

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: ES 2 053 661

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: C08F 10/00  
C08F 4/62

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **88115118.7**

86 Fecha de presentación : **15.09.88**

87 Número de publicación de la solicitud: **0 307 907**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.89**

54 Título: **Procedimiento para la polimerización de olefinas.**

30 Prioridad: **18.09.87 US 98153**

73 Titular/es: **Phillips Petroleum Company  
5th and Keeler  
Bartlesville Oklahoma 74004, US**

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:  
**01.08.94**

72 Inventor/es: **Boggs, Elizabeth Ann**

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:  
**01.08.94**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**Aviso:** En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

**Antecedentes de la invención**

5 Esta invención está relacionada con la polimerización de una mono-1-olefina tal como etileno utilizando un catalizador modificado de óxido de cromo soportado sobre sílice, e hidrógeno.

10 Es bien conocido que las mono-1-olefinas tales como etileno pueden ser polimerizadas con sistemas catalizadores que emplean vanadio, cromo u otros metales sobre un soporte tal como alúmina, sílice, fosfato de aluminio, titanía, zirconia, magnesia u otros materiales refractarios. Inicialmente, tales catalizadores se utilizaron principalmente para formar homopolímeros de etileno. Pronto se manifestó, sin embargo, que muchas aplicaciones requerían polímeros que fueran más resistentes al impacto que los homopolímeros de etileno. En consecuencia, para producir polímeros que tuvieran una ramificación de cadena corta tal como los más flexibles polímeros de etileno polimerizados por radicales libres, comonomeros tales como propileno, buteno, hexeno u olefinas superiores fueron copolimerizados con el etileno para proporcionar 15 resinas adaptadas para usos finales específicos. Los copolímeros, sin embargo, son más caros para producir, ya que deben mantenerse existencias de diferentes monómeros y también los comonomeros son en general más caros que el etileno. Polímeros lineales de etileno con ramificación de cadena corta pueden formarse a partir de una alimentación de etileno puro usando el viejo procedimiento de alta presión con radicales libres, pero las condiciones necesarias para hacer esto hacen el producto demasiado caro para 20 que pueda ser comercialmente competitivo.

También se desea un control adicional sobre el procedimiento de polimerización y el polímero resultante. Es económicamente ventajoso un procedimiento que reduzca de manera estable y compatible la densidad de polímeros lineales de etileno y que produzca e incorpore más eficazmente comonomeros dentro del polímero lineal de etileno. Es también económicamente deseable un cambio en la distribución de los ramales del polímero, en donde la longitud de los ramales se disminuya y la cantidad de ramificación se aumente.

**Resumen de la invención**

30 Por consiguiente un objeto de esta invención es crear una vía de bajo coste para polímeros lineales de etileno que tengan tenacidad conferida por ramificaciones de cadena corta.

35 Otro objeto de esta invención es crear un procedimiento por el cual, a partir de una alimentación de etileno puro, puedan obtenerse polímeros de etileno que tengan las propiedades que están asociadas con los copolímeros.

Aún otro objeto de esta invención es crear un procedimiento de polimerización mejorado.

40 Otro objeto de esta invención es crear un nuevo procedimiento de polimerización para controlar la densidad del polímero.

45 Aún otro objeto de esta invención es crear un nuevo procedimiento de polimerización para mejorar la producción e incorporación de comonomeros dentro de los polímeros de etileno.

Otro objeto de esta invención es crear un nuevo procedimiento de polimerización para desplazar la distribución de olefinas.

50 Otro objeto de esta invención es crear un nuevo procedimiento de polimerización para controlar la ramificación de cadenas cortas del polímero.

55 El documento de patente europea EP-A-279.890 que se ha de considerar incluido en el Artículo 54(3) de la Ley de Patentes Europea, describe un catalizador para la polimerización del etileno que está constituido por un componente de cromo sobre un soporte de gel conjunto de sílice y titanía que contiene de 2 a 5% en peso de titanía. La presente invención está relacionada con un procedimiento según la reivindicación 1.

60 De acuerdo con esta invención, una alimentación compuesta esencialmente por etileno es puesta en contacto bajo condiciones de polimerización con un catalizador constituido por cromo sobre un soporte del tipo de cogel (gel conjunto) de sílice y titanía muy concentrado en titanía, a saber que tiene un contenido en titanía de 8 a 19% en peso. Dicho catalizador es activado primero en un ambiente que contiene oxígeno, después es reducido con monóxido de carbono y luego previamente puesto en contacto

con un cocatalizador seleccionado entre el grupo formado por compuestos de tri-alquil-boro, compuestos de alcóxidos de di-alquil-aluminio, compuestos de tri-alquil-aluminio y sus mezclas. Además, se introduce hidrógeno dentro del reactor de polimerización en una cantidad suficiente para dar un producto de polimerización que tiene una densidad en el intervalo desde aproximadamente 0,915 a aproximadamente 0,965 g/ml.

### Descripción de las realizaciones preferidas

#### *Catalizador*

El soporte de catalizador debe ser un soporte del tipo de cogel de sílice y titania con alto contenido de titania ( $\text{TiO}_2$ ). El soporte está constituido preferiblemente por al menos aproximadamente 60% en peso de sílice y 8 a 19% en peso de titania, respecto al peso total de sílice, titania y cualquier otro componente refractario presente. Otros óxidos tales como alúmina o zirconia pueden también estar presentes en el soporte.

Soportes de sílice-titania son bien conocidos en la técnica y pueden ser producidos como se describe en el documento de patente de EE.UU. n° 3.887.494, concedida a Dietz.

El componente catalizador debe ser un compuesto de cromo. El componente de cromo puede estar combinado con el componente de sílice y titania de cualquiera de las maneras que se conocen en la técnica, tales como la formación de un tergel (gel ternario) coprecipitado de componentes de sílice, titanio y cromo. De una forma alternativa, puede añadirse al componente hidrogel de sílice y titania una solución acuosa de un componente de cromo soluble en agua. Como adecuados compuestos de cromo se incluyen, pero sin limitarse a ellos solamente, nitrato de cromo, acetato de cromo y trióxido de cromo. De una forma alternativa, puede utilizarse una solución de un componente de cromo soluble en hidrocarburos, tal como un cromato de butilo terciario, un compuesto de di-areno-cromo, bis-ciclopentadienil-cromo-II o acetil-acetonato de cromo, para impregnar el xerogel de sílice y titania que resulta de la separación de agua del hidrogel.

El componente de cromo se utiliza en una cantidad suficiente para dar de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5, con preferencia de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 por ciento en peso de cromo basado en el peso total de cromo y soporte, después de una activación.

El componente de cromo resultante sobre el soporte de sílice y titania con alto contenido de titania, se somete luego a activación en un ambiente que contiene oxígeno de una manera tradicionalmente utilizada en la técnica. Por su economía, el ambiente que contiene oxígeno, preferido, es aire, preferiblemente aire seco. La activación se lleva a cabo a elevada temperatura durante aproximadamente media hora hasta aproximadamente 50 horas, preferiblemente durante aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10 horas, a una temperatura dentro del intervalo desde aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 900°C. Bajo estas condiciones, al menos una porción sustancial de cualquier cantidad de cromo en un estado de valencia inferior es convertida a la forma hexavalente por este procedimiento de calcinación.

El componente catalizador sobre soporte, calcinado, que resulta, se enfría y luego se somete a una reducción al menos parcial del cromo hexavalente a un estado de valencia inferior, antes de combinar con el cocatalizador. El agente reductor debe ser monóxido de carbono. El monóxido de carbono puede emplearse a temperaturas entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 500°C aunque es empleado más frecuentemente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 350°C hasta aproximadamente 450°C. La presión parcial del gas reductor en la operación de reducción puede variarse desde presiones inferiores a las atmosféricas hasta presiones relativamente altas, pero la operación de reducción más simple consiste en utilizar monóxido de carbono esencialmente puro, a una presión aproximadamente atmosférica.

El tiempo de reducción puede variar desde unos pocos minutos hasta varias horas o más. La extensión de la reducción puede vigilarse por inspección visual del color del catalizador. El color del catalizador activado inicial es generalmente anaranjado, indicando la presencia de cromo hexavalente. El color del catalizador reducido empleado en la invención es azul, indicando que todo o casi todo el cromo hexavalente inicial ha sido reducido a estados de oxidación inferiores, generalmente a estado divalente.

El curso de la reducción con monóxido de carbono del catalizador anaranjado, activado por aire, puede ser determinado exactamente mediante valoración por impulsos. Una cantidad conocida de monóxido de carbono se añade en cada impulso y se mide la cantidad de dióxido de carbono desprendido. Cuando

la reducción es total, sólo estará presente monóxido de carbono y el color del catalizador será azul. El catalizador azul reducido puede ser valorado con impulsos de oxígeno para convertir el catalizador a su color anaranjado original. Cuando la oxidación es total, el oxígeno será evidente en el gas de salida.

5 Después de la reducción, el componente catalizador sobre soporte, reducido, se enfría hasta aproximadamente temperatura ambiente, por ejemplo aproximadamente 25°C, en una atmósfera inerte, tal como argón o nitrógeno, para barrer el monóxido de carbono. Después de este tratamiento de barrido, el catalizador se mantiene lejos del contacto tanto con monóxido de carbono como con oxígeno.

#### 10 *Cocatalizador*

El cocatalizador es seleccionado entre un grupo constituido por compuestos tri-alquil-boro, compuestos de alcóxidos de di-alquil-aluminio, compuestos de tri-alquil-aluminio, y sus mezclas. El cocatalizador preferido es seleccionado entre un grupo constituido por tri-etil-borano, etóxido de etil-aluminio, tri-etil-aluminio y sus mezclas. Con mucho, los catalizadores más preferidos son tri-etilborano y etóxido de di-etil-aluminio.

El cocatalizador se utiliza en una cantidad situada dentro del intervalo desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 por ciento en peso respecto al peso de componente de cromo sobre soporte reducido que se está tratando, prefiriéndose un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 por ciento en peso. El color azul del componente del catalizador sobre soporte, reducido, puede cambiar a azul verdoso después del tratamiento, pero se cree que el cromo permanece en estado divalente. Expresado en unidades de miligramos de cocatalizador por kilogramo de contenido del reactor (mg/kg) el cocatalizador se utiliza en una cantidad situada dentro del intervalo desde aproximadamente 0,5 hasta 25 aproximadamente 20, con preferencia de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 8 mg/kg basado en el contenido del reactor.

#### *Catalizador de contacto previo y cocatalizador*

30 El orden de adición de los componentes es crítico para el funcionamiento de esta invención. Es esencial que el cocatalizador y el catalizador sobre soporte, reducido, que está constituido por sílice, titanía y cromo, sea puesto en contacto previamente antes del contacto con el monómero. En un funcionamiento discontinuo, esto puede llevarse a cabo pretratando el componente catalizador sobre soporte con el cocatalizador y añadiendo luego la composición resultante al reactor, o el catalizador sobre soporte y el cocatalizador pueden ser añadidos como corrientes separadas al reactor y después puede ser añadido el monómero. Se prefiere, sin embargo, utilizar un recipiente de contacto previo. De esta manera, el catalizador sobre soporte y el cocatalizador pueden introducirse en régimen continuo o discontinuo utilizando generalmente una solución del cocatalizador en un disolvente o diluyente, utilizándose preferiblemente el mismo material como disolvente o diluyente en la reacción de polimerización subsiguiente. En este 40 recipiente de contacto previo la agitación es proporcionada por medio de un agitador, por ejemplo para obtener contacto previo libre del componente catalizador sobre soporte y del cocatalizador.

Después, la resultante composición de cocatalizador y catalizador sobre soporte se introduce dentro del reactor. Preferiblemente la puesta en contacto previo se lleva a cabo inmediatamente antes de la 45 introducción de la composición de cocatalizador y catalizador sobre soporte dentro del reactor, aunque la resultante composición de cocatalizador y catalizador sobre soporte, si se desea, puede ser almacenada bajo condiciones inertes antes de ser utilizada en una reacción de polimerización.

La puesta en contacto previo del cocatalizador y del catalizador sobre soporte se considera básicamente 50 para la generación *in situ* de uno o más comonómeros de olefinas en una reacción de polimerización utilizando una alimentación de etileno esencialmente pura. Por alimentación de etileno puro se entiende un etileno de calidad para polimerización, libre de cualquier cantidad significativa de otros monómeros. Además de los comonómeros generados *in situ*, también es posible introducir positivamente comonómeros adicionales para formar un copolímero de etileno. Sin embargo, la introducción positiva de comonómeros 55 atenuaría un aspecto importante de la invención, que es la economía realizada al ser capaz de producir copolímeros sin el uso de una corriente de alimentación separada de comonómeros.

#### *Características del polímero*

60 Esta invención crea un nuevo método para controlar la densidad de polímero mediante regulación de la cantidad de hidrógeno gaseoso añadido al reactor de polimerización. Por ejemplo, se añade directamente hidrógeno de calidad electrolítica, al reactor de polimerización para producir una concentración en

el intervalo desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 5 por ciento en moles de hidrógeno en el reactor, basado en el diluyente del reactor, tal como isobuteno. Preferiblemente, la concentración de hidrógeno en el reactor está en el intervalo desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4 por ciento en moles; lo más preferiblemente, la concentración de hidrógeno está en el intervalo desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 2 por ciento en moles. En general, un tanto por ciento en moles superior de hidrógeno da como resultado un polímero de inferior densidad. Hidrógeno puede utilizarse para regular la densidad del polímero de etileno en el intervalo desde aproximadamente 0,915 hasta aproximadamente 0,965 g/ml, aunque en general, con el uso de hidrógeno, la densidad del polímero va desde aproximadamente 0,920 hasta aproximadamente 0,960 g/ml.

También se dispone de otros métodos para controlar la densidad de polímero. Estos métodos pueden utilizarse en unión con esta invención. Un aumento en la cantidad de cocatalizador puesto en contacto previamente con el catalizador aumentará la cantidad de comonomero generado *in situ*. La generación de más cantidad de comonomero da como resultado un polímero de inferior densidad. En general, polímeros en el intervalo de densidad desde aproximadamente 0,930 hasta aproximadamente 0,955 g/ml se preparan regulando las concentraciones de cocatalizador. Además, una pequeña cantidad de comonomero puede ser positivamente añadida como se mencionó anteriormente para ajustar la densidad, si se desea. Además, para controlar la densidad de polímero, puede también ajustarse la temperatura del reactor. Sin embargo, la reacción debe controlarse estrechamente debido a que un aumento en la temperatura, que disminuye la densidad del polímero, puede provocar la disolución del polímero en la solución de sustancias reaccionantes o en el diluyente del reactor.

La adición de hidrógeno no sólo controla la densidad del polímero, sino que, sorprendentemente, también afecta a la distribución de olefinas libres, como se muestra por las concentraciones de olefinas libres en el reactor de polimerización. En otras palabras, el hidrógeno utilizado en unión con un procedimiento de polimerización en donde se generan *in situ* comonomeros, puede ser utilizado para controlar la cantidad de comonomeros generados. Principalmente, se producen comonomeros de buteno, hexeno y octeno. Además, se producen también cantidades menores de olefinas superiores, desde deceno hasta al menos eicoseno. En general, mayores concentraciones de hidrógeno en el reactor de polimerización producen un intervalo amplio, más uniformemente distribuido, de comonomeros generados *in situ*. Por consiguiente, una mayor concentración de hidrógeno producirá menores relaciones de hexeno/buteno ( $C_6^-/C_4^-$ ) y hexeno/octeno ( $C_6^-/C_8^-$ ). Si es deseable que el comonomero sea principalmente hexeno, deberá añadirse menos hidrógeno al reactor de polimerización.

La selección del cocatalizador que se pone en contacto previamente con el catalizador en unión con la adición de hidrógeno en el reactor de polimerización, es un medio de controlar adicionalmente las relaciones  $C_6^-/C_4^-$  y  $C_6^-/C_8^-$ . Cuando se usa etóxido de di-etil-aluminio (DEALE) como cocatalizador, se generan mayores concentraciones de buteno y octeno, en relación con la concentración de hexeno.

El hecho de variar el cocatalizador previamente puesto en contacto y/o variar la concentración de hidrógeno en el reactor permite controlar que la relación de  $C_6^-/C_4^-$  esté en el intervalo desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5. Normalmente, la relación  $C_6^-/C_4^-$  estará dentro del intervalo, desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4,5. La relación  $C_6^-/C_8^-$  puede ser controlada mediante la concentración de hidrógeno en el reactor y/o del cocatalizador previamente puesto en contacto, para estar dentro del intervalo desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 5; normalmente, la relación  $C_6^-/C_8^-$  está dentro del intervalo desde aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 5.

La concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización afecta también a la distribución de ramales de olefinas en el polímero de etileno resultante, como se muestra por las proporciones en tanto por ciento en moles de ramales de cadena corta (SCB's) de etilo a n-butilo ( $C_2/C_4$ ). Menores concentraciones de hidrógeno producen relaciones menores en tanto por ciento en moles de  $C_2/C_4$ ; aumentando la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización se aumenta la relación en tanto por ciento en moles de  $C_2/C_4$ . Además, concentraciones mayores de hidrógeno elevan el tanto por ciento en moles total de ramales de cadena corta en el polímero de etileno, así como el número de ramales de cadena corta por cada 10.000 carbonos de la cadena principal, en dicho polímero de etileno.

Similarmente a las proporciones de olefinas libres  $C_6^-/C_4^-$  y  $C_6^-/C_8^-$ , la selección del cocatalizador que se pone previamente en contacto con el catalizador, en unión con la adición de hidrógeno en el reactor de polimerización es una manera de controlar adicionalmente la relación en tanto por ciento en moles de  $C_2/C_4$ , el tanto por ciento en moles total de SCB's en el polímero de etileno y el número total de SCB's por cada 10.000 carbonos de la cadena principal del polímero de etileno. Cuando se utiliza como cocatalizador etóxido de di-etil-aluminio (DEALE), se producen mayores relaciones, porcentajes en moles

totales y SCB's totales que cuando el cocatalizador es tri-etilborano (TEB).

#### *Condiciones de reacción*

5 La polimerización puede ser llevada a cabo de cualquier manera conocida en la técnica para efectuar la polimerización tal como en condiciones de fase gaseosa, disolución o suspensión. Un reactor con sistema de agitación puede ser utilizado para un proceso discontinuo o la reacción puede ser llevada a cabo en régimen continuo en un reactor de bucle o en un reactor con sistema de agitación en régimen continuo.

10 Una técnica de polimerización preferida es la que es citada como procedimiento en forma de partículas o en suspensión, en donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución. Tales técnicas de polimerización son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en el documento de patente de EE.UU. 3.248.179 concedida a Norwood.

15 La temperatura preferida en el procedimiento en forma de partículas está dentro del intervalo de aproximadamente 85°C a 110°C. Dos métodos de polimerización preferidos para el procedimiento de suspensión son los que emplean un reactor de bucle del tipo descrito en el citado documento de Norwood y los que utilizan una pluralidad de reactores con sistema de agitación en serie, en paralelo o en sus combinaciones, en donde las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores. Por ejemplo,  
20 en una serie de reactores, un catalizador de cromo, que no ha sido sometido a la operación de reducción, puede ser utilizado antes o después del reactor utilizando el sistema catalizador de esta invención. En otro ejemplo específico, puede utilizarse un óxido de cromo convencional sobre un soporte predominantemente de sílice en un reactor en paralelo con un reactor que utilice el sistema catalizador de esta invención y antes de recuperar el polímero se puede combinar la influencia de la polimerización resultante.

25 El peso molecular del polímero puede controlarse por varios medios conocidos en la técnica, tales como el ajuste de la temperatura (dando temperaturas más altas pesos moleculares más bajos) e introduciendo hidrógeno adicional para disminuir el peso molecular o variando los compuestos del catalizador.

#### 30 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran diversos aspectos de la invención. Se incluyen para cada ejemplo datos acerca de las condiciones de polimerización, así como del polímero resultante. La concentración de etileno en el reactor de polimerización del tipo bucle, en cada experimento excepto el número 104,  
35 fue de aproximadamente 7 a aproximadamente 8 por ciento en peso. La concentración de etileno en el experimento número 104 fue de aproximadamente 8 a aproximadamente 9 por ciento en peso. Los cocatalizadores utilizados fueron tri-etil-borano (TEB) o etóxido de di-etil-aluminio (DEALE).

Se determinó la densidad en gramos por centímetro cúbico (g/ml) en una muestra moldeada por  
40 compresión, enfriada a aproximadamente 15°C por hora, y se acondicionó durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con las normas ASTM D 1505 y ASTM D 1928, condición C. El índice de fusión bajo alta carga (HLMI) se determinó de acuerdo con ASTM D 1238 a 190°C con un peso de 21.600 gramos. El índice de fusión (MI) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos.

#### 45 Ejemplo I

Los datos presentados en la Tabla I muestran que un aumento en la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización da como resultado una disminución en la densidad del polímero resultante. La  
50 temperatura en el reactor en el experimento número 101 fue aproximadamente 97°C; en los experimentos 102, 103 y 104, la temperatura del reactor fue aproximadamente 93°C. El sistema de catalizador de polimerización utilizado en los experimentos 101 y 102 contenía aproximadamente 13 por ciento en peso de óxido de titanio o titania (TiO<sub>2</sub>). El sistema de catalizador utilizado en los experimentos 103 y 104 contenía aproximadamente 8 por ciento en peso de TiO<sub>2</sub>.

55

60

Tabla I

Experimento n°	H <sub>2</sub> , % en moles	TEB, mg/kg	Densidad, g/ml	HLMI	MI	HLMI/MI
101	0	13	0,949	9,3	0,04	232
102	1,3	11	0,945	20,1	0,16	126
103	1,0	4	0,940	23,0	0,31	74
104	1,5	4	0,937	21,1	0,28	75

La concentración de hidrógeno en un reactor de polimerización que utiliza un sistema de catalizador reducido con monóxido de carbono tiene una influencia directa sobre la resultante densidad del polímero. Bajo condiciones sustancialmente comparables en los experimentos 101 y 102, un aumento en la concentración de hidrógeno disminuiría la densidad del polímero. El mismo resultado se observa en los experimentos 103 y 104, en donde se mantuvieron condiciones sustancialmente comparables.

## Ejemplo II

Los datos de la Tabla II ilustran el efecto que tienen el hidrógeno y el cocatalizador sobre la concentración de olefinas libres en el reactor de polimerización. Cuando el cocatalizador fue TEB, el sistema de catalizador utilizado estaba constituido por aproximadamente 8 por ciento en peso de TiO<sub>2</sub> y la temperatura del reactor fue de aproximadamente 97°C. Cuando el cocatalizador fue DEALE, el sistema de catalizador utilizado estaba constituido por aproximadamente 13 por ciento en peso de TiO<sub>2</sub> y la temperatura del reactor fue aproximadamente 93°C. Muestras de gases de salida del reactor se analizaron en cuanto al porcentaje en peso de olefinas libres.

Tabla II

Experimento n°	H <sub>2</sub> % de moles	TEB, mg/kg	DEALE, mg/kg	C <sub>6</sub> <sup>=</sup> /C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>6</sub> <sup>=</sup> /C <sub>8</sub> <sup>=</sup>	Densidad, g/ml
201	0,2	12	0	4,17	4,76	0,942
202	1,0	4	0	1,64	4,35	0,939
203	1,0	4	0	1,75	4,76	0,940
204	1,5	2	0	1,56	3,85	0,938
205	1,3	0	10	0,74	2,94	0,931

Este ejemplo muestra que cuando se añade al reactor de polimerización una menor concentración de hidrógeno, se producirá más hexeno, en relación con buteno y octeno. El hidrógeno tiene una influencia más significativa sobre la relación C<sub>6</sub><sup>=</sup>/C<sub>4</sub><sup>=</sup> que sobre la relación C<sub>6</sub><sup>=</sup>/C<sub>8</sub><sup>=</sup>. Además, se muestra que la selección de DEALE como cocatalizador reduce aun más la concentración relativa de hexeno en el reactor de polimerización. Este ejemplo muestra también que, como en el Ejemplo I, el hecho de aumentar la concentración, de hidrógeno en el reactor de polimerización disminuirá la densidad de polímero resultante.

## Ejemplo III

Los datos de la Tabla III muestran que en esta invención, la adición de hidrógeno a un reactor de polimerización produce un nuevo procedimiento para regular y controlar el copolímero resultante. La relación en tanto por ciento en moles de ramas de cadena corta (SCB's) de n-butilo respecto a etilo (C<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>), el tanto por ciento en moles total de SCB's del polímero y el número de SCB's por cada 10.000 átomos de carbono de la cadena principal, se pueden controlar por medio de la adición de hidrógeno. Además, la selección del cocatalizador puesto en contacto previamente es un medio adicional de controlar

el polímero.

Los experimentos 302, 303, 304 y 305 utilizan un sistema de catalizador que está constituido por aproximadamente 8 por ciento en peso de  $\text{TiO}_2$ . La temperatura del reactor en los experimentos 301, 302 y 303 fue aproximadamente  $97^\circ\text{C}$ ; la temperatura del reactor en los experimentos 304 y 305 fue aproximadamente  $93^\circ\text{C}$ . El experimento 306 utilizó un sistema de catalizador que estaba constituido por aproximadamente 13 por ciento en peso de  $\text{TiO}_2$  y la temperatura del reactor fue aproximadamente  $89^\circ\text{C}$ . Las muestras se analizaron en cuanto a SCB's por espectroscopía de RMN C-13.

10

Tabla III

Experi- mento n°	$\text{H}_2$ % en moles	TEB, mg/kg	DEALE, mg/kg	$\text{C}_4/\text{C}_2$	Total SCB's Mol %	SCB's 10.000 carbonos de la cadena principal	Densidad, g/ml
302	0,2	12	0	1,79	0,74	37	0,941
303	1,0	11,5	0	1,75	1,14	57	0,937
304	1,5	2	0	1,11	1,46	73	0,935
305	1,5	4	0	1,17	1,44	72	0,935
306	1,3	0	10,6	0,58	2,98	149	0,926

Este ejemplo demuestra claramente que el hecho de aumentar la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización disminuirá la relación de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_2$  en tanto por ciento en moles de SCB, aumentará el tanto por ciento en moles totales de SCB's del polímero y aumentará el número de SCB's por cada 10.000 carbonos de la cadena principal. Si el cocatalizador puesto en contacto previamente es DEALE, estos valores pueden variar incluso más significativamente. Este ejemplo demuestra también, de nuevo, que el hecho de aumentar la concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización disminuirá la densidad de polímero resultante.

40

45

50

55

60



## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un copolímero de etileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,965 g/ml, **caracterizado** porque se somete a polimerización una materia prima de alimentación de etileno en presencia de una composición de un catalizador constituida por
- (a) un catalizador que tiene un componente de cromo sobre un soporte del tipo de cogel de sílice y titania constituido por aproximadamente de 8 a 19 por ciento en peso de titania, obtenido mediante activación por calor en un ambiente que contiene oxígeno para convertir al menos una parte de cualquier cantidad de cromo en un estado de valencia inferior a su estado hexavalente, seguido por un tratamiento con monóxido de carbono bajo condiciones reductoras, y
- (b) un cocatalizador seleccionado entre compuestos de tri-alquil-boro, compuestos de alcóxidos de di-alquil-aluminio, compuestos de tri-alquil-aluminio y sus mezclas,
- en donde dichos componentes (a) y (b) son premezclados en un ambiente inerte antes de establecer contacto con dicho etileno; y mediante introducción de hidrógeno durante dicha polimerización en tal cantidad que se controle la densidad del copolímero producido dentro del intervalo anteriormente mencionado.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lleva a cabo en un reactor conectado en serie con un segundo reactor que utiliza un catalizador diferente.
3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicha activación por calor se lleva a cabo en aire a una temperatura dentro del intervalo de 400 a 900°C.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicho tratamiento con monóxido de carbono se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 300 a 500°C.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicho copolímero tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,960 g/ml.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el catalizador sobre soporte tratado con monóxido de carbono, (a), es puesto en contacto con una solución en un hidrocarburo de dicho cocatalizador (b) en un recipiente de mezcladura.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicho cocatalizador es seleccionado entre tri-etil-borano, etóxido de di-etil-aluminio y tri-etil-aluminio.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicho hidrógeno es hidrógeno de calidad electrolítica.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque dicho hidrógeno se añade al reactor de polimerización en una concentración situada en el intervalo de 0,05 a 5 por ciento en moles, basada en el diluyente del reactor.
10. El procedimiento de la reivindicación 1 llevado a cabo en régimen continuo bajo condiciones de polimerización en suspensión, en presencia de una composición de catalizador constituida por
- (a) un catalizador con un componente de cromo sobre un soporte del tipo de cogel de sílice y titania que contiene de 8 a 19 por ciento en peso de titania, obtenido mediante activación por calor a una temperatura en el intervalo de 400 a 900°C durante un tiempo de 0,5 a 50 horas, seguido por tratamiento con monóxido de carbono a una temperatura en el intervalo de 300 a 500°C y,
- (b) un cocatalizador seleccionado entre tri-etil-borano y etóxido de di-etil-aluminio en una cantidad desde 0,5 a 10 por ciento en peso, basado en el peso de componente de cromo sobre el soporte,

en donde la cantidad de hidrógeno introducida va desde 0,05 a 5 por ciento en moles, basado en el diluyente del reactor, y en donde la temperatura del reactor es mantenida en el intervalo de 85 a 110°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

---

**NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

55

60

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

---