

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 924**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2003 E 03737968 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 1507805**

54 Título: **Método para producir una poli-1-olefina en presencia de un catalizador de Ziegler**

30 Prioridad:

29.05.2002 DE 10223798

17.06.2002 US 389683 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.03.2014

73 Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)

BRÜHLER STRASSE 60

50389 WESSELING, DE

72 Inventor/es:

BÖHM, LUDWIG y

BERTHOLD, JOACHIM

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 450 924 T3

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 (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir una poli-1-olefina en presencia de un catalizador de Ziegler

5 El presente invento se refiere a un método para producir una poli-1-olefina en presencia de un catalizador Ziegler producido a partir de una dispersión de alcóxido de magnesio gelatinosa.

10 La reacción de alcóxidos de magnesio $Mg(OR^1)(OR^2)$ o alcóxidos de magnesio "complejos" con compuestos de titanio, zirconio, vanadio o cromo permite la producción de sólidos que, junto con compuestos organometálicos del grupo 1, 2 o 13 de la Tabla Periódica (los grupos se citan como se publica, por ejemplo, en Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición (1995-1996), dando catalizadores excelentes para la polimerización de olefinas.

15 Se conoce un método para la polimerización de 1-olefinas en presencia de un catalizador mixto cuyo componente(a) se ha producido mediante reacción de alcóxidos de magnesio con compuestos de titanio conteniendo halógeno tetravalentes (véase US-A 3.644.318). Los alcóxidos de magnesio se utilizan de igual forma que se encuentran en el comercio. Los polímeros obtenibles con este método tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha.

20 Se conoce también un método para producir un catalizador Ziegler en donde se hace reaccionar un alcóxido de magnesio disuelto con un compuesto de Ti o V conteniendo halógeno y un alcóxido de metal de transición (véase la EP-A 0 319 173). Las partículas de catalizador formadas en el método son esféricas y tienen un tamaño de partícula medio entre 10 y 70 μm .

25 Por último se conoce también para que el componente de metal de transición utilizado sea un producto de la reacción de un compuesto de titanio conteniendo halógeno tetravalente con un alcóxido de magnesio que contenga por lo menos el 40% en peso de partículas con un diámetro inferior a 63 μm (véase la EP-A0 223 011). Se obtiene un alcóxido de magnesio que tiene este tamaño de partícula, entre otros, molturando un producto comercial en un molino de bolas. El alcóxido de magnesio se utiliza como una suspensión en un hidrocarburo inerte.

30 Se ha descrito también en la EP-A 0 532 551 que se obtienen catalizadores de Ziegler que tienen actividad de alta a muy alta y con la posibilidad de controlar la distribución de tamaño de las partículas del polímero si se utiliza el alcóxido de magnesio en forma de una dispersión gelatinosa. Esta dispersión gelatinosa se obtiene suspendiendo el alcóxido de magnesio que se encuentra en el comercio en un hidrocarburo inerte y dispersando esta suspensión bajo un gas protector (Ar o N_2) en una unidad de dispersión que tenga una herramienta de cizalladura de alta prestación (por ejemplo ^RSupratorn, Krupp-Buckau, Alemania) durante un período de varias horas o días con fuerte refrigeración.

35 No obstante los catalizadores conocidos son todavía insatisfactorios por cuanto que se producen todavía en el catalizador pequeñas proporciones de partículas toscas y por consiguiente en el polvo de polímero. Esto resulta en inhomogeneidades en el producto, que son conocidos como ojos de pez y deben reducirse con medidas apropiadas.

40 El objeto del presente invento ha sido, por consiguiente, encontrar un método para producir poliolefinas en presencia de un catalizador Ziegler cuyo primer componente sea el producto de la reacción de una dispersión de alcóxido de magnesio gelatinosa con un compuesto de metal de transición, en donde la dispersión de alcóxido de magnesio se produzca de modo que la poliolefina producida utilizando el catalizador tenga una cantidad significativamente menor de fracciones toscas que de conformidad con el arte anterior.

45 Este objeto se obtiene con un método para producir una poli-1-olefina mediante polimerización de una 1-olefina de la fórmula $R^4CH=CH_2$, en donde R^4 es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en suspensión, en solución o en la fase gaseosa, a una temperatura entre 20 y 200°C y una presión de 0,5 a 50 bar, en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción de un alcóxido de magnesio con un compuesto de metal de transición (componente a) y un compuesto organometálico (componente b), cuyo componente (a) se ha producido haciendo reaccionar un compuesto de metal de transición de titanio, zirconio, vanadio o cromo con una dispersión gelatinosa del alcóxido de magnesio en un hidrocarburo inerte, cuya características caracterizante ha de considerarse como que la dispersión gelatinosa del alcóxido de magnesio se obtiene mediante agitación, utilizando un elemento de agitación o cizalladura de alta prestación, una suspensión en polvo de alcóxido de magnesio con un tamaño de partícula medio, expresado como el valor d_{50} , en el rango de 50 a 1000 μm , de preferencia entre 200 y 600 μm , en un hidrocarburo inerte en donde el alcóxido de magnesio es insoluble, y que la suspensión del polvo de alcóxido de magnesio se ha sometido, antes de la conversión en la dispersión, a tratamiento térmico a una temperatura que oscila entre 40 y 150°C, de preferencia entre 60 y 120°C, durante un periodo de tiempo entre 10 y 60 100 horas.

65 La dispersión de alcóxido de magnesio gelatinosa producida de conformidad con el invento mediante agitación, utilizando un elemento de agitación, o cizalladura, utilizando un utensilio de alta prestación, de una suspensión del polvo de alcóxido de magnesio molturado en un hidrocarburo inerte en donde el alcóxido de magnesio es insoluble exhibe sedimentación mas lenta de la fracción sólida y una proporción espacial superior de la fracción sólida en la

dispersión después de completada la sedimentación de la fracción sólida, expresado como el volumen porcentual, que la suspensión del polvo de alcóxido de magnesio molido utilizado en el mismo hidrocarburo inerte con la misma relación de fracción sólida inicialmente introducida a la fracción hidrocarbúrica, expresado como el porcentaje en peso y a la misma temperatura.

5 Una dispersión gelatinosa del tipo de conformidad con el invento se produce mediante agitación, utilizando un elemento de agitación, o cizalladura, utilizando un utensilio de cizalladura de alta prestación, de una suspensión del polvo de alcóxido de magnesio molido en un hidrocarburo inerte en donde es insoluble el alcóxido de magnesio, en un recipiente inertizado, estando presente el mismo número medio de partículas en cada incremento de volumen de la mezcla. La agitación que utiliza un elemento de agitación o cizalladura que emplea un utensilio de cizalladura de alta prestación, se lleva a cabo de preferencia de conformidad con el invento a una temperatura en el rango entre 10 y 150°C, de preferencia entre 20 y 100°C, durante un periodo entre 1 y 24 horas, de preferencia entre 2 y 20 horas, en un hidrocarburo inerte en donde son insolubles las partículas de alcóxido de magnesio molidas.

15 El invento se refiere además al catalizador utilizado en este método.

El componente (a) se produce utilizando un alcóxido de magnesio que se encuentra en el comercio. Este alcóxido de magnesio puede ser un alcóxido de magnesio "simple" de la fórmula $Mg(OR^1)(OR^2)$, en donde R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos son $Mg(OCH_3)_2$, $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OiC_3H_7)_2$, $Mg(OnC_4H_9)_2$, $Mg(OCH_3)(OC_2H_5)$ y $Mg(OC_2H_5)(OnC_3H_7)$. Es también posible utilizar un alcóxido de magnesio "simple" de la fórmula $Mg(OR)_nX_m$ en donde X = halógeno, $(SO_4)_{1/2}$, OH, $(CO_3)_{1/2}$, $(PO_4)_{1/3}$ o Cl, R tiene el significado antes indicado de R^1 o R^2 , y $n + m = 2$.

25 Sin embargo es también posible utilizar un alcóxido de magnesio "complejo". El término alcóxido de magnesio "complejo" denota un alcóxido de magnesio que, además de magnesio, contiene por lo menos un metal del grupo 1, 2, 13 o 14 de la Tabla Periódica. Ejemplos de un alcóxido de magnesio complejo de este tipo son:
 $[Mg(OiC_3H_7)_4]Li_2$; $[Al_2(OiC_3H_7)_8]Mg$; $[Si(OC_2H_5)_6]Mg$; $[Mg(OC_2H_5)_3]Na$; $[Al_2(OiC_4H_9)_8]Mg$; $[Al_2(OsecC_4H_9)_6(OC_2H_5)_2]Mg$.

30 Los alcóxidos de magnesio complejos (sales alcox) se producen con métodos conocidos.

Se da preferencia al empleo de los alcóxidos de magnesio simples, en particular $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(On)C_3H_7)_2$ o $Mg(OiC_3H_7)_2$. El alcóxido de magnesio se utiliza en forma pura.

35 El $Mg(OC_2H_5)_2$ que se encuentra en el comercio tiene generalmente la especificación siguiente:

Contenido de Mg	21 - 22% en peso
$MgCO_3$	≤ 1% en peso
Contenido de C_2H_5OH	0,3% en peso

40 El diámetro de partícula medio es de 400 μm , teniendo por lo menos el 90% de las partículas un diámetro de partícula en el rango de 200 a 1200 μm .

45 El alcóxido de magnesio que se encuentra en el comercio que tiene un diámetro de partícula medio de alrededor de 400 μm se suspende, de conformidad con el invento, en un medio de suspensión orgánico, de preferencia un hidrocarburo inerte, en un contenedor inertizado y luego se somete a un tratamiento térmico. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo, particularmente, de preferencia, a una temperatura entre 80 y 110°C y durante un periodo de tiempo entre 20 y 75 horas, siendo favorable para la suspensión que se mantenga en movimiento durante el tratamiento térmico mediante un agitador.

50 Para los fines del invento un contenedor se considera como inertizado si la proporción de gases del ambiente atmosférico en todo el espacio interior del contenedor que entra en contacto con el alcóxido de magnesio durante la suspensión y tratamiento térmico subsiguiente se ha reducido a menos del 1% en volumen por desplazamiento con gases inertes. Para las finalidades del presente invento por gases inertes se entiende, en particular, nitrógeno y argón.

55 Hidrocarburos inertes apropiados de conformidad con el invento son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como butano, pentano, hexano, heptano, isooctano, ciclohexano y metilciclohexano, e hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno; fracciones de diesel o gasolina hidrogenadas que se han liberado cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y puede utilizarse también humedad.

60 Para la producción del componente (a) del catalizador de Ziegler, la dispersión gelatinosa se hace reaccionar luego en una etapa o en una pluralidad de etapas con un compuesto de Ti ($TiCl_4$, $Ti(OR)_4$, entre otros), un compuesto de Zr ($Zr(OR)_4$, $ZrCl_2(OCOC_6H_5)_2$, entre otros), un compuesto V (VCl_4 , $VOCl_3$, entre otros) o un compuesto de cromo (CrO_2Cl_2 , entre otros).

65 La dispersión de alcóxido de magnesio gelatinosa se hace reaccionar así con el compuesto de metal de transición a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, de preferencia entre 60 y 90°C, en presencia de un hidrocarburo inerte con

agitación a una velocidad del agitador correspondiente a las exigencias. Se utiliza de 0,05 a 5 mol del compuesto de metal de transición, de preferencia de 0,1 a 3,5 mol, por mol de alcóxido de magnesio. La duración de la reacción es de 0,5 a 8 horas, de preferencia de 2 a 6 horas.

- 5 Se obtiene un sólido conteniendo magnesio y metal de transición que es insoluble en hidrocarburo y que se refiere para los fines del invento como componente (a). El componente (a) forma una suspensión (sólida/líquida) con el hidrocarburo inerte.

10 El catalizador de polimerización para utilizarse de conformidad con el invento se produce combinando el componente (a) y un compuesto organometálico de un metal del grupo 1, 2 o 13 de la Tabla Periódica (componente b). El componente (a) como una suspensión puede hacerse reaccionar directamente con el componente (b).

15 El componente (b) utilizado es de preferencia un compuesto de organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio apropiados son compuestos de organoaluminio conteniendo cloro, los monocloruros de dialquilaluminio de la fórmula R^3_2AlCl o sesquicloruros de alquilaluminio de la fórmula $R^3Al_2Cl_3$ en donde R^3 es un radical alquilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono. Ejemplos que pueden citarse son $(C_2H_5)_2AlCl$, $(iC_4H_9)_2AlCl$ y $C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Es también posible utilizar mezclas de estos compuestos.

20 El producto de la reacción del componente (a) y componente (b) se convierte luego en un sistema activo con un compuesto de organoaluminio el llamado cocatalizador. Apropiados para esta finalidad son compuestos de organoaluminio exentos de cloro, tal como trialquilaluminio AlR^3_3 o hidruros de dialquilaluminio de la fórmula AlR^3_2H , en donde R^3 es un radical alquilo con 1 a 16 átomos de carbono. Ejemplos son $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(C_3H_7)_2H$, $Al(iC_4H_9)_3$, $Al(iC_4H_9)_2H$, $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(C_2H_5)(C_{12}H_{25})_2$ y $Al(iC_4H_9)(C_{12}H_{25})_2$.

25 El cocatalizador utilizado puede ser también mezclas de compuestos organometálicos de metales del grupo 1, 2 o 13 de la Tabla Periódica, en particular mezclas de diferentes compuestos de organoaluminio.

Las mezclas que siguen pueden citarse a título de ejemplo:

30 $Al(C_2H_5)_3$ y $Al(iC_4H_9)_3$, $Al(C_2H_5)_3$ y $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_4H_9)_2H$ y $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(iC_4H_9)_3$ y $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_2H_5)_3$ y $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(iC_4H_9)_3$ y $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(C_2H_5)_3$ y $Al(C_{16}H_{33})_3$, $Al(C_3H_7)_3$ y $Al(C_{18}H_{37})_2(iC_4H_9)$, $Al(C_2H_5)_3$ e isoprenilaluminio (= producto de la reacción de isopreno con $Al(iC_4H_9)_3$ o $Al(iC_4H_9)_2H$).

35 El catalizador y cocatalizador pueden mezclarse antes de la polimerización en un reactor de tanque agitado a una temperatura comprendida entre -30 y 150°C, de preferencia entre -10 y +120°C. Sin embargo es también posible combinar catalizador y cocatalizador directamente en el reactor de polimerización a una temperatura comprendida entre 20 y 200°C. Sin embargo, la adición del cocatalizador puede llevarse a cabo también en dos etapas pre-activando el catalizador que comprende el componente (a) y el componente (b) con una primera porción del cocatalizador a una temperatura comprendida entre -300 y 150°C antes de la reacción de polimerización y llevando as cabo la ulterior adición de una porción adicional del mismo u otro cocatalizador en el reactor de polimerización a una temperatura comprendida entre 20 y 200°C.

40 El catalizador de polimerización (catalizador Ziegler) para ser utilizado de conformidad con el invento se utiliza para la polimerización de 1-olefinas de la fórmula $R^4-CH=CH_2$, en donde R^4 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno.

45 El etileno se polimeriza de preferencia solo o en una mezcla de por lo menos 50% en peso de etileno y un máximo de 50% en peso de otra 1-olefina de la fórmula anterior. En particular se polimeriza etileno solo o una mezcla de por lo menos 90% en peso de etileno y un máximo de 10% en peso de otra 1-olefina de la fórmula anterior.

50 La polimerización se lleva a cabo en forma conocida en solución, en suspensión o en la fase gaseosa, de forma continua o discontinua, en una o mas etapas, a una temperatura entre 20 y 200°C, de preferencia entre 50 y 150°C. La presión se encuentra entre 0,5 y 50 bar. La polimerización se lleva a cabo de preferencia en el rango de presión de 1,5 a 30 bar que es de particular interés en la industria.

55 El componente (a) del producto de la reacción del componente (a) con el componente (b) se utiliza aquí en una concentración, basado en el metal de transición, de 0,0001 a 1 mmol, de preferencia entre 0,001 y 0,5 mmol, de metal de transición por dm^3 del medio de dispersión. En principio, sin embargo, son también posibles concentraciones mas elevadas.

60 La polimerización de suspensión se lleva a cabo en un medio de dispersión inerte que es usual para el proceso de baja presión Ziegler, por ejemplo en un hidrocarburo alifático o cicloalifático; ejemplos de estos que pueden citarse son, por ejemplo, butano, pentano, hexano, heptano, isooctano, ciclohexano y metilciclohexano. Es posible además utilizar fracciones de gasolina o diesel hidrogenadas que se han liberado cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y humedad.

65 La polimerización de suspensión, como la polimerización en fase gaseosa, puede llevarse a cabo directamente o después de la prepolimerización del catalizador, llevándose a cabo la prepolimerización ventajosamente con el

método de suspensión.

El peso molecular del polímero se regula en forma conocida, de preferencia utilizando hidrógeno para esta finalidad.

- 5 Como consecuencia de la alta actividad del catalizador utilizado el método de conformidad con el invento proporciona polímeros que tienen un contenido muy bajo de metal de transición y halógeno y por consiguiente valores extremadamente buenos en la estabilidad de color y prueba de corrosión.

10 Además, el método de conformidad con el invento facilita la producción de los catalizadores de modo que su distribución del tamaño de partícula y también la forma de la partícula del polvo de polímero formado y sorprendentemente también la sensibilidad de hidrógeno del catalizador puede fijarse al óptimo, de modo que se obtienen pequeñas proporciones de partículas toscas y por tanto una homogeneidad mejorada en el polímero debido a pequeñas cantidades de ojos de pez indeseados.

15 De conformidad con el invento se obtiene una morfología de partícula mejorada, en particular una distribución de tamaño de partícula sorprendentemente estrecha, expresado como el valor S de conformidad con DIN 66 144, no existen fracciones toscas y finas y productividades altas de catalizador. Las densidades de masa son comparables con las de conformidad con el arte anterior.

20 Así pues, con el uso de dispersiones de alcóxido de magnesio gelatinoso producidas de conformidad con el invento mediante tratamiento térmico anterior y vigorosa agitación subsiguiente, utilizando un elemento de agitación, o de cizalladura, utilizando un utensilio de cizalladura de alta prestación, una suspensión del alcóxido de magnesio molido en un hidrocarburo inerte en donde las partículas de alcóxido de magnesio son insolubles, puede influenciarse directamente las propiedades morfológicas del polvo de polímero. Esto significa ventajas valiosas para un proceso industrial, en adición a lo cual debe enfatizarse en particular que el transporte del polvo de polímero en la planta es mas simple, la fluidez del polvo de polímero es mejor, se reducen las impurezas debido a las fracciones toscas (ojos de pez), el secado requiere menos energía y la extrusora puede operar a rendimientos superiores. La alta productividad de catalizador da lugar a menos contenido de residuos de catalizador en el producto.

30 En el contexto de los ejemplos operativos descritos continuación, por medio de los cuales se pretende explicar todavía mas claramente el invento al experto en el arte, las relaciones Mg:Ti:Cl para caracterización de los catalizadores se determinaron con métodos analíticos convencionales. Los tamaños de partículas de polvo y la distribución del tamaño de partículas se determinaron mediante análisis de pantalla de conformidad con DIN 66 144.

35 **Ejemplo 1 (de conformidad con el invento)**

Producción de componente catalítico (a) utilizando una dispersión de $Mg(OC_2H_5)_2$ gelatinosa obtenida agitando una suspensión pretratada térmicamente de $Mg(OC_2H_5)_2$ en un hidrocarburo inerte.

40 Una suspensión de 57 g de $Mg(OC_2H_5)_2$ disponible en el comercio en 1,0 dm³ de diesel con un rango de ebullición comprendido entre 140 y 170°C (fracción de gasolina hidrogenada) en un recipiente agitado de 2 dm³ con condensador de reflujo, agitador de dos paletas y manto de gas inerte (Ar) se calentó hasta una temperatura de 100°C y se agitó durante un periodo de 48 horas a una velocidad de agitación de 50 rpm (revoluciones por minuto). Luego se prosiguió la agitación a temperatura ambiente durante un periodo de 20 horas mas a velocidad de agitación de 300 rpm.

El tiempo de sedimentación de la dispersión de $Mg(OC_2H_5)_2$ gelatinosa obtenida de este modo a temperatura ambiente fue de alrededor de 30 minutos después de detenerse el agitador.

50 Esta dispersión de $Mg(OC_2H_5)_2$ se calentó hasta 85°C a una velocidad del agitador de 150 rpm, y se dosificó 0,15 ml de $TiCl_4$ concentrado en el curso de 4 horas. La suspensión resultante del componente (a) se calentó luego a 110°C durante 1 hora. Se dosificó como componente (b) en el curso de 2 horas a una velocidad del agitador de 250 rpm 0,35 mol de $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ en 200 cm³ de diesel (teniendo la fracción de gasolina hidrogenada una ebullición comprendida entre 140 y 170°C), La temperatura se mantuvo luego a 110°C durante 2 horas mas.

55 Se completó de este modo la producción del catalizador del componente (a) y del componente (b). Se enfrió la suspensión sólida hasta temperatura ambiente. La relación molar fue: Mg:Ti:Cl ≈1:0,3:2,4.

60 **Ejemplo 2 (de conformidad con el invento)**

La producción del componente catalítico (a) utilizando una dispersión de $Mg(OC_2H_5)_2$ gelatinosa obtenida agitando una suspensión de $Mg(OC_2H_5)_2$ en un hidrocarburo inerte se llevó a cabo con el método descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que el $Mg(OC_2H_5)_2$ disponible en el comercio, que había tenido un tratamiento térmico a una temperatura de 95°C durante un periodo de 50 horas, en diesel con una temperatura de ebullición comprendida entre 140 y 170°C (fracción de gasolina hidrogenada) se agitó a una temperatura de 85°C durante 20 horas a una velocidad de agitación de 400 rpm.

El tiempo de sedimentación de la dispersión de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ obtenida de este modo a temperatura ambiente fue de unos 60 minutos después de detenerse el agitador.

- 5 La adición del componente (b) se llevó a cabo como en el ejemplo 1. La relación molar del catalizador producido de este modo fue: $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,3:2,3$.

Ejemplo 1 comparativo

- 10 Producción del componente catalítico (a) utilizando una suspensión de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en un hidrocarburo inerte sin tratamiento térmico anterior.

15 En un recipiente agitado de 2 dm^3 con condensador de reflujo, agitador de dos paletas y manto de gas inerte (Ar) a una velocidad del agitador de 100 rpm se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos 57 g de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ del comercio en $1,0 \text{ dm}^3$ de diesel que tiene una temperatura de ebullición entre 140 y 170°C (fracción de gasolina hidrogenada).

20 El tiempo de sedimentación de la suspensión a temperatura ambiente fue de alrededor de 10 minutos después de detenerse el agitador.

25 Se calentó la suspensión hasta 85°C a una velocidad del agitador de 150 rpm, y se dosificó 0,15 mol de TiCl_4 concentrado durante el curso de 4 horas. La suspensión resultante del componente (a) se calentó luego a 110°C durante 1 hora. Como componente (b) se dosificó en el curso de 2 horas, a una velocidad del agitador de 250 rpm, 0,35 mol de $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ en 200 cm^3 de diesel (fracción de gasolina hidrogenada que tiene una temperatura de ebullición de 140 a 170°C). Luego se mantuvo la temperatura a 110°C durante un periodo de 2 horas mas.

Se completó de este modo la producción del catalizador del componente (a) y componente (b).

30 La suspensión de sólidos se enfrió hasta temperatura ambiente. La relación molar fue: $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,3:2,5$.

Ejemplo comparativo 2

35 Producción del componente catalítico (a) utilizando una dispersión de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ gelatinosa obtenida mediante dispersión de una suspensión de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ disponible en el comercio en un hidrocarburo inerte utilizando una herramienta de cizalladura de alta prestación.

40 Se suspendieron 137 g de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ disponible en el comercio en diesel (fracción de gasolina hidrogenada con una temperatura de ebullición comprendida entre 140 y 170°C) (volumen total $1,0 \text{ dm}^3$). La suspensión se convirtió en una dispersión en un recipiente de vidrio cilíndrico bajo gas inerte (Ar) para excluir humedad y aire (O_2), utilizando un dispersor de alta velocidad ([®]Ultra-Turrax) con enfriamiento externo utilizando un baño de hielo (duración alrededor de 8 horas). La dispersión tuvo una consistencia gelatinosa.

45 Se transfirió a un recipiente agitado de 2 dm^3 , con condensador de reflujo, agitador de dos paletas y manto de gas inerte (Ar), $0,42 \text{ dm}^3$ (conteniendo 57 g de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) de la dispersión gelatinosa mezclada con $0,58 \text{ dm}^3$ de diesel que tiene una temperatura de ebullición comprendida entre 140 y 170°C (fracción de gasolina hidrogenada) y se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos a una velocidad del agitador de 100 rpm.

50 El tiempo de sedimentación de la dispersión gelatinosa a temperatura ambiente fue de alrededor de 60 minutos después de detenerse el agitador.

55 La dispersión gelatinosa se calentó hasta 85°C a una velocidad del agitador de 150 rpm, y se dosificó 0,15 mol de TiCl_4 concentrado en el curso de 4 horas. La suspensión resultante del componente (a) se calentó luego a 110°C durante 1 hora. Se dosificó como componente (b) en el curso de 2 horas, a una velocidad del agitador de 250 rpm 0,35 mol de $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ en 200 cm^3 de diesel (fracción de gasolina hidrogenada que tiene una temperatura de ebullición comprendida entre 140 y 170°C). La temperatura se mantuvo luego a 110°C durante 2 horas mas.

La producción del catalizador del componente (a) y componente (b) se completó de este modo.

60 La suspensión sólida se enfrió hasta temperatura ambiente. La relación molar fue: $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,3:2,5$.

Ejemplo 3

Experimentos de polimerización con los catalizadores de los ejemplos 1 y 2 y los dos ejemplos comparativos.

65 Los experimentos de polimerización se llevaron a cabo de forma discontinua en un reactor de 200 dm^3 . Este reactor se equipó con un agitador impulsor y deflectores. La temperatura del reactor se midió y se mantuvo constante

automáticamente. La temperatura de polimerización fue de 85 ± 1 K.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en la forma siguiente:

5 Se introdujeron 100 dm^3 de diesel en el reactor bajo un manto de N_2 y se calentó hasta 85°C . Se adicionó el cocatalizador ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) bajo un manto de gas inerte (N_2) de modo que la concentración de cocatalizador de $0,50 \text{ mmol/dm}^3$ estuviese presente en el reactor. El catalizador, producido a partir del componente (a) y del componente (b), en una cantidad que corresponde a $2,0 \text{ mmol}$ de titanio se introdujo luego en el reactor como una suspensión diluida con diesel.

10 Se cargó el reactor hasta 8 bar con H_2 (hidrógeno) y se descomprimió de nuevo, y se repitió esta operación una serie de veces con el fin de eliminar el nitrógeno completamente del reactor (el procedimiento se controló midiendo la concentración de H_2 en el espacio gaseoso del reactor, lo que indicó finalmente 95% en volumen). La polimerización se inició abriendo la admisión de etileno. Durante el tiempo de polimerización se suministró etileno en una cantidad de $8,0 \text{ kg/h}$, aumentándose lentamente la presión en el reactor. Se midió constantemente el contenido de hidrógeno en el espacio de gas del reactor y la proporción en volumen de mantuvo constante dosificando hidrógeno de forma correspondiente (% en volumen de $\text{H}_2 = 40$).

20 La polimerización se terminó después de 225 minutos (30 kg de entrada de gas de etileno) y se leyó la presión total. Se descargó el contenido del reactor sobre un filtro. El polímero al que se adhirió el diesel se secó en una corriente de nitrógeno durante una serie de horas. Los resultados de la polimerización se resumen a continuación en la Tabla 1.

25 Tabla 1: Experimentos de polimerización reactor de 200 dm^3 , 50 mmol de trietilamonio, $2,0 \text{ mmol}$ de Ti (catalizador), 100 dm^3 de diesel, $8,0 \text{ kg/h}$ de etileno, temperatura de polimerización 85°C , duración de polimerización 225 minutos, 40% en volumen de hidrógeno en el espacio de gas

Experimentos de polimerización					
Componente catalítico (a) del	Ej. 1	Ej. 2	Comp. Ej. 1	Comp. Ej. 2	Métodos de Medición
Presión final [bar]	5,156	5,376	6,426	4,528	
Rendimiento PE [kg]	29,7	29,9	30,0	30,0	
RFM 190/5 [dg/min]	6,53	5,77	6,98	8,56	ISO 1133
Densidad de masa [g/l]	344	330	345	325	
d_{50} [μm]	344	299	310	300	
Valor S $\{\ln(d_{50}/d_{16})\}$	0,24	0,34	0,39	0,39	DIN 66 144
Proporción de partículas toscas $>400\mu\text{m}$ [% en peso]	0,5	0,7	4,5	5,1	Análisis de criba DIN 66 144

30 Es evidente a partir de los valores de la tabla que la distribución del tamaño de partícula del polímero, expresado como su valor S de conformidad con DIN 66 144, es ventajosamente mas reducido en el método de conformidad con el invento que en comparación con los ejemplos comparativos. Esto significa una reducción del contenido de finos en el polvo polimérico, que tiene la ventaja técnica de que el polvo fino deja de descargarse, se acorta el tiempo de secado y el mejor comportamiento del transporte del polvo resulta en superior rendimiento en la extrusora. Además es evidente que el contenido de partículas toscas cae de forma significativa en los ejemplos con tratamiento térmico de la suspensión del alcóxido de magnesio.

35

REIVINDICACIONES

1. Método para producir una poli-1-olefina mediante polimerización de una 1-olefina de la fórmula $R^4CH=CH_2$, en donde R^4 es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en suspensión, en solución o en fase gaseosa, a una temperatura en el rango de 20 a 200°C y una presión en el rango de 0,5 a 50 bar, en presencia de un catalizador que está constituido por el producto de la reacción de un alcóxido de magnesio con un compuesto de metal de transición (componente a) y un compuesto organometálico (componente b), cuyo componente (a) se ha producido haciendo reaccionar un compuesto de metal de transición de titanio, zirconio, vanadio o cromo con una dispersión gelatinosa de alcóxido de magnesio en un hidrocarburo inerte, caracterizado porque la dispersión gelatinosa de alcóxido de magnesio se obtiene mediante agitación vigorosa, utilizando un elemento de agitación, o cizalladura, utilizando un utensilio de cizalladura de alta prestación, una suspensión de un polvo de alcóxido de magnesio que tiene un tamaño de partícula medio, expresado como el valor d_{50} , en el rango de 50 a 1000 μm , en un hidrocarburo inerte en donde las partículas de alcóxido de magnesio son insolubles, y porque la suspensión del polvo de alcóxido de magnesio se ha sometido, antes de la conversión en la dispersión, a un tratamiento térmico a una temperatura en el rango de 40 a 150°C, de preferencia entre 60 y 120°C, durante un periodo de tiempo entre 10 y 100 horas.
2. Método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la agitación, utilizando un elemento de agitación, o cizalladura, empleando un utensilio de cizalladura de alta prestación, del polvo de alcóxido de magnesio molido, se lleva a cabo en un hidrocarburo inerte a una temperatura que oscila entre 10 y 150°C y durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 24 horas.
3. Método, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el hidrocarburo inerte utilizado es un hidrocarburo alifático o cicloalifático, tal como butano, pentano, hexano, heptano, isooctano, ciclohexano o metilciclohexano, o un hidrocarburo aromático, tal como tolueno o xileno, o diesel hidrogenado o fracciones de gasolina que se han liberado cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y humedad.
4. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la dispersión gelatinosa de alcóxido de magnesio se hace reaccionar en una etapa o en una pluralidad de etapas con un compuesto de metal de transición, tal como un compuesto de Ti, tal como $TiCl_4$ o $Ti(OR)_4$, un compuesto de Zr, tal como $ZrCl_4$, $Zr(OR)_4$ o $ZrCl_2/OCOC_6H_5)_2$, un compuesto de V, tal como VCl_4 o VCl_3 , o un compuesto de Cr, tal como CrO_2Cl_2 .
5. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el alcóxido de magnesio se hace reaccionar con el compuesto de metal de transición a una temperatura entre 20 y 100°C, de preferencia entre 60 y 90°C, en presencia de un hidrocarburo inerte con agitación, en donde de 0,05 a 5 mol del compuesto de metal de transición se utiliza por mol de alcóxido de magnesio, de preferencia de 0,1 a 3,5 mol de compuesto de metal de transición por mol de alcóxido de magnesio.
6. Método de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque la duración de la reacción es de 0,5 a 8 horas, de preferencia entre 2 y 6 horas.
7. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el producto de la reacción de alcóxido de magnesio y el compuesto de metal de transición se hace reaccionar subsiguientemente con compuestos de organoaluminio conteniendo cloro, tal como monocloruros de dialquilaluminio de la fórmula R^3_2AlCl o tal como sesquicloruros de alquilaluminio de la fórmula $R^3_3Al_2Cl_3$, en donde R^3 es un radical alquilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, tal como $(C_2H_5)_2AlCl$, $(iC_4H_9)_2AlCl$ o $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, o con mezclas de estos compuestos para dar el catalizador.
8. Método, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador producido haciendo reaccionar el componente (a) y el componente (b) se combina, antes de la polimerización, con un cocatalizador en un reactor de tanque agitado a una temperatura en el rango de -30 a 150°C, de preferencia entre -10 y 120°C, o directamente en el reactor de polimerización a una temperatura en el rango de 20 a 200°C, o porque la adición del cocatalizador se lleva a cabo en dos etapas, siendo el catalizador pre-activado con una primera porción de cocatalizador a una temperatura en el rango de -30 a +150°C antes de la reacción de polimerización y la adición ulterior de una porción adicional del mismo u otro cocatalizador llevándose a cabo en el reactor de polimerización a una temperatura entre 20 y 200°C.
9. Método, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador se adiciona en el estado pre-polimerizado a la reacción de polimerización.
10. Método, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se utiliza para la polimerización de 1-olefinas de la fórmula $R^4-CH=CH_2$, en donde R^4 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, de preferencia para la polimerización de etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno, con etileno polimerizándose particularmente de preferencia solo o en mezcla de por lo menos 50% en peso de etileno y un máximo del 50% en peso de otra 1-olefina de la fórmula anterior, y porque el peso molecular del polímero se regula de preferencia por medio de hidrógeno.

5 11. Método, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en solución, en suspensión o en la fase gaseosa, de forma continua o discontinua, en una o mas etapas, a una temperatura en el rango de 20 a 200°C, de preferencia entre 50 y 150°C, y porque la presión se encuentra entre 0,5 y 50 bar, de preferencia entre 1,5 y 30 bar.

10 12. Método, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el componente (a) o el producto de la reacción del componente (a) con el componente (b) se utiliza en una concentración, basado en el metal de transición, de 0,0001 a 1 mmol, de preferencia entre 0,001 y 0,5 mmol, de metal de transición por dm³ de medio de dispersión, y porque la polimerización se lleva a cabo en un medio de dispersión inerte elegido del grupo constituido por hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tal como butano, pentano, hexano, heptano, isooctano, ciclohexano, metilciclohexano o fracciones de gasolina o de diesel hidrogenadas que se han liberado cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y humedad.