



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 530**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)
C08F 2/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07010447 .6**
96 Fecha de presentación : **25.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1995259**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54

Título: **Procedimiento de preparación de una resina polimérica de alfa-olefina.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2011

73

Titular/es: **BOREALIS TECHNOLOGY Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72

Inventor/es: **Leskinen, Pauli y**
Vesterberg, Torvald

74

Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 360 530 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

Procedimiento de preparación de una resina polimérica de alfa-olefina

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar resinas poliméricas de alfa-olefina en un proceso de polimerización que comprende, como mínimo, un reactor de suspensión. Especialmente, la presente invención se refiere a un proceso de polimerización, en el que se disminuyen los problemas de incrustación y de formación de láminas.

10 Un problema, que se encuentra con frecuencia especialmente en reactores en fase de suspensión tales como reactores de bucle, es la adherencia de las partículas de polímero sobre las paredes del reactor. Incluso ligeras cantidades de polímero en las paredes provocan que desaparezca la lisura de la superficie interior del reactor, en la que después la adherencia se acelera y provoca, en el peor caso, el bloqueo del reactor y demás conductos del sistema. Una capa de polímero en la superficie del reactor aumenta la resistencia al flujo de la suspensión polimérica y de la potencia de bombeo requerida. Al mismo tiempo, la eficiencia de la transferencia de calor del reactor disminuye y hace más difícil el control de la temperatura. Si se utilizan temperaturas de polimerización elevadas, el resultado indeseado puede ser la fusión del polímero.

20 En los reactores en fase gaseosa también se pueden encontrar problemas similares. Las partículas de polímero tienden a adherirse a las superficies del reactor y a los componentes internos del reactor y también las partículas de polímero tienden a adherirse unas a otras y forman grumos. Esto provoca perturbaciones del flujo en el lecho fluidizado y sobrecalentamientos locales porque el calor de polimerización no se puede eliminar con eficacia de los grumos de polímero más grandes. Especialmente, las láminas de polímero que se adhieren a las paredes del reactor y que después se separan provocan problemas graves en la calidad del producto.

25 Los fenómenos de incrustación perjudiciales mencionados anteriormente se han tratado de evitar añadiendo en el reactor de polimerización agentes antiestáticos, que hacen el diluyente más conductor y de esta manera se evita, como mínimo, la formación de cargas eléctricas estáticas. Sin embargo, estos tipos de agentes antiestáticos generalmente son perjudiciales para el catalizador de polimerización, porque a menudo actúan, como mínimo en cierto nivel, como venenos de los catalizadores y de este modo disminuyen la actividad del catalizador y, por lo tanto, la productividad. Por lo tanto, las cantidades de agentes de prevención de la incrustación conocidos deben ser generalmente más bien bajas, que a su vez disminuyen el efecto del agente antiestático. De forma similar, también se han añadido diferentes compuestos antiestáticos o agentes de prevención de la incrustación o de la formación de láminas en los reactores de fase gaseosa para disminuir los problemas de incrustación y de formación de láminas.

30 Debido a que entornos de polimerización en los reactores de bucle y en los reactores de fase gaseosa son absolutamente diferentes, a menudo sería necesario utilizar diferentes tipos de agentes antiestáticos en los reactores de bucle y de fase gaseosa. Además, habitualmente son necesarias cantidades mayores de agentes antiestáticos en los reactores de fase gaseosa.

40 El documento EP 1 183 285 A1 da a conocer un procedimiento, como mínimo, de dos etapas para la polimerización de alfa-olefinas, especialmente copolímeros de bloque de propileno con etileno, en cuyo procedimiento se reduce la incrustación en el reactor de fase gaseosa y en cualquier equipo posterior. La primera etapa del procedimiento comprende la formación de la matriz polimérica de alfa-olefina, como mínimo, en un reactor en masa y opcionalmente, como mínimo, en un reactor de fase gaseosa y la segunda etapa comprende la copolimerización de alfa-olefinas y etileno en presencia de dicha matriz de polímero de la primera etapa, como mínimo, en un reactor de fase gaseosa, que actúa como un reactor denominado de fase de caucho. Según esta publicación de Patente Europea, se alimenta una composición antiincrustante en dicho reactor de fase de caucho. Como composición antiincrustante, se propone una combinación de un componente agente antiestático y un componente destructor del catalizador. Mediante el método que se da a conocer en este documento se solucionan algunos problemas relacionados con los problemas de pegajosidad que se originan de la utilización de etileno como comonomero en dicha segunda etapa (fase de caucho) y en las etapas de manipulación del polímero después del reactor.

55 Sin embargo, este método no evita la incrustación y la formación de láminas que ocurren en el reactor de la primera etapa, es decir, en un reactor de suspensión, tal como un reactor en masa. Si el fenómeno de incrustación ocurre en el reactor de suspensión, además de los problemas de funcionamiento en el reactor, el transporte del producto de la polimerización del reactor de bucle al reactor de la segunda etapa, es decir, el reactor de fase gaseosa, puede minar el efecto previsto cuando se proporciona la composición antiincrustante en el reactor de fase gaseosa.

60 El documento EP 0 820 474 A1 da a conocer un método para evitar la incrustación y la formación de láminas en reactores de fase gaseosa en la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas en un procedimiento de etapas múltiples que comprende uno o más reactores de bucle, añadiendo la cantidad total de determinados agentes de prevención de la incrustación al reactor o reactores de bucle, donde, como mínimo, se produce el 30% de la cantidad total de polímero polimerizada en todo el procedimiento. La idea principal de esta patente es utilizar agentes de prevención de la incrustación, que eliminan la necesidad de añadir agentes que retardan el catalizador en el reactor de fase gaseosa. Por tanto, como agente de prevención de la incrustación se utiliza una composición de copolímeros de acrilonitrilo de alfa-olefina y poliaminas poliméricas o sales orgánicas de Cr o Ca estabilizadas

con polímeros. Debido a que los agentes utilizados no afectan negativamente la actividad del catalizador, la cantidad del agente de prevención de la incrustación añadido en el reactor de bucle puede ser razonablemente elevada. Por tanto, estos agentes se transfieren con el producto del primer reactor también al reactor de fase gaseosa, donde se puede observar el efecto antiincrustante deseado.

5 Sin embargo, existen restricciones relacionadas con las cantidades y tipos de agentes antiestáticos a ser utilizados en numerosos sectores del producto, tales como en el empaquetado de alimentos y en el sector médico. Por ejemplo, las regulaciones de la FDA establecen límites para numerosos aditivos.

10 El documento EP 0 453 116 A1 se refiere a un procedimiento para la polimerización en fase gaseosa de alfa-olefinas que implica una etapa de prepolimerización y el uso de un prepolímero de alfa-olefina, en el que el prepolímero introducido en la (co)polimerización en fase gaseosa comprende un agente antiestático. El agente antiestático puede ser una composición o una mezcla que contiene, como mínimo, una sal metálica de un ácido carboxílico orgánico, opcionalmente sustituida con un ácido sulfónico. La característica esencial de esta patente es que la utilización de
15 agentes antiestáticos no disminuye la actividad catalítica, o incluso la actividad puede aumentar.

Además, la solicitud de patente internacional WO2003/033543 da a conocer la utilización de agente antiestático en un proceso de polimerización en fase gaseosa. Se utiliza como agente antiestático, por ejemplo, compuestos de tipo mono oleato de sorbitán en combinación con agua, peróxido y/o sal y se añade directamente al reactor de fase
20 gaseosa.

El documento EP 0 549 252 da a conocer un procedimiento de polimerización de olefinas en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa, en el que se introduce en el reactor un componente que comprende un componente catalizador sólido, un cocatalizador, un activador, un retardador de actividad y, como mínimo, una olefina. El
25 componente catalizador sólido, el cocatalizador o el retardador de actividad se alimentan junto con gas portador.

El documento US 4.634.747 da a conocer un procedimiento para la polimerización de olefinas en presencia de un compuesto de aluminio orgánico, un componente de metal de transición, un compuesto organometálico y además un compuesto que contiene oxígeno, que es un donador interno de electrones.
30

El documento US 4.558.025 da a conocer un componente catalizador que contiene metal de transición que comprende el producto de reacción sólido de un material de soporte sólido inerte con un compuesto organometálico, un compuesto que contiene oxígeno que es un donador interno de electrones, un haluro de acilo, un compuesto de metal de transición y un dihaluro de hidrocarbilo de metal del Grupo IIIa.
35

Se han intentado resolver problemas, tal como es evidente de la técnica anterior, relacionados con los problemas de bloqueo y de formación de láminas debidos a la electricidad estática, añadiendo agentes antiestáticos en los reactores de polimerización reales, o en el caso de una polimerización de una etapa en fase gaseosa, en el reactor de prepolimerización o directamente en el reactor de fase gaseosa. Según la técnica anterior, la actividad del catalizador no debe disminuir si el agente antiestático es alimentado al reactor de prepolimerización o en la primera etapa real de polimerización de un proceso de polimerización de etapas múltiples. Un problema relevante se refiere también a los agentes antiestáticos o antiincrustantes utilizados. Sin embargo, el tipo o la cantidad necesaria a menudo no están permitidos para ser utilizados en alimentos y aplicaciones médicas.
40

Sin embargo, un motivo adicional para los problemas de incrustación puede ser un catalizador muy activo, lo que da lugar a un material pegajoso, aglomeraciones y, de esta manera, problemas de bloqueo. Especialmente polimerizando etileno como tal o como un comonomero con otras alfa-olefinas, por ejemplo, propileno, pueden ocurrir problemas de incrustación de este tipo. Especialmente sufren de estos problemas las polimerizaciones que tienen lugar en un proceso de etapas múltiples que comprende un reactor de suspensión como primer reactor de polimerización real. Estos problemas de incrustación pueden incluso restringir la cantidad de etileno utilizado como comonomero en la primera etapa. El uso de agentes antiestáticos como tal no resuelve este problema en su totalidad, por lo que tienen que ser encontradas otras soluciones. El problema se puede observar cuando se utilizan catalizadores de alta actividad de cualquier tipo, tal como catalizadores de alta actividad Ziegler-Natta heterogéneos o de sitio activo único.
45
50

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento mejorado para la preparación de resina polimérica de alfa-olefina que proporciona contramedidas para evitar con eficacia y con seguridad la incrustación y la formación de láminas en cada una de las etapas de polimerización de un proceso de polimerización de una etapa o de etapas múltiples, que comprende, como mínimo, un reactor de suspensión.
55
60

Un objetivo adicional de la presente invención es minimizar la cantidad de aditivos, es decir, agentes de prevención de la incrustación en el procedimiento y en el producto final.

Incluso un objetivo beneficioso adicional de la presente invención es la posibilidad de utilizar agentes de prevención de la incrustación, cuyo uso es permitido también en alimentos y aplicaciones médicas.
65

Además, un objetivo deseado de la presente invención es producir copolímeros de alfa-olefina, especialmente copolímeros de propileno con etileno, en el que se produce una matriz de polímero en la primera etapa del procedimiento de etapas múltiples, y cuya matriz tiene una cantidad razonablemente alta de etileno. Mediante un contenido de etileno mayor en la matriz de polímero de copolímero de propileno se pueden conseguir algunas propiedades especiales del polímero. Debido a los problemas de incrustación y de pegajosidad de la técnica anterior el contenido de etileno en el polímero producido en el reactor de suspensión de la primera etapa se ha mantenido generalmente a un nivel razonablemente bajo.

Los objetos anteriores se han resuelto en la presente invención de forma sorprendente y eficaz mediante el procedimiento según la reivindicación 1. Las realizaciones preferentes se definen en las reivindicaciones dependientes.

Por consiguiente, la presente invención se basa en que se ha encontrado un procedimiento para preparar resina de polímero de alfa-olefina en presencia de un catalizador de polimerización de alfa-olefina en partículas en un proceso de polimerización que comprende, como mínimo, una etapa de polimerización en fase de suspensión, en la que las partículas de catalizador se ponen en contacto con un agente de envenenamiento del catalizador antes de entrar en contacto con los monómeros de alfa-olefina en dicha etapa de polimerización en fase de suspensión.

Se ha encontrado de forma sorprendente por los autores de la presente invención que poner en contacto un agente que retarda la actividad del catalizador o un agente de envenenamiento del catalizador, cuyos términos se pueden utilizar de forma intercambiable en este documento, con las partículas de catalizador antes de poner en contacto las partículas con los monómeros de alfa-olefina en la primera etapa de polimerización, que es una etapa de polimerización en fase de suspensión, es altamente ventajosa para evitar incrustaciones y/o formación de láminas en un proceso de polimerización de etapa única o en todas las etapas de un proceso de polimerización de etapas múltiples utilizados para la preparación de las resinas de polímero de alfa-olefina.

Además, se ha observado que las partículas de catalizador deben ponerse en contacto con el agente de envenenamiento del catalizador preferentemente esencialmente antes de que se lleve a cabo cualquier reacción con un cocatalizador y las partículas de catalizador.

En un modo preferente el contacto entre el agente de envenenamiento del catalizador y las partículas de catalizador se realiza antes o durante una etapa de prepolimerización, que precede la primera etapa real de polimerización.

En la presente invención es preferente alimentar el agente de envenenamiento del catalizador en la etapa de prepolimerización junto con el componente del catalizador en partículas y a continuación añadir a esta alimentación monómero o monómeros de alfa-olefina o añadir los monómeros por separado en el reactor de prepolimerización. Además, es preferente que el agente de envenenamiento del catalizador pueda reaccionar con las superficies de las partículas de catalizador antes de que se pongan en contacto y reaccionen con cualquier cocatalizador utilizado durante la etapa de prepolimerización. Sin embargo, la presencia de pequeñas cantidades de cocatalizadores en esta etapa en la práctica no es perjudicial al efecto deseado, si la reacción anterior puede ocurrir.

El agente de envenenamiento del catalizador se puede utilizar como tal, opcionalmente disuelto en un disolvente adecuado, o puede ser parte de una composición antiincrustante, o es posible añadir el agente de envenenamiento del catalizador junto con un agente antiincrustante adicional.

Se pueden observar beneficios especiales conseguidos por la presente invención especialmente cuando se preparan copolímeros aleatorios de propileno con etileno, y especialmente, si se copolimeriza una cantidad razonablemente alta de etileno con propileno en la primera etapa de polimerización que comprende una etapa en suspensión.

En la etapa de prepolimerización los monómeros de alfa-olefina pueden ser propileno, etileno u otros monómeros de alfa-olefina, preferentemente propileno y/o etileno.

Por "monómero de alfa-olefina" a este respecto se refiere a un compuesto que tiene la estructura $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en el que R es hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico. Particularmente R es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 19 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 11 átomos de carbono o un grupo alquilo cíclico que tiene de 4 a 8 átomos de carbono. Monómeros típicos de alfa-olefina utilizados en la presente invención son etileno, propileno, 1-buteno, 4-metilpenteno, 1-hexeno y octeno. Preferentemente la alfa-olefina es etileno o propileno. Preferentemente, el propileno se copolimeriza con etileno y opcionalmente con otras alfa-olefinas, tales como buteno o hexeno.

En un modo más preferente de la presente invención se lleva a cabo la copolimerización de propileno aleatorio. Propileno y una o más alfa-olefinas C_2 a C_{14} diferentes, por ejemplo, etileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, dienos, o alfa-olefinas cíclicas, se someten a polimerización y copolimerización, respectivamente, en numerosos reactores de polimerización conectados en serie.

El modo especialmente preferente es polimerizar propileno con etileno y opcionalmente otras alfa-olefinas seleccionados de olefinas C₄ a C₈ en un procedimiento de etapas múltiples que comprende, como mínimo, dos etapas de polimerización y antes de la primera etapa de polimerización real existe una etapa de prepolimerización, y en el que el polímero aleatorio de propileno-etileno se produce en la primera etapa que comprende, como mínimo, un reactor de suspensión y opcionalmente un reactor de fase gaseosa, y la polimerización continúa en la segunda etapa que comprende, como mínimo, un reactor de polimerización de fase gaseosa con o sin alimentación de monómero adicional. Se pueden utilizar diferentes cantidades de hidrógeno como modificador o regulador de la masa molar en cualquiera o en todos los reactores.

Los beneficios de la presente invención también se pueden observar en polimerización de etileno, opcionalmente con comonómeros tal como se definió anteriormente.

La presente invención en una realización especialmente preferente da a conocer un procedimiento para preparar un copolímero aleatorio de propileno con etileno siendo el contenido de comonómero total de 1 a 10% en peso, preferentemente de 2 a 9% en peso, más preferentemente de 3 a 8 % en peso. El polímero producido en la primera etapa de polimerización en suspensión, por ejemplo, en un reactor en masa, comprende de 1 a 6% en peso, preferentemente de 2 a 5% en peso y más preferentemente de 3 a 5% en peso de etileno.

Cabe notar que además de los reactores de polimerización que producen polímeros aleatorios de propileno, la configuración del procedimiento puede comprender además etapas adicionales de polimerización para producir los copolímeros de bloques de propileno. Dicha configuración puede comprender, por ejemplo, reactores de fase gaseosa adicionales, denominados reactores de fase de "caucho".

En caso de que los copolímeros de propileno se preparen en un procedimiento que comprende además de las etapas de polimerización, una etapa de prepolimerización, la cantidad de etileno en la etapa de prepolimerización puede ser de hasta un 5 % en peso.

Otros procedimientos de polimerización de múltiples etapas incluyen un procedimiento que comprende, como mínimo, dos reactores de suspensión para la polimerización real, que pueden estar opcionalmente seguidos de uno o más reactores de fase gaseosa, y en el que preferentemente una etapa de prepolimerización precede a la primera etapa de polimerización.

Un proceso de polimerización de etapa única según la presente invención puede comprender además de un reactor de fase de suspensión una etapa de prepolimerización.

La prepolimerización se puede llevar a cabo en un reactor de prepolimerización por separado (utilizado en un procedimiento continuo) o en el reactor de polimerización real antes de que comience polimerización real, si el procedimiento se realiza por lotes. Durante la etapa de prepolimerización generalmente la temperatura es más baja que en etapa de polimerización, y solamente algún % en peso de la cantidad total de polímero se produce en la etapa de prepolimerización.

El catalizador y sistemas catalizadores utilizados en la presente invención es cualquiera de los sistemas catalizadores que sea capaz de polimerizar alfa-olefinas. El sistema catalizador preferentemente utilizado comprende un sistema catalizador heterogéneo Ziegler-Natta de alto rendimiento que comprende un componente catalizador sólido, un componente co-catalizador, y opcionalmente un donador externo (utilizado en polimerización de propileno). Otro sistema catalizador preferente es un sistema catalizador heterogéneo en base a un sitio activo único, teniendo el componente catalizador, por ejemplo, una estructura de ligando en puente que da una estereoselectividad elevada y que es adecuado para polimerizar las alfa-olefinas deseadas en polímeros.

Dichos catalizadores comprenden un componente catalizador que comprende un compuesto de un metal de transición que pertenece a los grupos de 4 a 10, preferentemente a los grupos de 4 a 6, de la tabla periódica de los elementos (IUPAC 1990), o lantánido o actínido, y un co-catalizador basado en un compuesto orgánico de un metal que pertenece a cualquiera de los grupos de 1 a 3 y 13 de dicha tabla.

Entre los catalizadores del tipo Ziegler-Natta compuestos típicos son haluros de metales de transición, preferentemente cloruros, especialmente el tetracloruro de titanio. Co-catalizadores organometálicos típicos son compuestos organoaluminicos tales como compuestos de alquil aluminio, usualmente compuestos de trialquil aluminio teniendo los grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono. El cocatalizador típico utilizado es trietil aluminio.

Los catalizadores pueden estar soportados en materiales portadores externos, siendo ejemplos típicos óxidos inorgánicos, tal como sílice y dicloruro de magnesio. Además, se conoce el uso, por ejemplo, de materiales de soporte poliméricos. Una alternativa diferente para preparar componentes catalizadores sólidos, tanto Ziegler-Natta como de tipo de sitio activo único se basa en un método de emulsión líquido/líquido, como mínimo, de dos fases, en el que las gotas líquidas que forman la fase dispersa contienen los compuestos catalizadores. Después de solidificar las gotas de la fase dispersa se forman las partículas sólidas de catalizador con morfología uniforme y compacta, sin

utilizar ningún material de soporte externo. Este tipo de preparación de catalizador se describe, por ejemplo, en las publicaciones de las patentes internacionales WO 03/000757, WO 03/000754, WO 2004/029112, WO 03/106510 y WO 03/051934 que se mencionan en el presente documento como referencias.

5 Los donadores de electrones externos, que forman parte del sistema catalizador Ziegler-Natta para polimerización de propileno, son conocidos en la técnica e incluyen éteres, ésteres, polisilanos, polisiloxanos y alcoxisilanos, típicamente compuestos de alquil alcoxi silanos, tales como ciclohexil metilmetoxi silanos o dicitlopentil dimetoxi silanos. Los donadores externos se añaden habitualmente por separado a la etapa de polimerización real o se pueden añadir, como mínimo, parcialmente también a la etapa de prepolimerización.

10 En la presente invención el procedimiento de etapas múltiples se define como un proceso de polimerización en el que se produce un polímero que comprende dos o más fracciones produciendo cada una de las fracciones o como mínimo, dos fracciones de polímero en una etapa de reacción por separado, en presencia del producto de reacción de las etapas anteriores que comprende un catalizador de polimerización.

15 La primera etapa de reacción de dicho procedimiento de etapas múltiples, después de la etapa de prepolimerización, comprende una etapa de polimerización en fase de suspensión y opcionalmente una etapa de polimerización en fase gaseosa, y la etapa de reacción subsiguiente puede comprender otra etapa de polimerización en fase de suspensión o una o más etapas de polimerización en fase gaseosa. La etapa de polimerización en fase de suspensión se puede llevar a cabo de forma ventajosa en un reactor denominado de suspensión.

20 Para los propósitos de la presente invención, "reactor de suspensión" se refiere a cualquier reactor, tal como un reactor de tanque agitado simple continuo o por lotes, que funciona en masa o suspensión y en el que se obtiene el polímero en forma de partículas. "En masa" se refiere a una polimerización en un medio de reacción que comprende, como mínimo, un 60% en peso de monómero. Según una realización preferente el reactor de suspensión comprende un reactor de bucle en masa.

25 El reactor de bucle en masa puede ser de diseño convencional, que incluye medios para alimentar varios componentes de alimentación al reactor, medios para hacer circular la suspensión de polímero a través del reactor, medios de transferencia de calor para eliminar el calor de polimerización y medios para descargar la suspensión de polímero del reactor.

30 Después de llevar a cabo la primera etapa de polimerización, la mezcla de reacción se descarga generalmente del primer reactor, preferentemente de bucle y el polímero puede ser transferido a un segundo reactor de bucle o a uno o más reactores de fase gaseosa, donde se puede completar polimerización en presencia del polímero producido en la etapa previa, opcionalmente monómero de alfa-olefina adicional y opcionalmente hidrógeno y/u otros comonómeros. La mezcla de reacción se puede eliminar del reactor de bucle ya sea de forma continua o de forma intermitente mediante medios convencionales y se transfiere al reactor o reactores posteriores.

35 El término "reactor de fase gaseosa" se refiere a cualquier reactor de mezcla mecánica o de lecho fluidificado. Preferentemente, el reactor de fase gaseosa comprende un reactor de lecho fluidificado agitado de forma mecánica con velocidades de gas, como mínimo, de 0,2 m/s.

40 El reactor de fase gaseosa puede ser un reactor de lecho fluidificado convencional, aunque también se pueden utilizar otros tipos de reactores de fase gaseosa. En el reactor de lecho fluidificado el lecho puede comprender partículas de polímero formadas y en crecimiento así como los componentes catalizadores. Preferentemente, el lecho se mantiene en estado fluidizado introduciendo componentes gaseosos, tales como propileno, etileno y/u otro monómero o monómeros alfa a una velocidad suficiente para que las partículas actúen como un fluido. El gas fluidificador también puede comprender gases portadores inertes, tales como nitrógeno y también hidrógeno, si se desea como componente modificador.

45 Es de conocimiento común que la matriz de polímero, que puede comprender (co)polímeros aleatorios, homo/aleatorio o aleatorio/aleatorio con un contenido de comonómero necesario para obtener las propiedades deseadas, preferentemente se puede preparar en la primera etapa del proceso de polimerización. La primera etapa comprende el reactor en masa, preferentemente reactor o reactores de bucle y opcionalmente reactor o reactores de fase gaseosa.

50 Se pueden obtener copolímeros de propileno heterofásicos avanzados, si se utilizan uno o más reactores de fase gaseosa adicionales, que a menudo se denominan reactores de fase de caucho, combinados en serie con el reactor o reactores de la primera etapa. La copolimerización del monómero de propileno y alfa-olefinas en presencia de la matriz de polímero de la etapa anterior se puede llevar a cabo en el reactor o reactores de fase de caucho.

55 El proceso de polimerización de etapas múltiples anterior está precedido preferentemente, según la presente invención, por una etapa de prepolimerización. En dicha etapa el catalizador puede ser pre-polimerizado antes de alimentarlo al primer reactor de polimerización de la serie. Durante la prepolimerización los componentes catalizadores se ponen en contacto con el monómero, por ejemplo, propileno y/o etileno, antes de alimentarlos al

reactor.

Según la presente invención, en la etapa de prepolimerización se polimerizan los monómeros de alfa-olefina en presencia de un catalizador en una cantidad, como máximo, de 10% en peso de la cantidad total de polímero producido en todo el procedimiento. Preferentemente, la cantidad de polímero producida en la etapa de prepolimerización es de 0,1 a 7% en peso, más preferentemente de 1 a 5% en peso y muy a menudo sólo de 1 a 3% en peso de la cantidad de polímero total producida mediante el procedimiento.

En una realización específica, el componente catalizador utilizado en el procedimiento es el catalizador de tipo Zieger-Natta heterogéneo, que sin embargo, no contiene ningún portador externo, pero se prepara usando un método de emulsión tal como se describió anteriormente.

El polímero producido en la etapa de prepolimerización puede ser transferido directamente a la primera etapa de polimerización, junto con el catalizador utilizado en la etapa de prepolimerización.

Según la presente invención, el agente retardador o de envenenamiento del catalizador se pone en contacto con las partículas de catalizador antes de ponerse en contacto las partículas de catalizador con los monómeros de alfa-olefina en la primera etapa de polimerización, es decir, en la etapa de polimerización de la fase en suspensión. Preferentemente, el contacto con el agente de envenenamiento del catalizador se lleva a cabo durante o antes de la etapa de prepolimerización. Como resultado, es posible evitar la incrustación y/o la formación de láminas de las partículas de polímero en el proceso de polimerización real que comprende, como mínimo, un reactor de suspensión. A efectos de conseguir los mejores resultados, es beneficioso poner en contacto el agente de envenenamiento del catalizador con las partículas de catalizador antes de que las partículas de catalizador se hagan reaccionar con el cocatalizador. En una realización, el agente de envenenamiento del catalizador debe ponerse en contacto con las partículas de catalizador antes de la etapa de prepolimerización, por ejemplo, en la línea de alimentación del catalizador y del agente de envenenamiento, en la que se pueden añadir después los monómeros y el cocatalizador por separado al reactor de prepolimerización o combinados en la misma alimentación con el catalizador.

Si bien la prepolimerización generalmente se conoce en la polimerización de polímeros de alfa-olefina, es de conocimiento estándar en la técnica que en la utilización de un proceso de polimerización de etapas múltiples, la adición de agentes antiestáticos se necesita hacer, como mínimo, en uno de los reactores en masa y de fase gaseosa para evitar los fenómenos de incrustación y/o formación de láminas mencionados anteriormente en cada uno de los reactores por separado en dependencia de las condiciones por separado en cada uno de los reactores. Sin embargo, según la presente invención las ventajas anteriores se pueden lograr añadiendo el agente retardador o de envenenamiento del catalizador antes de cualquier etapa real de polimerización.

Tal como se da a conocer, dichos agentes retardadores del catalizador se pueden añadir como tales o junto con agentes antiincrustantes de uso general o pueden ser parte de una composición de agente antiincrustante. Si es necesario, también se pueden añadir agentes antiincrustantes adicionales sin ningún agente de envenenamiento del catalizador en las etapas reales de polimerización. Sin embargo, el efecto del agente de envenenamiento del catalizador añadido según la presente invención, es decir, antes de entrar en contacto las partículas de catalizador con los monómeros en el reactor de suspensión, por ejemplo, durante o antes de una etapa de prepolimerización, es generalmente tan eficaz que no es necesaria una adición posterior de agente antiincrustante.

Una ventaja especial conseguida añadiendo al agente de envenenamiento del catalizador antes o durante la etapa de prepolimerización es que es posible incorporar mayores cantidades de comonómero en el copolímero de alfa-olefina en la primera etapa, preferentemente reactor de bucle, porque los problemas de aglomeración/pegajosidad esencialmente son reducidos.

Es conocido que una gran variedad de compuestos se pueden utilizar como agentes de envenenamiento del catalizador. Venenos de catalizadores conocidos son compuestos orgánicos que contienen grupos funcionales polares. Los ejemplos típicos de dichos grupos comprenden por ejemplo grupos -OH, -O-, -OR-, -COOH, -SO₂(OH), -(C=O)-NH-, es decir, agua y alcohol, éster, éter, ácido y compuestos de amida son típicos agentes de envenenamiento del catalizador. Cabe señalar que los gases inertes y los compuestos orgánicos no polares no actúan como venenos para los catalizadores. En la presente invención, cualquier compuesto o mezcla de compuestos o agente que pueda actuar como veneno para los catalizadores de la polimerización de alfa-olefinas puede ser utilizado para conseguir los objetivos de la presente invención. Debido a razones prácticas (manipulación y control) es ventajoso utilizar dichos compuestos que no reaccionan demasiado rápido con el catalizador. Compuestos adecuados a ser utilizados en la presente invención son, por ejemplo, alcohol, éster, éter, ácido y compuestos de amida enumerados anteriormente o mezclas de los mismos. Agentes de envenenamiento del catalizador especialmente útiles son alcoholes con 1 a 6 átomos de carbono, especialmente de 1 a 3 átomos de carbono, tal como metanol, etanol e isopropanol. Los alcoholes, tal como los mencionados anteriormente, se pueden combinar de forma adecuada con otros compuestos polares, tales como compuestos ácidos, tales como ácidos alquil sulfónicos, especialmente ácido dinonil naftil sulfónico. Estos compuestos se pueden utilizar solos o en combinación. Si es necesario, el agente de envenenamiento del catalizador se puede disolver en un disolvente

adecuado.

Tal como se da a conocer anteriormente, el agente de envenenamiento del catalizador se puede utilizar como un agente por separado o puede ser una parte de un agente o composición antiincrustante o antiestática. También se puede utilizar el agente de envenenamiento del catalizador en combinación con otros agentes antiestáticos, si se desea.

Sin embargo, es esencial que el agente retardador o de envenenamiento se añada al procedimiento, preferentemente en el reactor de prepolimerización en una cantidad suficiente para evitar las incrustaciones y/o la formación de láminas en cada uno de los reactores utilizados. Es específicamente preferente añadir el agente de envenenamiento en la etapa de prepolimerización o antes de la misma tal como se describió anteriormente en una cantidad desde 0,1 a 10,0 ppm en peso, preferentemente de 0,1 a 5,0 ppm en peso, más preferentemente de 0,2 a 3,0 ppm en peso calculado a partir de la alfa-olefina total alimentada al reactor de prepolimerización y suspensión, preferentemente de bucle. La cantidad más adecuada depende del efecto de envenenamiento del agente de envenenamiento. Cuanto mayor es el efecto de envenenamiento sobre el catalizador utilizado, se puede utilizar menos cantidad del agente. De esta manera, la cantidad más adecuada de agente de envenenamiento es dependiente del tipo de agente de envenenamiento, del catalizador utilizado y del nivel del efecto deseado.

Como ejemplo de una composición antiestática, que comprende componentes que actúan como veneno del catalizador, por ejemplo, es una composición vendida con el nombre comercial Octastat®. Esta composición comprende, por ejemplo, disolventes aromáticos, tal como petróleo, alcoholes alquílicos C₁₋₆ y ácidos sulfónicos. Este tipo de composición se conoce que se utiliza en el proceso de polimerización, en el que se añade en la etapa de polimerización real.

También existen otros agentes antiestáticos conocidos, tales como antiestáticos del tipo monooleato de sorbitán, utilizados en procesos de polimerización, que se pueden utilizar conjuntamente con agente de envenenamiento del catalizador según la presente invención.

Como realización preferente de la presente invención, el procedimiento es utilizado para preparar copolímeros de propileno aleatorios que tienen un contenido de C₂ razonablemente alto. Muy a menudo ocurren problemas de aumento de la viscosidad, aumento de la fricción, resistencia de flujo y caída de la velocidad que provocan pegajosidad e incrustaciones. Estos problemas y deficiencias se pueden superar ahora utilizando el agente de envenenamiento del catalizador según la presente invención en la preparación del copolímero de alfa-olefina, especialmente en la preparación del copolímero de propileno aleatorio en un procedimiento de etapas múltiples que comprende, como mínimo, una etapa de polimerización en fase de suspensión.

Por tanto, con la presente invención es posible obtener alto contenido de comonomero en el polipropileno con el equipamiento habitual. Por otra parte, se pueden producir contenidos de comonomero muy altos en el primer reactor de bucle. Preferentemente, el contenido de comonomero, tal como etileno, de dicho copolímero de alfa-olefina aleatorio es de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 7% en peso, más preferentemente de aproximadamente un 2 a un 5% en peso, del total de alfa-olefina, tal como el copolímero de propileno producido en el reactor de bucle sin ningún problema de incrustación. En relación al funcionamiento es beneficioso, por ejemplo, es necesario que el consumo de energía de las bombas en el sistema sea menor, específicamente en las bombas de reciclado del bucle, y además, surgirán menos problemas de funcionamiento.

A continuación, la presente invención se ilustrará mediante ejemplos específicamente preferentes, que representan la invención en comparación con ejemplos comparativos que están fuera del alcance de la presente invención.

Métodos

a. Caudal de masa fundida

El caudal de masa fundida (MFR) se determinó según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y por tanto de la capacidad de procesado del polímero. A mayor caudal de masa fundida, menor es la viscosidad del polímero. El MFR del polímero del copolímero de propileno se mide con una carga de 2,16 kg a 230°C.

b. Compuestos solubles en xileno

Los valores de los compuestos solubles en xileno (XS) medidos según el siguiente método:

Se disolvieron 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C bajo agitación. Después de 30 ± 2 minutos la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se dejó en reposo durante 30 minutos a 25 ± 0,5 °C. La solución se filtró con papel de filtro en dos matraces de 100 ml.

La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90°C

hasta alcanzar un peso constante.

$$XS\%=(100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

- 5 m_0 = cantidad inicial de polímero (g)
 m_1 = peso del residuo (g)
 v_0 = volumen inicial (ml)
 v_1 = volumen de muestra analizada (ml)

10 c. Densidad en masa (BD)

La densidad en masa del polímero se midió según la norma ASTM D 1895

15 **Ejemplos**

Ejemplo 1

Catalizador

- 20 Un catalizador de polimerización de propileno muy activo del tipo Ziegler-Natta (ZN) preparado mediante el método de emulsión según la solicitud de patente internacional WO2004/029112, ejemplo 8, con la excepción de que en vez del trietil aluminio como compuesto A1 se utilizó cloruro de dietil aluminio en la preparación del catalizador.

Alimentación del catalizador

- 25 El catalizador se alimentó de forma continua a la polimerización en suspensión oleosa. El método se describe en la solicitud de patente EP 1489110.

Cocatalizador y donador

- 30 Se utilizó trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador con relación de alimentación constante de 150 g de TEAL / tonelada de propileno. Se utilizó dicitopentil dimetoxi silano (D) como donador externo con una relación molar de Al/D de 10 mol/mol. La alimentación de donador real fue de aproximadamente 30 g/ton de propileno.

35 *Etapas de prepolimerización*

- El catalizador se alimentó con propileno al reactor de prepolimerización en el que también se alimentaron TEAL y el donador. El reactor de prepolimerización, CSTR (reactor de tanque agitado continuo) se hizo funcionar a 30°C y una presión relativa de 55 bar. El tiempo de residencia de las partículas en la suspensión de propileno fue de aproximadamente 0,5 horas.

- 40 La relación de alimentación hidrógeno/propileno al reactor de prepolimerización fue de 2,6 mol/kmol.

Alimentación del agente de envenenamiento del catalizador

- 45 El agente de envenenamiento del catalizador se alimentó al reactor de prepolimerización junto con el catalizador para evitar la pegajosidad del polímero y la incrustación del reactor de bucle.

- 50 Se utilizó como agente de envenenamiento una mezcla del isopropanol (25 % en peso) y ácido dinonilnaftil sulfónico (75 % en peso). Se utilizó disuelto en tolueno.

- El catalizador se puso en contacto con el agente de envenenamiento del catalizador en la tubería. El tiempo de residencia fue de 1,5 - 3 minutos en esta tubería. La alimentación del agente de envenenamiento del catalizador fue de 0,88 ppm en peso calculado a partir del propileno total alimentado al reactor de prepolimerización y de bucle (155 kg).

- 55 *Etapas de polimerización en fase líquida (reactor de bucle)*

- 60 El componente catalizador prepolimerizado se utilizó en el reactor de bucle y en el reactor de fase gaseosa (GPR) conectados en serie.

El reactor de bucle funcionó a 70°C y presión de 55 bar.

- 65 La alimentación de propileno al reactor de prepolimerización y de bucle fue en total de 155 kg/h. El tiempo de residencia del polímero en el reactor de bucle fue de aproximadamente 0,5 – 0,75 h y la velocidad de producción fue de 20 - 30 kg/h.

Se utilizó etileno como comonómero.

Etapas de polimerización en fase gaseosa (reactor de fase gaseosa)

5 La suspensión de polímero se alimentó desde el reactor de bucle al reactor de fase gaseosa (GPR) como una alimentación directa sin pulso rápido. El GPR funcionó a una temperatura de 80°C y presión de 30 bar. La concentración de propileno fue de aproximadamente un 75% molar. Se utilizó etileno como comonómero. La relación molar de etileno/propileno fue de 22 – 30 mol/kmol.

10 El tiempo de residencia del polímero en GPR fue de aproximadamente 3 - 4 horas.

Control del producto

15 El copolímero de propileno aleatorio fue producido en ambos reactores. El contenido de etileno del producto se controló mediante la alimentación de etileno.

La división de la producción entre el bucle y GPR se controló para que fuera aproximadamente de un 50/50%.

20 El MFR (2.16 kg / 230°C) se controló para que fuera aproximadamente de 2 en ambos reactores (bucle y GPR) mediante la alimentación de hidrógeno.

Resultados

25 El contenido de etileno en el producto del bucle fue de 4,3% en peso, los valores medidos de XS fueron de 6,5 - 9% en peso.

30 No se observó incrustaciones en el bucle después de 5 días de funcionamiento. No se encontró pegajosidad del polímero.

El consumo de energía de la bomba de circulación del bucle fue de un nivel normal.

Las condiciones de polimerización y las características del producto se muestran en la tabla 1.

35 Ejemplo 2

El procedimiento fue el mismo que en el ejemplo 1 pero la alimentación de agente de envenenamiento del catalizador fue de 1,75 ppm en peso calculada a partir del total de propileno alimentado al reactor de prepolimerización y de bucle (155 kg).

40 *Resultados*

Los resultados son equivalentes a los descritos en el ejemplo 1.

45 No se observó ningún efecto sobre la productividad del catalizador cuando la alimentación del agente de envenenamiento del catalizador se duplicó.

50 El contenido de etileno en el producto del bucle fue de 4,2% en peso. Los valores medidos de XS fueron de 6,7 – 9,2% en peso.

No se observó incrustaciones en el bucle después de 3 días de funcionamiento.

No se encontró pegajosidad del polímero.

55 El consumo de energía de la bomba de circulación del bucle fue de un nivel normal.

Las condiciones de polimerización y las características del producto se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

60 El procedimiento fue el mismo que en el ejemplo 1 pero no se alimentó agente de envenenamiento del catalizador al reactor de prepolimerización.

Resultados

65 La estabilidad del procedimiento de bucle fue poca. Incluso si el contenido de XS (5,2 – 6,1% en peso) y el contenido

de etileno del producto del bucle (2,85 % en peso) eran más bajos comparados con el ejemplo 1 y 2.

Se observó pegajosidad del polímero en el sistema de muestreo de producto del bucle.

- 5 Se observaron signos de fricción aumentada y de mayor resistencia del flujo en reactor de bucle. Esto se observó en la demanda de potencia aumentada de la bomba del reciclaje.

Las condiciones de polimerización y las características del producto se muestran en la tabla 1.

10 Ejemplo 3

El procedimiento fue el mismo que en el ejemplo 1 pero se controló MFR (2.16 kg / 230°C) mediante la alimentación de hidrógeno que fue de 14 -15 en el reactor de bucle y de 10-12 en GPR.

- 15 La alimentación del agente de envenenamiento del catalizador fue de 1,75 ppm en peso calculada a partir del total de propileno alimentado al reactor de prepolimerización y de bucle (155 kg).

Resultados

- 20 El contenido de etileno en el producto del bucle fue de 4,1 % en peso. Los valores medidos de XS fueron de 8,7 – 11,6% en peso.

No se observó incrustaciones en el bucle después de 5 días de funcionamiento.

- 25 No se encontró pegajosidad del polímero.

El consumo de energía de la bomba de circulación del bucle fue de un nivel bajo. Las condiciones de polimerización y las características del producto se muestran en la tabla 1.

30 Ejemplo comparativo 2

El procedimiento fue el mismo que en el ejemplo 1 pero no se alimentó agente de envenenamiento del catalizador al reactor de prepolimerización.

- 35 Se intentó alcanzar un mayor contenido de etileno en el producto del bucle en comparación con el ejemplo 2.

Resultados

- 40 Hubo muchos problemas de funcionamiento en el reactor de bucle cuando se alcanzó un contenido de etileno de 3,2 – 3,5% en peso en el producto del bucle. La estabilidad del procedimiento del bucle fue mala.

Se observó pegajosidad del polímero en el sistema de muestreo de producto del bucle.

- 45 Se observaron signos de fricción aumentada y de mayor resistencia del flujo en reactor de bucle. Esto se observó en la demanda de potencia aumentada de la bomba del reciclaje, que limitó la producción.

Finalmente, después de 12 horas de funcionamiento ocurrieron graves incrustaciones en el reactor del bucle y la salida del reactor se bloqueó y el funcionamiento tuvo que ser finalizado. El reactor se abrió y hubo una considerable capa de incrustaciones en las paredes del reactor.

- 50 Al principio el producto fue transferido al GPR y las muestras se manipularon para ser tomadas. Sin embargo, no hubo características del producto final debido a las incrustaciones y bloqueo del reactor de bucle.

Tabla 1. Condiciones de polimerización y características del producto.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Comparativo 1	Ejemplo 3	Comparativo 2
Tipo de producto	PP aleatorio	PP aleatorio	PP aleatorio	PP aleatorio	PP aleatorio
Alimentación de catalizador (g/h)	0,97	0,93	0,92	0,77	1,16
Agente de envenenamiento del catalizador (ppm en peso)	0,88	1,75	0	1,75	0
Proporción H2/C3 en bucle (mol/kmol)	0,80	0,77	0,55	7,39	0,73
Tiempo de residencia en bucle (h)	0,68	0,72	0,73	0,49	0,66
Velocidad de producción en bucle (kg/h)	22	23,2	24,7	26,3	27,2
Productividad del catalizador en bucle (kg/g)	23	25	31	35	23
Concentración de sólidos en bucle (%)	21	23	24	25	24
Estabilidad del proceso en bucle	BUENA	BUENA	POCA	BUENA	MALA
División del bucle (%)	56	48	52	54	46
MFR ₂ del producto del bucle (g/10 min)	2,08	1,83	2,00	14,4	1,68
XS del producto del bucle (% en peso)	6,5 – 9,0	6,7 – 9,2	5,2 – 6,1	8,7 – 11,6	5,6
Contenido de C2 del producto del bucle (% en peso)	4,3	4,2	2,85	4,1	3,5
BD del producto del bucle (kg/m ³)	368	367	236	361	357
Presión parcial de C3 en GPR	2436	2428	2375	2412	2394
Proporción H2/C3 en GPR (mol/kmol)	4,7	4,7	7,8	71	4,2
Proporción C2/C3 en GPR (mol/kmol)	28,0	28,7	22,2	46,1	22,9
Tiempo de residencia en GPR (h)	4,11	3,3	3,85	3,97	3,11
Velocidad de producción en GPR (kg/h)	24	26	23	22	32
Productividad del catalizador en bucle+GPR (kg/g)	46,7	50,6	53,8	56,2	55,5
Estabilidad del proceso en GPR	BUENA	BUENA	POCA	BUENA	POCA
División del GPR (%)	44	52	48	46	54
MFR ₂ del producto de GPR (g/10 min)	1,49	1,35	1,51	10,19	1,24
XS del producto de GPR (% en peso)	8,2	6,3	4,7	14,1	6,1
Contenido de C2 del producto del bucle (% en peso)	4,01	4,08	2,97	5,09	3,54

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un polímero de alfa-olefina en presencia de un catalizador de polimerización de alfa-olefinas en partículas en un procedimiento de polimerización que comprende, como mínimo, una etapa de polimerización en fase de suspensión, en el que las partículas de catalizador se ponen en contacto con un agente de envenenamiento del catalizador antes de ponerse en contacto con los monómeros de alfa-olefina en dicha etapa de polimerización en fase de suspensión.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la alfa-olefina se selecciona del grupo que comprende alfa-olefinas de C₂ a C₂₀ o mezclas de las mismas, preferentemente alfa-olefinas de C₂ a C₁₂.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, en el que se produce polietileno, polipropileno o copolímeros de los mismos con comonómeros de C₂ a C₁₂.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se produce un copolímero de propileno que comprende etileno como comonómero.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento es un procedimiento de etapas múltiples que comprende, como mínimo, dos etapas de polimerización, la primera de las cuales comprende, como mínimo, una etapa de polimerización en fase de suspensión y opcionalmente una etapa de polimerización en fase gaseosa.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa de polimerización en fase de suspensión se lleva a cabo en masa, y preferentemente en un reactor de bucle o un reactor de tanque agitado continuo (CSTR).
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se lleva a cabo una segunda etapa de polimerización en, como mínimo, un reactor de fase gaseosa.
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento de polimerización comprende una etapa de prepolimerización que precede dicha primera etapa de polimerización en fase de suspensión.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de envenenamiento del catalizador es un agente capaz de envenenar la superficie de las partículas de catalizador.
10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de envenenamiento del catalizador se selecciona entre compuestos orgánicos o mezclas de los mismos que tienen, como mínimo, un grupo funcional polar, tales como grupo -OH, -O-, -OR, -COOH, -SO₂(OH), o -(C=O)-NH.
11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de envenenamiento del catalizador se selecciona entre un compuesto ácido y un alcohol que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un alcohol que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o mezclas de los mismos.
12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que las partículas de catalizador se ponen en contacto con el agente de envenenamiento del catalizador durante o antes de la etapa de prepolimerización.
13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de polimerización de alfa-olefina es un catalizador Ziegler-Natta o de sitio activo único.
14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que el catalizador comprende un componente catalizador en forma de partículas, un componente cocatalizador y opcionalmente un donador externo.
15. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que el agente de envenenamiento del catalizador se pone en contacto con las partículas de catalizador esencialmente antes de que ocurra una reacción entre el componente cocatalizador y las partículas de catalizador.
16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de agente de envenenamiento del catalizador a ponerse en contacto con las partículas de catalizador es de 0,1 a 10,0 ppm en peso, preferentemente de 0,1 a 5 ppm en peso, más preferentemente de 0,2 a 3 ppm en peso, calculada a partir de la alimentación total de alfa-olefina en el reactor de prepolimerización y en el primer reactor de polimerización de suspensión.
17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de envenenamiento del catalizador se incluye como un componente de una composición antiincrustante.

18. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el propileno se copolimeriza con etileno en la primera etapa de polimerización que comprende, como mínimo, un reactor en masa y la polimerización continúa en la segunda etapa en un reactor de fase gaseosa.

- 5 19. Procedimiento para reducir las incrustaciones en un proceso de polimerización de alfa-olefinas que comprende la polimerización de una o más alfa-olefinas, como mínimo, en una etapa de polimerización en fase de suspensión en presencia de un catalizador de polimerización de alfa-olefina en forma de partículas poniendo en contacto las partículas del catalizador de polimerización con un agente de envenenamiento del catalizador antes de poner en contacto las partículas de catalizador con dicho monómero o monómeros de alfa-olefina en dicha etapa de polimerización en fase de suspensión.
- 10