizable para aplicaciones tales como moldeo por inyección.

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.

5 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 activar un catalizador con-
teniendo un material base preparado por coprecipitación de
un compuesto de titanio y sílice para formar un cogel que
5 contiene cromo, c a r a c t e r i z a d o por una primera
fase en la que dicho catalizador se pone en contacto con un
ambiente no-oxidante a una temperatura de al menos de 600°C
y una fase posterior en la que dicho catalizador está en
contacto con una atmósfera oxidante, que contiene oxígeno,
10 a una temperatura comprendida entre 450 a 1000°C.

2). Procedimiento, según la reivindicación ante-
rior, caracterizado porque antes de la citada primera fase,
la composición catalítica conteniendo al menos una porción
de dicho cromo bajo la forma de C_rO_3 , en una fase de auto-
15 reducción, se trata a la temperatura de 600 a 1100°C en una
atmósfera inerte durante un tiempo suficiente para lograr,
como mínimo, una autoreducción parcial de dicho cromo a un
estado de valencia inferior y en la cual dicho ambiente no
oxidante de la citada primera fase es un agente reductor
20 bajo las condiciones empleadas en la primera fase citada.

3). Procedimiento, según la reivindicación 2), ca-
racterizado porque dicho catalizador se calienta en aire a
una temperatura dentro del orden de 250°C a 1000°C durante
un periodo de tiempo de 20 minutos a lo horas, y porque,
25 posteriormente, la citada fase de autoreducción se realiza
en nitrógeno a una temperatura comprendida entre 700 a
925°C, durante al menos 5 minutos, en que dicha fase de
reducción se efectúa en un ambiente que tiene de 2 a 100%
de monóxido de carbono a una temperatura de 700-925°C du-
30 rante un tiempo comprendido entre 1/2 a 24 horas y porque

La citada reoxidación se lleva a cabo en aire durante 1/2 a 10 horas, a una temperatura comprendida entre 500 a 925°C.

4). Procedimiento según reivindicaciones anteriores en el que se produce un material base de sílice libre de titanio y cromo en un catalizador activo para la polimerización de olefinas en la cual al menos una porción del citado cromo está en forma de C_rO_3 ; caracterizado porque se somete el catalizador a una atmósfera inerte durante un tiempo y a una temperatura suficiente para autoreducir al menos una porción de dicho C_rO_3 a un estado de valencia inferior, y seguidamente la composición autoreducida en estas condiciones se somete a un ambiente reductor a una temperatura suficiente para reducir además una porción del citado cromo, y posteriormente se reoxida la composición reducida en las anteriores condiciones en un ambiente que contiene oxígeno.

5). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4), caracterizado porque dicho catalizador se somete durante 5 minutos como mínimo al citado ambiente inerte a una temperatura comprendida entre 600 y 1100°C, y el compuesto resultante se pone en contacto durante 5 minutos al menos con el citado ambiente reductor a una temperatura comprendida entre 650 y 1100°C y el compuesto así reducido se pone en contacto con un ambiente conteniendo oxígeno a una temperatura del orden de 450 y 1000°C.

6). Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el citado ambiente inerte es nitrógeno, el mencionado ambiente reductor contiene de 2 a 100% de monóxido de carbono y porque dicho ambiente que contiene oxígeno es aire.

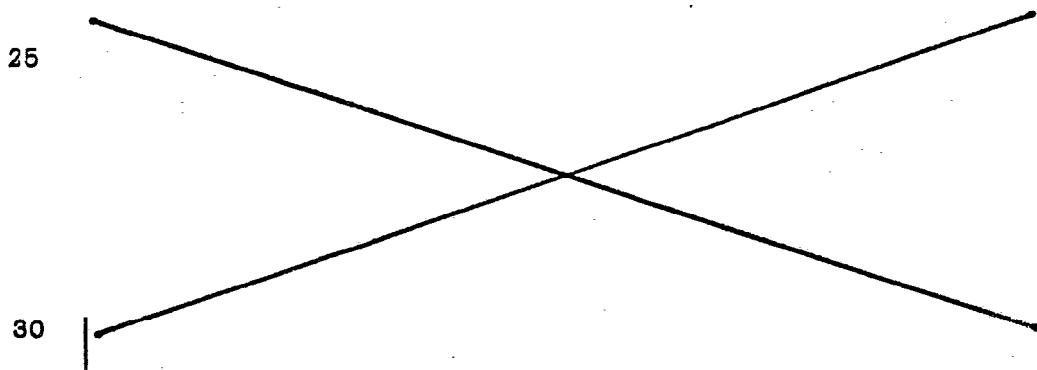
7). Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2) á 6), caracterizado porque dicho CrO_3 se obtiene por incorporación del citado cromo sobre el antes mencionado material base como CrO_3 .

5 8). Procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2) a 6), caracterizado porque dicho CrO_3 se obtiene por calentamiento en presencia de aire, del citado catalizador a la temperatura de 600 a 1100°C.

10 9). Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el cromo está presente en una cantidad dentro del orden de 0,1 a 5% en peso referido al peso del citado material base.

15 10). Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización de una o más monoolefinas se realiza en contacto, bajo condiciones de polimerización, con un material base de sílice y cromo que contiene el catalizador, caracterizado por utilizarse un catalizador producido con cualquiera de las reivindicaciones del 1) al 9).

20 11). "PROCEDIMIENTO PARA ACTIVAR UN CATALIZADOR CONTENIENDO UN MATERIAL BASE PREPARADO POR COPRECIPITACIÓN DE UN COMPUESTO DE TITANIO Y SÍLICE PARA FORMAR UN COGEL QUE CONTIENE CROMO".



Todo según queda expuesto y reivindicado en la presente Memoria que consta de cuarenta hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y una hoja de dibujos que con la misma se acompaña.

5

MADRID, 4 de Diciembre de 1.978.

P.A.

P.P.

Modesto Pola
P.P.

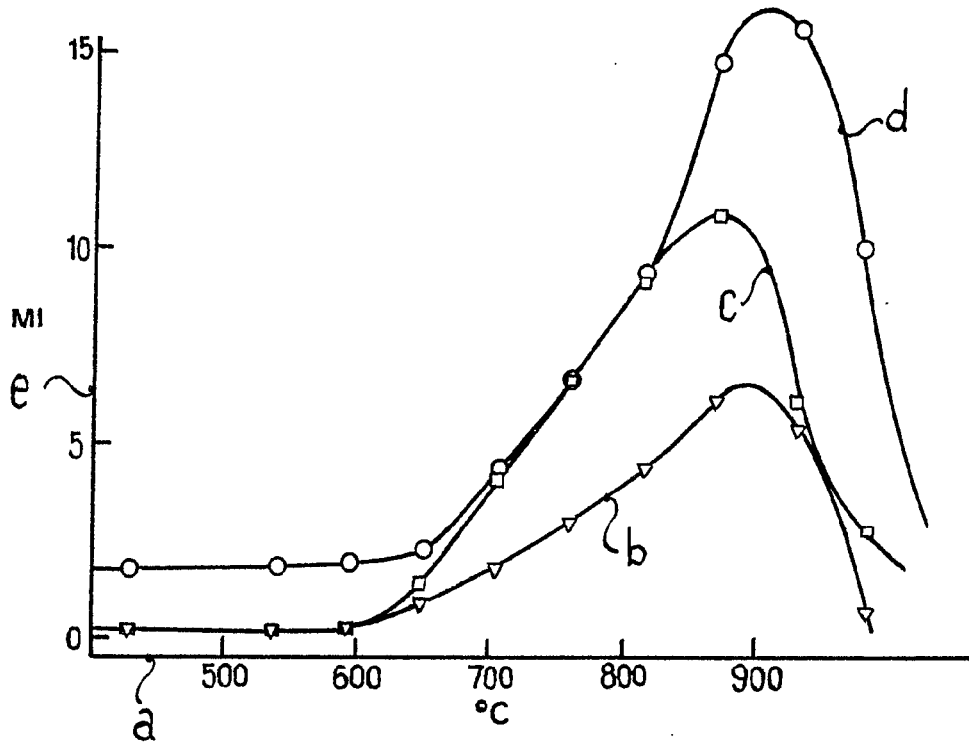
10

15

20

25

30



MADRID, 4 DIC. 1978

Modesto Pola
P. P.

ESCALA VARIABLE