

435 503



PATENTE DE INVENCIÓN

O.Z. 30 401

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN CATALIZADOR DE POLI-
MERIZACIÓN DE OLEFINAS.

=====

Solicitante: BASE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen-
te en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alema-
na.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento -
para la obtención de un catalizador para la polimerización de
olefinas, preparando (1) primero un xerogel de ácido silícico
de partículas finas, con un tamaño de partícula de 10 a 2.000,
especialmente de 50 a 300 μm ., cargando luego (2) este xerogel

5



5 con 0,1 a 10 por ciento en peso de trióxido crómico (referido al xerogel y calculado como cromo) o de un compuesto crómico que se transforma en trióxido crómico bajo las condiciones de la etapa (3), a partir de una solución y bajo evaporación del disolvente, y manteniendo finalmente (3) el producto resultante en una corriente de gas anhidro, conteniendo oxígeno en una concentración de más de 10 por ciento en volumen por 10 a 1.000 minutos a una temperatura de 400 a 1.100°C.

10 De esta clase de procedimientos se conocen una serie de variantes; proporcionan catalizadores que se emplean en la así llamada "polimerización Phillips" de olefinas, es decir la polimerización de olefinas a temperaturas de 80 a 160°C y presiones de olefina de 0,5 a 40 bares.

15 Las variaciones en la obtención de los catalizadores se efectúan para lograr determinados fines, por ejemplo los siguientes:

(a) Para obtener catalizadores que proporcionan un rendimiento más elevado en polimerizado, a saber:

20 (a1) catalizadores de mayor productividad, es decir sistemas en los que la cantidad en polimerizado formado por unidad en peso de catalizador es más elevada; o bien:

(a2) catalizadores de mayor actividad, es decir sistemas en los que la cantidad en polimerizado formado por unidad en peso de catalizador y por unidad de tiempo es más elevada.

25 (b) Para obtener catalizadores que desarrollan sus efectos positivos a temperaturas relativamente bajas, lo que puede ser importante para polimerizaciones en la fase seca.

30 (c) Para obtener catalizadores con los que pueden variarse en determinada forma las propiedades morfológicas de los polimerizados, por ejemplo para lograr un tamaño de grano



uniforme y/o un elevado peso específico aparente, lo que puede tener importancia para el dominio técnico de los sistemas de polimerizado, para la elaboración de los polimerizados y/o la elaboración de los polímeros.

5 (d) Para catalizadores que permiten obtener polimerizados de peso molecular relativamente bajo, aún en ausencia de reguladores de peso molecular, tales como hidrógeno, es decir polimerizados con un índice de fusión relativamente elevado (= mejor elaborabilidad).

10 (e) Para obtener catalizadores destinados para procedimientos de polimerización especiales; por ejemplo aquellos catalizadores adaptados o bien a las características específicas de la polimerización en suspensión o a las características específicas de la polimerización en ausencia de disolventes.

15 Según las experiencias actuales, entre los múltiples fines hay varios que solamente se logran, variando la preparación de los catalizadores, si se postergan otros fines.

Así, no se ha logrado hasta la fecha preparar catalizadores que permiten obtener, a escala satisfactoria, polimerizados que presentan (I) una distribución de tamaño de grano relativamente estrecha, teniendo un contenido lo más mínimo posible en las partículas finísimas indeseadas y que tienen al mismo tiempo (II) - con tal de que se preparen en ausencia de reguladores de peso molecular - un índice de fusión suficientemente elevado. Para lograr ambos fines se había que trabajar en presencia de reguladores de peso molecular, lo que a su vez tiene la desventaja, de que disminuyen considerablemente los rendimientos en polimerizado.

25 La presente invención tuvo por cometido, entre otros, presentar un catalizador que permite lograr ambos fines (I) y

30



(II) aún trabajando en ausencia de reguladores de peso molecular o en presencia de cantidades comparablemente muy pequeñas de dichos reguladores.

Se ha encontrado que el cometido propuesto puede solucionarse, utilizando un catalizador para la polimerización de olefinas que se obtiene preparando (1) primero un xerogel de ácido silícico de partículas finas, con un tamaño de partícula de 10 a 2.000, especialmente de 50 a 300 μm , cargando luego (2) este xerogel con 0,1 a 10 por ciento en peso de trióxido crómico (referido al xerogel y calculado como cromo) o de un compuesto crómico que se transforma en trióxido crómico bajo las condiciones de la etapa (3), a partir de una solución y bajo evaporación del disolvente, y manteniendo finalmente (3) el producto resultante en una corriente de gas anhidro, - conteniendo oxígeno en una concentración de más de 10 por ciento en volumen, por 10 a 1.000 minutos a una temperatura de - 400 a 1.100°C. El procedimiento conforme a la invención está caracterizado porque;

(1) en la primera etapa se prepara el xerogel de ácido silícico;

(1.1) partiendo de un hidrogel que contiene un 10 a - 25, preferentemente un 12 a 20 y especialmente un 14 a 20 por ciento en peso de sustancia sólida (calculado como dióxido silícico);

(1.2) extrayendo de este hidrogel tanta agua mediante un líquido orgánico de la serie de los alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono y/o alcanonas con 3 a 5 átomos de carbono, - hasta que el líquido orgánico ya no absorbe más agua; y

(1.3) secando el gel deshidratado, saturado con el líquido orgánico, durante el tiempo suficiente para que a 120°C



y bajo un vacío de 10 Torr no se observe ninguna pérdida de peso por 30 minutos (formación de xerogel); y

(2) se carga este xerogel en la segunda etapa a partir de una solución al 0,05 a 5 por ciento en peso de trióxido crómico en una alcanona con 3 a 5 átomos de carbono, o de un compuesto de cromo en un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono que se transforma en trióxido crómico bajo las condiciones de la etapa (3) - debiendo contener el disolvente respectivo, como máximo, un 20, preferentemente no más que un 5 por ciento en peso de agua - bajo evaporación del disolvente, con la cantidad deseada de cromo.

Acerca del procedimiento conforme a la invención se pueden dar los siguientes detalles:

(1) Primera etapa

(1.1) Los hidrogeles de ácido silícico arriba mencionados son conocidos, de manera que se puede prescindir de dar más detalles. Es preciso, sin embargo, hacer resaltar que tales hidrogeles son especialmente adecuados en el presente contexto cuando se preparan según el procedimiento descrito en la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2.103.243. Además, hay que mencionar que por hidrogeles de ácido silícico apropiados para los fines de la invención, se entienden hidrogeles en el sentido más estricto, a saber ácido silícico coagulado, conteniendo agua, así como hidrogeles correspondientes en los que hasta un 20 por ciento de átomo de silicio está sustituido por heteroátomos, especialmente aluminio, circonio y/torio.

(1.2) La extracción del agua de los hidrogeles silícicos por medio del líquido orgánico arriba indicado puede llevarse a cabo en los dispositivos de extracción usuales. Dispo-



sitivos apropiados son, por ejemplo, extractores Soxhlet o extractores de columnas. Como líquidos orgánicos se han acreditado de la serie de los alcanoles (ordenados aquí a base de su eficiencia disminuyente, y no de la rentabilidad decreciente): el terc.-butanol, el i-propanol, el etanol y metanol. De la serie de las alcanonas se ha acreditado especialmente la acetona. Claro está, que el líquido orgánico puede consistir de uno o varios de los componentes individuales, siendo preciso que el líquido contenga menos del 5, y preferentemente menos del 3 por ciento en peso de agua.

(1.3) La transformación del gel saturado con el líquido orgánico en el xerogel (secado) puede efectuarse en los dispositivos de secado comunmente empleados. Se obtienen los mejores resultados secando a temperaturas del producto de 30 a 140 °C y presiones de 1 a 760 Torr, siendo necesario, por la presión de vapor, que una temperatura creciente vaya unida con una presión creciente y vice versa. El proceso de secado puede acelerarse por una corriente de gases de arrastre, tales como nitrógeno, especialmente, a presiones relativamente elevadas.

(2) Segunda etapa

Al cargar el xerogel con el componente crómico puede procederse, convenientemente, de tal forma que se suspende el xerogel en una solución de trióxido crómico o de un compuesto de cromo que se transforma en trióxido crómico bajo las condiciones de la etapa (3) (eligiendo las cantidades de tal forma que se obtenga la relación cuantitativa deseada de xerogel: cromo), y que se evaporan los componentes líquidos, a saber la alcanona o bien el alcanol, así como, en caso dado, el agua, de la preparación, mezclando ésta constantemente y en forma en lo posible homogénea. En este caso resulta conveniente traba-



5 jar a temperaturas de entre 20 y 150°C y presiones de entre 10 y 760 Torr. No es crítico si el xerogel cargado con el componente crómico contiene una cierta humedad restante (componentes volátiles de, como máximo, un 20, especialmente de, como máximo, un 10 por ciento en peso, referido al xerogel).- Componentes crómicos apropiados en el contexto dado son, sobre todo, el trióxido crómico, así como el hidróxido crómico, además las sales solubles del cromo trivalente con un ácido orgánico o inorgánico, tales como el acetato, oxalato, sulfato, nitrato; -
10 se prestan en especial las sales de aquellos ácidos que al activarlos se transforman sin dejar residuos en cromo (VI). También pueden utilizarse los compuestos de cromo en forma de quelatos, tales como el acetilacetonato crómico.

(3) Tercera etapa

15 Esta etapa sirve para la activación del catalizador; -- puede llevarse a cabo en forma usual, es decir, especialmente bajo condiciones que garantizan que el catalizador terminado - contenga el cromo - por lo menos parcialmente - en estado hexavalente. Los métodos de procedimiento correspondientes se describen por ejemplo en la publicación de solicitud de patente -
20 alemana DOS 1.520.467, hoja 3, línea 11, hasta hoja 4, línea - 3.

25 Los catalizadores preparados conforme a la invención - se prestan para la homo y copolimerización de olefinas, por -- ejemplo, monoolefinas con 2 a 8 átomos de carbono; son especialmente adecuados para la polimerización de etileno. La polimerización como tal puede llevarse a cabo en forma usual (véase la memoria de patente alemana 1.051.004, así como los perfeccionamientos publicados) pudiendo trabajar especialmente en
30 suspensión así como en fase seca. Por lo general, no es neces



rio emplear hidrógeno como regulador de peso molecular, pudiéndose, sin embargo, utilizar adicionalmente cantidades muy pequeñas de dichos reguladores.

En la polimerización de olefinas mediante los catalizadores preparados conforme a la invención, resulta especialmente ventajoso el que los catalizadores poseen una productividad especialmente elevada. Los componentes de catalizador en el polimerizado son tan reducidos que no estorban, por lo que se puede prescindir, por lo general, de eliminarlos, para que normalmente se necesitaría otro paso procesual.

EJEMPLO I

OBTENCION DEL CATALIZADOR

Se procede de tal forma que:

(1) en la primera etapa se prepara un xerogel de ácido silícico: (1.1) partiendo de un hidrogel silícico conteniendo un 15 por ciento en peso de sustancia sólida (calculado como dióxido silícico; (1.2) extrayendo de este hidrogel en un extractor Soxhlet mediante i-propanol (anhidro) el agua durante tanto tiempo hasta que el líquido orgánico ya no absorbe más agua; y (1.3) secando el gel deshidratado y saturado con el líquido orgánico obtenido durante tanto tiempo (10 Torr, 140°C, 8 horas) que a 120°C y bajo vacío de 10 Torr ya no se presente ninguna pérdida de peso por 30 minutos (formación de xerogel) y aislando, a continuación, la fracción tamizada de 100 a 300 μm ; (2) se carga este xerogel en la segunda etapa a partir de una solución al 1 por ciento en peso de trióxido crómico en acetona - que contiene un 3 por ciento en peso de agua bajo evaporación del disolvente, con la cantidad deseada de trióxido crómico (1 por ciento en peso, referido al xerogel y calculado como cromo) (recipiente de agitación con dispositivo de succión, --



temperatura que sube de ebullición a 120°C); y

(3) se mantiene, en la tercera etapa, el producto obtenido por 90 minutos en un lecho fluidizado formado por aire anhidro a una temperatura de 720°C.

5

POLIMERIZACION

Se polimeriza en ausencia de disolventes según el estado de la técnica (véase la memoria de patente alemana 1.008.000) empleando, sin embargo, el catalizador obtenido en la forma arriba descrita.

10

Trabajando en la caldera de agitación bajo una presión etilénica de 35 bares y a una temperatura de 106°C, se obtienen dentro de 2 horas, por parte en peso de catalizador 3.330 partes en peso de polietileno que presenta un HLMI (= índice de fusión $190 / 20 \left[\frac{g}{10 \text{ min}} \right]$ según ASTM 1238-65T) de 25,3, y una distribución de tamaño de grano relativamente estrecha, faltando casi por completo las partículas de tamaño finísimo.

15

EJEMPLO COMPARATIVO

La polimerización arriba descrita se repite bajo condiciones idénticas, con la única diferencia de que se emplea en lugar del catalizador conforme a la invención un catalizador comercial y que actualmente se utiliza para la polimerización de etileno a escala industrial, que también está formado de un xerogel silícico que contiene un 1 por ciento en peso de trióxido crómico (referido al xerogel y calculado como cromo).

20

En este caso se obtienen dentro de 2 horas por parte en peso de catalizador 1.020 partes en peso de polietileno que presenta un HLMI de 1.7.

25

EJEMPLO II

OBTENCION DEL CATALIZADOR

Se procede de tal forma que

30



(1) en la primera etapa se prepara un xerogel de ácido silícico; (1.1) partiendo de un hidrogel silícico conteniendo un 17 por ciento en peso de sustancia sólida (calculado como dióxido silícico); (1.2) extrayendo de este hidrogel en un extractor Soxhlet mediante acetona (contenido de agua: menos del 1%) el agua durante tanto tiempo hasta que el líquido orgánico ya no absorbe más agua; y (1.3) secando el gel deshidratado y saturado con el líquido orgánico obtenido durante tanto tiempo (10 Torr, 130°C, 7 horas) que a 120°C y bajo vacío de 10 Torr ya no se presente ninguna pérdida de peso por 30 minutos (formación de xerogel) y aislando, a continuación, la fracción tamizada de 100 a 300 μm ;

(2) se carga este xerogel en la segunda etapa a partir de una solución al 0,7 por ciento en peso de trióxido cromo en acetona - que contiene un 3 por ciento en peso de agua - bajo evaporación del disolvente, con la cantidad deseada de trióxido cromo (1 por ciento en peso, referido al xerogel y calculado como cromo) (recipiente de agitación con dispositivo de succión, temperatura que sube de ebullición a 120°C); y

(3) se mantiene, en la tercera etapa, el producto obtenido por 70 minutos en un lecho fluidizado formado por aire anhidro a una temperatura de 800°C.

POLIMERIZACION

Se polimeriza en suspensión (pentano) según el estado de la técnica (véase la memoria de patente alemana 1.051.004) empleando, sin embargo, el catalizador obtenido en la forma arriba descrita.

Trabajando en la caldera de agitación bajo una presión crítica de 40 bares y a una temperatura de 102°C, se obtienen dentro de 2 horas por parte en peso de catalizador 9.340 par-



tes en peso de polietileno que presenta un HLMI (=índice de fusión 190/20 [g/10 min] según ASTM 1238-65T) de 16,0, y una distribución de tamaño de grano relativamente estrecha, faltando casi por completo las partículas de tamaño finísimo.

EJEMPLO COMPARATIVO

La polimerización arriba descrita se repite bajo condiciones idénticas, con la única diferencia de que se emplea en lugar del catalizador conforme a la invención un catalizador comercial y que actualmente se utiliza para la polimerización de etileno a escala industrial, que también está formado de un xerogel silíceo que contiene un 1 por ciento en peso de trióxido crómico (referido al xerogel y calculado como cromo).

En este caso se obtienen dentro de 2 horas por parte en peso de catalizador 6.280 partes en peso de polietileno que presenta un HLMI de 3,6.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en la República Federal Alemana con el número y fecha siguientes: nº P-24 11 735.9 de 12 de marzo de 1974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALI-



ZADOR PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS ; caracterizándose --
por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de un catalizador
de polimerización de olefinas, preparando (1) primero: un xero-
5 gel de ácido silícico de partículas finas, con un tamaño de --
partícula de 10 a 2.000 μm , cargando luego (2) este xerogel --
con 0,1 a 10 por ciento en peso de trióxido crómico, (referido
al xerogel y calculado como cromo), o de un compuesto crómico
que se transforma en trióxido crómico bajo las condiciones de
10 la etapa (3), a partir de una solución y bajo evaporación del
disolvente, y manteniendo finalmente (3) el producto resultan-
te en una corriente de gas anhidra, conteniendo oxígeno en una
concentración de más de 10 por ciento en volumen por 10 a 1.000
minutos a una temperatura de 400 a 1.100°C, caracterizado por-
15 que comprende lo siguiente:

(1) en la primera etapa se prepara el xerogel de ácido silíci-
co: (1.1) partiendo de un hidrogel silícico que contiene un 10
a 25 por ciento en peso de sustancia sólida (calculado como dió-
xido silícico), (1.2) extrayendo de este hidrogel tanta agua --
20 mediante un líquido orgánico de la serie de los alcoholes con
1 a 4 átomos de carbono y/o alcanonas con 3 a 5 átomos de car-
bono, hasta que el líquido orgánico ya no absorbe más agua, y
(1.3) secando el gel deshidratado, saturado con el líquido or-
gánico durante el tiempo suficiente para que a 120°C y bajo un
25 vacío de 10 Torr no se observe ninguna pérdida de peso por 30
minutos (formación de xerogel); y

(2) se carga este xerogel en la segunda etapa a partir de una
solución al 0,05 a 5 por ciento en peso de trióxido crómico en
una alcanona con 3 a 5 átomos de carbono, o de un compuesto de
30 cromo en un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono, que se trans-



forma en trióxido crómico bajo las condiciones de la etapa (3) - debiendo contener el disolvente respectivo, como máximo, un 20 por ciento en peso de agua - bajo evaporación del disolvente con la cantidad deseada de cromo.

3.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS; tal y como queda sustancialmente descrito, en la presente memoria.

Esta memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 MAR. 1975

Madrid,

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y RODRIGUEZ
p. p. Firmados: L. Gaste Ferrández