

445718

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NÚMERO	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

40	PRIORIDADES	42	FECHA	43	PAIS
	41 NÚMERO				
	P 25 09 261.9		4 de marzo de 1975		Alemania.
- 4 FEB. 1977					

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

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS OLEFINICOS.

71	SOLICITANTE (S)
	BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Hans Frielingsdorf. Dr. Wolfgang Gruber y Dr. Heinz Mueller-Tamm.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de
polimerizados olefínicos por polimerización de α -monoolefinas con 2 a 8
átomos de carbono a temperaturas de 60 a 160°C y presiones olefínicas de
0,5 a 40 bares, mediante un catalizador de xerogel silícico/trióxido
5 crómico, que se obtiene preparando (1) primero un xerogel de ácido silícico
de partículas finas, con un tamaño de partícula de 10 a 2000, especialmente
de 50 a 300 μ m, 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 condi-
10 ciones de la etapa (3), a partir de una solución y bajo evaporación del di-
solvente, y manteniendo finalmente (3) el producto resultante en una cor-
riente de gas anhidra, conteniendo oxígeno en una concentración de más de
10 por ciento en volumen por 10 a 1000 minutos a una temperatura de 400 a
1100°C.

15 De esta clase de procedimientos se conocen una serie de variantes que se
diferencian en el tipo de catalizador de xerogel silícico/trióxido crómico
empleado.

Las modificaciones en la obtención de los catalizadores se realizan para
lograr determinados fines.

20 La presente invención tuvo por cometido, entre otros, presentar un procedi-
miento catalítico con el cual se logra obtener, aún trabajando en ausencia
de reguladores de peso molecular, tales como hidrógeno, o en presencia de
cantidades comparablemente muy pequeñas de dichos reguladores, unos poli-

merizados de peso molecular relativamente elevado (= mejor elaborabilidad).

Se ha encontrado que el cometido propuesto puede solucionarse utilizando dentro del marco del procedimiento predefinido un catalizador cuyo componente de xerogel de ácido silícico se prepara en forma especial a partir de un hidrogel de ácido silícico con un contenido en sustancia sólida relativamente elevado y se carga el xerogel en forma especial con el componente crómico.

El objeto de la presente invención consiste, por lo tanto, en un procedimiento para la obtención de polimerizados olefínicos, por polimerización de α -monocolefinas con 2 a 8 átomos de carbono, especialmente etileno a temperatura de 60 a 160, especialmente 80 a 110°C, y presiones olefínicas de 0,5 a 40, especialmente 4 a 15 bares mediante un catalizador de xerogel silícico/trióxido crómico, que se obtiene preparando (1) primero un xerogel de ácido silícico de partículas finas, con un tamaño de partícula de 10 a 2000, especialmente de 50 a 300 μ m, 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 anhidra, conteniendo oxígeno en una concentración de más de 10 por ciento en volumen por 10 a 1000 minutos a una temperatura de 400 a 1100°C. El procedimiento conforme a la invención está caracterizado porque como catalizador de xerogel silícico/trióxido crómico se utiliza uno que se obtiene de tal forma que

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

- (1.1) partiendo de un hidrogel de ácido silícico 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),
- 5 (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,
- 10 (1.3) extrayendo del gel deshidratado así obtenido y saturado con el líquido orgánico procedente de la etapa (1.2) mediante un hidrocarburo u oxahidrocarburo que presenta un punto de ebullición a 1 bar de -20 a $+40^{\circ}\text{C}$, así como un calor de evaporación de menos de 7 kcal/mol y que está en estado líquido el líquido orgánico procedente de la etapa (1.2) durante el tiempo suficiente para que el hidrocarburo u oxahidrocarburo ya no absorbe más líquido orgánico de la etapa (1.2), y
- 15 (1.4) secando el gel deshidratado obtenido, saturado con el hidrocarburo u oxahidrocarburo 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
- 20 (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
- 25 - 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

5 (1.1) Los hidrogeles de ácido silícico con el contenido en sustancia
sólida relativamente elevado arriba mencionado son conocidos, de
manera que se puede prescindir de dar más detalles. Es preciso,
sin embargo, hacer resaltar que tales hidrogeles son especialmen-
te adecuados en el presente contexto cuando se preparan según el
procedimiento descrito en la publicación de solicitud de patente
10 alemana DOS 2 103 243. Además, hay que mencionar que por hidro-
geles 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 corres-
pondientes en los que hasta un 20 por ciento por átomo del silicio
15 está sustituido por heteroátomos, especialmente aluminio, circonio
y/o torio.

(1.2) La extracción del agua de los hidrogeles silícicos por medio del
líquido orgánico arriba indicado puede llevarse a cabo en los dis-
positivos de extracción usuales. Dispositivos apropiados son, por
20 ejemplo, extractores Soxhlet o extractores de columnas. Como
líquidos orgánicos se han acreditado de la serie de los alcoholes
(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
25 especialmente la acetona. Claro está, que el líquido orgánico puede

consistir en uno o varios de los componentes individuales, siendo preciso que el líquido contenga antes de la extracción menos del 5, y preferentemente menos del 3 por ciento en peso de agua.

5 (1.3) Para esta etapa de extracción vale análogamente lo mismo que para la etapa de extracción (1.2) en lo tocante a (i) los dispositivos de extracción, (ii) el agente de extracción en forma de una o varias sustancias individuales, así como (iii) el contenido en agua del agente de extracción. Ya que el agente de extracción se ha de utilizar en estado líquido durante el proceso de extracción es lógico que para dicho proceso es preciso elegir condiciones de temperatura y presión bajo las cuales esté asegurado que el agente de extracción permanezca en estado líquido. Agentes de extracción apropiados son p.e.j. los siguientes hidrocarburos o bien oxahidrocarburos (significando "p.e." el punto de ebullición a 1 bar en °C y "H" el calor de evaporación a la temperatura de ebullición en kcal/mol): i-pentano (p.e. = 27,8; H = 5,9), buteno-1 (p.e. = -0,3; H = 5,2), n-pentano (p.e. = 36; H = 6,2) y dietiléter (p.e. = 34,6; H 6,6). Son especialmente apropiados el dietiléter y el i-pentano.

10
15
20 (1.4) La transformación del gel saturado con el hidrocarburo o bien oxahidrocarburo 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 cre-

25

ciente y vice versa. El proceso de secado puede acelerarse por una corriente de gases de arrastre, tal como nitrógeno, especialmente a presiones relativamente elevadas.

(2) SEGUNDA ETAPA

5 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 10 la alcanona o bien el alcohol, 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 trabajar a temperaturas de entre 20 a 150°C y presiones de entre 10 y 760 Torr. No es crítico si 15 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 20 solubles del cromo trivalente con un ácido orgánico o inorgánico, tales como el acetato, oxalato, sulfato, nitrato; 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

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 alemana DOS 1 520 467, hoja 3, línea 11, hasta hoja 4, línea 3.

La característica del procedimiento conforme a la invención consiste en el nuevo catalizador a utilizar.

Por lo demás, el procedimiento puede llevarse a cabo según los métodos tecnológicos acostumbrados, por ejemplo, en forma discontinua, en etapas o en forma continua, en suspensión, en solución, o en ausencia de disolventes, obteniéndose en los dos últimos casos los resultados más favorables. Estos métodos tecnológicos, en otras palabras: las variantes tecnológicas de la polimerización de olefinas según Phillips se conocen de la literatura (véase, por ejemplo, la memoria de patente alemana 1 051 004 sobre el particular y los perfeccionamientos publicados) y de la práctica, de manera que se puede prescindir de dar más detalles.

Cabe añadir que el nuevo procedimiento se presta para la homo y copolimerización de olefinas, por ejemplo, de α -monoolefinas con 2 a 8 átomos de carbono; es sobre todo apropiado para la obtención de homopolímeros del etileno. En caso de preparar copolimerizados del etileno con α -monoolefinas, o de preparar homopolimerizados de α -monoolefinas entran

en consideración como α -monoolefinas, sobre todo, el propeno, buteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1 y el octeno-1. Por lo general, no es necesario emplear hidrógeno como regulador de peso molecular, pudiéndose, sin embargo utilizar adicionalmente cantidades muy pequeñas de dichos reguladores.

5 Finalmente cabe anotar: En la polimerización de olefinas mediante el procedimiento de 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.

10

EJEMPLO 1

OBTENCION DEL CATALIZADOR

Se procede de tal forma que

- (1) en la primera etapa se prepara un xerogel de ácido silícico
 - 15 (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,
 - 20 (1.3) extrayendo del gel deshidratado, saturado con i-propanol así obtenido mediante isopentano en estado líquido (anhidro) el i-propanol durante el tiempo suficiente para que el iso-pentano ya no absorbe más i-propanol, y
 - 25 (1.4) secando el gel deshidratado y saturado con iso-pentano obtenido durante tanto tiempo (10 Torr, 120°C, 20 horas) que a 120°C y bajo

vacio 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 ,

- 5 (2) se carga este xerogel en la segunda etapa a partir de una solución al 1 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
- 10 (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.

POLIMERIZACION

- 15 Se trabaja con una caldera de agitación (volumen útil de 1 litro) en que se encuentran 70 g de polietileno en forma de sémola (como lecho seco) que se mezclan con 0,07 g del catalizador obtenido en la forma arriba descrita.

La polimerización propiamente dicha se realiza bajo una presión etilénica - mantenida constante - 35 bares y a una temperatura de 160°C por un periodo de 2 horas.

- 20 Se obtienen dentro de 2 horas por parte en peso de catalizador 3400 partes en peso de polietileno que presenta un HLMPI (= índice de fusión 190/20 [g/10 min] según ASTM 1238-65T) de 29.

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 cromo (referido al xerogel y calculado como cromo).

En este caso se obtienen dentro de 2 horas por parte en peso de catalizador 1500 partes en peso de polietileno que presenta un HLMÍ de 6.

EJEMPLO 2

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 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,
 - (1.3) extrayendo del gel deshidratado, saturado con acetona así obtenido la acetona mediante dietiléter en estado líquido hasta que el dietiléter ya no absorbe más acetona, y
 - (1.4) secando el gel deshidratado y saturado con el líquido orgánico obtenido durante tanto tiempo (10 Torr, 120°C, 20 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 μ m,
- (2) se carga este xerogel en la segunda etapa a partir de una solución al

- 0,7 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
- 5 (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 300°C.

POLIMERIZACION

- Se trabaja en una caldera de agitación (volumen útil de 1 litro) en que se encuentran 3130 g de pentano anhidro (como agente de suspensión) que se mezclan con 0,2 g del catalizador obtenido en la forma arriba descrita.
- 10

La polimerización propiamente dicha se efectúa bajo una presión etilénica - mantenida constante - de 40 bares y a una temperatura de 105°C por un período de 2 horas.

- Se obtienen dentro de 2 horas por parte en peso de catalizador 10 400 partes en peso de polietileno que presenta un MFI (= índice de fusión 190/20 [g/10 min] según ASTM 1238-65T) de 19.
- 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
- 20

(referido al xerogel y calculado como cromo).

En este caso se obtienen dentro de 2 horas por parte en peso de catalizador 7200 partes en peso de polietileno que presenta un HIMI de 7.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10

REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la obtención de polimerizados olefínicos por polimerización de α -monoolefinas con 2 a 8 átomos de carbono a temperaturas de 60 a 160°C y presiones olefínicas de 0,5 a 40 bares, mediante un catalizador de xerogel silícico/trióxido crómico, que se obtienen preparando (1) primero un xerogel de ácido silícico de partículas finas, con un tamaño de partícula de 10 a 2000 μ m, 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 anhidra, conteniendo oxígeno en una concentración de más de 10 por ciento en volumen por 10 a 1000 minutos a una temperatura de 400 a 1100°C, caracterizado porque:

15

20

25

- (1) en la primera etapa se prepara el xerogel de ácido silícico
- (1.1) partiendo de un hidrogel silícico que contiene un 10 a 25 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,
- (1.3) extrayendo del gel deshidratado así obtenido y saturado con el líquido orgánico procedente de la etapa (1.2) mediante un hidrocarburo u oxahidrocarburo que presenta un punto de ebullición a 1 bar de -20 a $+40$ °C, así como un calor de evaporación de menos de 7 kcal/mol y que está en estado líquido el líquido orgánico procedente de la etapa (1.2) durante el tiempo suficiente para que el hidrocarburo u oxahidrocarburo ya no absorbe más líquido orgánico de la etapa (1.2), y
- (1.4) secando el gel deshidratado, saturado con el hidrocarburo u oxahidrocarburo obtenido 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

5 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 por ciento en peso de agua - bajo evaporación del disolvente con la cantidad deseada de cromo.

2ª.- Procedimiento para la obtención de polimerizados olefinicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

3 de Mayo de 1976

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

GÓMEZ AULLS Y MURDÍ
Firmador: L. Guals Fernández

