



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 722**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03258235 .5**
96 Fecha de presentación : **30.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1553108**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

54 Título: **Procedimiento de polimerización.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.07.2011

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

72 Inventor/es: **Kallio, Kalle;**
Lappi, Eija;
Maaranen, Janne y
Surakka, Marina

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 362 722 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 polimerización

5 Esta invención se refiere a mejoras en polimerizaciones de etileno catalizadas por metaloceno que tienen lugar en la presencia de hidrógeno. En particular, la invención se refiere al sorprendente hallazgo de que el hidrógeno puede desactivar el catalizador empleado en la reacción de polimerización a menos que se elimine el contacto entre hidrógeno y el catalizador previamente a su entrada al reactor en que tiene lugar la polimerización.

En la mayoría de las polimerizaciones de Ziegler-Natta y metaloceno, se usa hidrógeno para regular el peso molecular del polímero formado como se conoce en la técnica. En el caso de metalocenos, la sensibilidad de hidrógeno es 100-1.000 veces mayor que la observada para catalizadores de Ziegler-Natta.

10 Para polimerización en suspensión, hay dos formas comunes empleadas para alimentar el catalizador, hidrógeno, monómeros, diluyente, etc., en el reactor de polimerización en suspensión. En un caso, se combinan corrientes de hidrógeno, etileno, comonómero y diluyente y se hacen pasar al reactor. Se combina la corriente de catalizador con una pequeña cantidad de diluyente y se hace pasar por separado al reactor.

15 En una segunda, ajuste menos común, se combina la corriente de hidrógeno, etileno y comonómero con la corriente de catalizador/diluyente justo antes de la entrada al reactor y una sola corriente de alimentación entra al reactor.

20 La suspensión de polímero recuperada a la salida del reactor de polimerización en suspensión se dirige típicamente a la recuperación de polímero o una fase de polimerización adicional, por ejemplo, una polimerización en fase gaseosa y los hidrocarburos, tales como el diluyente, monómero(s) y comonómeros e hidrógeno se separan de la suspensión polimérica. Los hidrocarburos recuperados se pueden dirigir después a una serie de fases de purificación y separación, donde los diferentes componentes se pueden separar entre sí.

Eventualmente, la mayoría de los hidrocarburos recuperados se reciclan de nuevo al reactor de polimerización.

Por lo tanto, la parte principal del diluyente introducida a un reactor de polimerización se recicla típicamente y sólo hasta el 5% del diluyente es absolutamente puro, es decir, no es reciclado. El diluyente reciclado puede contener pequeñas cantidades de monómero o monómeros residuales, comonómeros e hidrógeno como impurezas.

25 Cuando se introducen catalizadores particularmente activos en un reactor de polimerización, es convencional que se evite o minimice el contacto entre el o los monómeros y el catalizador antes de entrar al reactor de polimerización. Esto es para eliminar el riesgo de polimerización en los conductos de alimentación, conduciendo eventualmente a taponamiento de la tubería de alimentación y parada del reactor. Por esta razón y como se discutió anteriormente, la alimentación se divide con frecuencia de manera que parte del diluyente y el monómero o monómeros se introduzcan por un conducto de tubería al reactor mientras se introducen los componentes restantes por otro conducto, por ejemplo, el conducto desde un reactor de prepolymerización. Esto significa que el catalizador se añade con frecuencia al reactor potencialmente en diluyente reciclado.

35 Normalmente se añade el catalizador a un procedimiento de polimerización en suspensión como una suspensión. Por ejemplo, se suspende el catalizador en diluyente y se transfiere a un recipiente de alimentación de catalizador. Este recipiente se puede agitar para mantener homogénea la suspensión del catalizador en diluyente, pero también puede estar no agitada de manera que se deja sedimentar el catalizador y formar un depósito en el fondo del recipiente. La suspensión o depósito se mide después en el reactor de polimerización mediante el uso de métodos convencionales, como inyectores de inyección como se describe en las patentes europeas EP 428.054 y EP 428.056. En tales disposiciones el catalizador puede permanecer en contacto con el diluyente durante un tiempo largo, por ejemplo, desde varias horas hasta 1 a 2 días.

Se ha encontrado sorprendentemente que cuando hay contacto entre un catalizador de metaloceno e hidrógeno previamente a la entrada de catalizador al reactor en que tiene lugar polimerización, tiene lugar una seria desactivación de catalizador de metaloceno. La importancia de la desactivación varía de catalizador a catalizador pero en todos los metalocenos ensayados tiene lugar una desactivación significativa.

45 Los autores han encontrado por lo tanto que es esencial eliminar todo contacto entre el catalizador e hidrógeno previamente a que los componentes entren en el reactor de polimerización. Esto presenta ramificaciones significativas para ajuste del reactor de polimerización, en particular a escala industrial en que el reciclado de componentes es una rutina por razones medioambientales y económicas.

50 En el primero de los dos métodos de alimentación comunes descritos anteriormente, mientras la principal alimentación de hidrógeno no se pone en contacto previo con el catalizador, como la corriente de diluyente se recicla normalmente es probable que ésta contenga trazas de hidrógeno y por lo tanto el catalizador se expone a hidrógeno previamente a la entrada al reactor. En la segunda posibilidad, también se expone el catalizador a diluyente reciclado que conduce a potencial para desactivación del catalizador.

- Se cree que ésta es la primera vez que se ha observado este efecto aunque algunos químicos de polímeros parecen haber añadido de manera inapreciable catalizador e hidrógeno a un reactor en alimentaciones separadas sin que se aprecien las ramificaciones de las etapas que se estaban tomando. Por lo tanto, se efectúa polimerización en la patente europea EP-A-781300 en un reactor de lecho fluidizado con una corriente de alimentación gaseosa que comprende etileno e hidrógeno. El catalizador se inyecta al lecho directamente. Esta polimerización no es una polimerización en fase suspensión y no se menciona la prevención de desactivación del catalizador. Por otra parte, no se emplea diluyente. Otros químicos pueden haber usado inyección directa de catalizador a un reactor a pequeña escala o planta piloto donde el reciclado de diluyente no es normal sino a escala industrial en el caso de que reciclar sea importante este efecto de desactivación es crítico.
- Por lo tanto, visto desde un aspecto la invención proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa-olefina C_{3-20} en la fase de suspensión o fase de disolución en un reactor de polimerización con una corriente de salida de polímero, una corriente de alimentación de catalizador y una corriente de alimentación de hidrógeno, efectuándose dicha polimerización en presencia de un catalizador de metaloceno, un diluyente e hidrógeno, caracterizado por que se recicla dicho diluyente de dicha corriente de salida a dicha corriente de alimentación de hidrógeno, dicha corriente de alimentación de catalizador está exenta de hidrógeno, dicha corriente de alimentación de hidrógeno está exenta de catalizador y dicha corriente de alimentación de catalizador está exenta de diluyente reciclado.
- Alternativamente vista la invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de etileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa-olefina C_{3-20} en la fase suspensión o fase disolución en un reactor de polimerización que comprende las etapas de:
- introducir de manera continua etileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa-olefina C_{3-20} en dicho reactor;
 - introducir de manera continua diluyente en dicho reactor;
 - introducir de manera continua hidrógeno en dicho reactor;
 - introducir de manera continua o de manera intermitente una mezcla de diluyente y catalizador de metaloceno en dicho reactor;
 - hacer funcionar el reactor para formar una suspensión o disolución de polímero;
 - retirar de manera continua o de manera intermitente dicha suspensión o disolución de polímero de dicho reactor;
 - someter la suspensión o disolución retirada a tratamiento de separación en el caso de que se separe del polímero al menos parte del diluyente en la misma;
 - reciclar al menos parte de dicho diluyente separado a la alimentación de diluyente;
- en el que la alimentación de diluyente está exenta de catalizador y dicha mezcla de diluyente y catalizador de metaloceno está exenta de diluyente reciclado.
- Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un método para evitar la desactivación de catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización de etileno efectuado en presencia de hidrógeno, comprendiendo la mejora alimentar dicho catalizador de metaloceno a un reactor de polimerización en una corriente de alimentación en que está ausente hidrógeno.
- Visto desde un aspecto más la invención comprende el uso de al menos dos corrientes de alimentación, una primera corriente que comprende un catalizador de metaloceno y que está exenta de hidrógeno y una segunda corriente que comprende hidrógeno y que está exenta de catalizador de metaloceno para evitar la desactivación del catalizador de metaloceno en polimerización de etileno.
- La terminología "catalizador de metaloceno" se usa en la presente memoria para indicar el producto de reacción de un procatalizador y un cocatalizador de metaloceno. Es posible que reaccione el procatalizador y el cocatalizador de metaloceno para formar las especies catalíticas reales (es decir, el catalizador de metaloceno) previamente a inyección al reactor o esta reacción se puede efectuar en el propio reactor. En esta última posibilidad, la alimentación de procatalizador de metaloceno al reactor debería estar exenta de hidrógeno/diluyente reciclado y se debería alimentar el cocatalizador al reactor por separado en condiciones conocidas.
- Se puede alimentar hidrógeno al reactor con diluyente reciclado sólo o se puede alimentar al reactor junto con monómero y/o comonomero o combinaciones de los mismos. Lo más comúnmente, se alimenta de manera continua hidrógeno al reactor con diluyente reciclado, monómero (etileno) y comonomero, es decir, la corriente de alimentación de hidrógeno comprende preferiblemente hidrógeno, etileno, comonomero opcional y diluyente reciclado. No se debe alimentar sin embargo hidrógeno al reactor con el catalizador de metaloceno. Para evitar la desactivación del catalizador es esencial evitar el contacto entre hidrógeno y catalizador de metaloceno a menos que

esté presente adicionalmente el monómero. Por lo tanto, el diluyente reciclado que contiene trazas de hidrógeno no se debería usar para suspender el catalizador de metaloceno previamente a su inyección al reactor de polimerización.

5 El catalizador se alimenta al reactor en una corriente de alimentación separada, por ejemplo, vía un recipiente de alimentación de catalizador y se puede transportar al reactor en un diluyente o de manera continua o de manera intermitente. Sin embargo, el diluyente empleado en la alimentación de catalizador no se debe reciclar para asegurar que el diluyente esté exento de hidrógeno. Convencionalmente, el diluyente se recicla de la corriente de salida por razones económicas y se emplea de nuevo en las corrientes de alimentación tanto de catalizador como de hidrógeno. Los presentes autores han encontrado que incluso después de purificación, el diluyente reciclado
10 contiene trazas de hidrógeno que pueden afectar perjudicialmente a la realización de catalizador que causa la desactivación. Esto es especialmente verdad en el recipiente de alimentación de catalizador, donde el catalizador puede permanecer en contacto con diluyente reciclado durante un periodo prolongado, por ejemplo, 2 horas a 1 a 2 días.

15 Por desactivación se quiere decir que el catalizador experimenta una pérdida de actividad, es decir, la cantidad de polímero producida en un tiempo dado es menor cuando tiene lugar el contacto previo de hidrógeno y el catalizador. También se ha encontrado contacto previo para hacer que el catalizador tenga un tiempo de inducción aumentado. Cuando no tiene lugar contacto entre catalizador e hidrógeno el catalizador típicamente empieza a catalizar la reacción de polimerización el instante en que se inicia la reacción. Sin embargo, cuando tiene lugar el contacto previo los autores han encontrado sorprendentemente que se observan tiempos de inducción de al menos 5
20 minutos, por ejemplo, al menos 10 minutos, es decir, tiempo cuando el catalizador no cataliza la reacción de polimerización.

Se puede conseguir reciclado y purificación de diluyente usando técnicas conocidas. Por ejemplo, primero se puede separar el diluyente del polímero. Esto se puede hacer por cualquier medio conocido en la técnica, tal como centrifugación y evaporación. El diluyente se puede seleccionar de compuestos hidrocarbonatos inertes, que se
25 pueden separar fácilmente de los monómeros y otros componentes usados en polimerización, como hidrógeno. Preferiblemente, el diluyente es un alcano que contiene de 2 a 20 átomos de carbono. Más preferiblemente, el diluyente es un alcano de bajo punto de ebullición que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, como propano, n-butano, isobutano, n-pentano o n-hexano. Son especialmente preferidos propano, n-butano e isobutano.

30 Después de que se separa el diluyente del polímero, se puede someter a diferentes etapas del procedimiento para separar el monómero o monómeros residuales, hidrógeno, componentes de catalizador, impurezas como humedad y otros compuestos que puedan estar presentes. Estas etapas del procedimiento incluyen, entre otras, destilación, extracción y tratamiento en lechos catalíticos. Se puede observar, sin embargo, que cada una de tales etapas del procedimiento aumenta tanto el coste de inversión como el coste de operación de la planta de polimerización.

35 Se presuriza después el diluyente recuperado, por ejemplo, usando una bomba o un compresor, y se hace pasar a la corriente de hidrógeno.

La cantidad de hidrógeno en el diluyente reciclado depende del producto que se fabrica y la naturaleza del catalizador empleado. Cuando se usa un catalizador de metaloceno, el contenido en hidrógeno en el diluyente puede oscilar de 0,1 a 500 ppm (partes por millón, basado en el número de moles de cada componente en el diluyente), preferiblemente 0,2 a 200 ppm, más preferiblemente 0,5 a 50 ppm o 1 a 20 ppm (dependiendo del índice de fusión
40 (IF) del polímero que se produce) a menos que se empleen técnicas de separación de hidrógeno especiales. Cuando se usa un catalizador de Ziegler, la concentración de hidrógeno en el diluyente puede ser hasta 3% en moles, siempre que no se haga separación especial de hidrógeno. Por lo tanto, durante la transición entre un catalizador de Ziegler-Natta y un catalizador de metaloceno aumenta el riesgo de desactivación si se usa diluyente reciclado en la manipulación de catalizador.

45 En una realización preferida más, por lo tanto, el procedimiento de la invención se emplea en el caso de que tenga lugar transición entre catalizadores de Ziegler-Natta y metaloceno. Como la concentración en hidrógeno en el reactor es mayor durante la catálisis con Ziegler-Natta, la cantidad de hidrógeno residual en el diluyente reciclado es mayor. Cuando empieza la transición, el catalizador de metaloceno estaría convencionalmente en suspensión con diluyente reciclado (es decir, que contiene un alto nivel de hidrógeno) antes de que se añadiera al reactor. Dicha suspensión
50 puede causar desactivación. Es especialmente importante por lo tanto evitar el reciclado de diluyente a la corriente de alimentación de catalizador en el caso de que tenga lugar transición entre catalizadores de Ziegler-Natta y metaloceno.

La reacción de polimerización de la invención tiene lugar en la fase de disolución o preferiblemente la fase de suspensión, preferiblemente en un reactor de bucle como se conoce en la técnica y en condiciones descritas completamente a continuación. La concentración de hidrógeno usada en la polimerización se selecciona basándose
55 en el índice de fusión del polímero que se produce. Típicamente, la relación molar de hidrógeno a etileno es de 1 a 2.000 moles de hidrógeno por millón de moles de etileno, preferiblemente de 5 a 1.000, más preferiblemente de 10 a 500 y en particular 20 a 200 moles de hidrógeno por millón de moles de etileno. La cantidad de monómero, comonomero, diluyente y catalizador empleada puede variar y se determinará fácilmente por el químico experto.

En una realización altamente preferida el catalizador se prepolimeriza como se conoce en la técnica.

La polimerización en fase suspensión de la invención se debería seguir preferiblemente por una polimerización en fase gaseosa. Dicha tecnología que implica fases de polimerización en fase suspensión/fase gaseosa se ha desarrollado por Borealis y se denomina Tecnología Borstar. La fase en suspensión puede ser sin embargo la única fase en la polimerización o puede estar seguida por fases en suspensión adicionales.

El procatalizador de metaloceno puede tener una fórmula II:



en la que:

10 cada Cp es independientemente un ligando no sustituido o sustituido y/o homo- o heterociclopentadienilo condensado, por ejemplo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, ligando indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido; seleccionándose independientemente uno o más sustituyentes opcionales preferiblemente de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20 o arilalquilo C7-C20), cicloalquilo C3-C12 que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto de anillo, heteroarilo C6-C20, haloalquilo C1-C20, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -SRⁿ, -PRⁿ₂ o -NRⁿ₂, cada Rⁿ es
15 independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12 o arilo C6-C20 o por ejemplo en el caso de -NRⁿ₂, los dos sustituyentes Rⁿ pueden formar un anillo, por ejemplo, anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos;

R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo un puente de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en el que el heteroátomo o los heteroátomos pueden ser, por ejemplo, átomo(s) de Si, Ge y/u O, según lo cual cada uno de los
20 átomos del puente pueden soportar independientemente sustituyentes, tales como sustituyentes alquilo C1-C20, tri(alquil C1-C20)sililo, tri(alquil C1-C20)siloxi o arilo C6-C20); o un puente de 1-3, por ejemplo, uno o dos, heteroátomos, tales como átomo(s) de silicio, germanio y/u oxígeno, por ejemplo, -SiRⁿ₂, en el que cada Rⁿ es independientemente resto alquilo C1-C20, arilo C6-C20 o tri(alquil C1-C20)sililo, tal como trimetilsililo;

25 M es un metal de transición del Grupo 3 a 10, preferiblemente del Grupo 4 a 6, tal como el Grupo 4, por ejemplo, Ti, Zr o Hf, especialmente Hf

cada X es independientemente un ligando sigma, tal como H, halógeno, alquilo C1-C20, alcoxi C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20, ariloxi C6-C20, arilalquilo C7-C20, arilalquenilo C7-C20, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -NRⁿ₂ o -CH₂-Y, en la que Y es arilo C6-C20, heteroarilo C6-C20, alcoxi C1-C20, ariloxi C6-C20, NRⁿ₂, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃ u -OSiRⁿ₃;

30 cada uno de los restos de anillo mencionados anteriormente solo o como una parte de otro resto como el sustituyente para Cp, X, Rⁿ o Rⁿ puede ser sustituido además por ejemplo con alquilo C1-C20 que puede contener átomos de Si y/u O;

n es 0, 1 ó 2, por ejemplo, 0 ó 1,

m es 1, 2 ó 3, por ejemplo, 1 ó 2,

35 q es 1, 2 ó 3, por ejemplo 2 ó 3,

en la que m+q es igual a la valencia de M.

Convenientemente, en cada X como -CH₂-Y, cada Y se selecciona independientemente de arilo C6-C20, NRⁿ₂, -SiRⁿ₃ u -OSiRⁿ₃. Lo más preferiblemente, X como -CH₂-Y es bencilo. Cada X distinto de -CH₂-Y es
40 independientemente halógeno, alquilo C1-C20, alcoxi C1-C20, arilo C6-C20, arilalquenilo C7-C20 o -NRⁿ₂ como se definió anteriormente, por ejemplo, -N(alquilo C1-C20)₂.

Preferiblemente, q es 2, cada X es halógeno o -CH₂-Y, y cada Y es independientemente como se definió anteriormente.

Cp es preferiblemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido como se definió anteriormente y puede soportar además un anillo condensado de 3 a 7 átomos, por ejemplo, 4, 5 ó 6, anillo
45 que puede ser aromático o parcialmente saturado.

En un subgrupo adecuado de los compuestos de fórmula II, cada Cp soporta independientemente 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes como se definió anteriormente, preferiblemente 1, 2 ó 3, tales como 1 ó 2 sustituyentes, que se seleccionan preferiblemente de alquilo C1-C20, arilo C6-C20, arilalquilo C7-C20 (en la que el anillo de arilo sólo o como una parte de un resto adicional puede ser sustituido además como se indicó anteriormente), -OSiRⁿ₃, en la que
50 Rⁿ es como se indicó anteriormente, preferiblemente alquilo C1-C20.

R, si está presente, es preferiblemente un puente de metileno, etileno o un sililo, según lo cual el sililo puede estar sustituido como se definió anteriormente, por ejemplo, un (dimetil)Si=, (metilfenil)=Si o (trimetilsililmetil)Si=; n es 0 ó 1; m es 2 y q es dos. Preferiblemente, R" es distinto de hidrógeno.

5 Un subgrupo específico incluye los metallocenos conocidos de Zr, Hf y Ti con dos ligandos eta⁵ que pueden ser ligandos ciclopentadienilo de puente o no de puente, sustituidos opcionalmente, por ejemplo, con siloxi o alquilo (por ejemplo, alquilo C1-6) como se definió anteriormente o con dos ligandos indenilo no de puente o de puente sustituidos opcionalmente en cualquiera de los restos de anillo con, por ejemplo, siloxi o alquilo como se definió anteriormente, por ejemplo, en las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 7, siendo puentes preferidos etileno o -SiMe₂.

10 La preparación de los metallocenos de la invención se puede realizar según o de manera análoga a los métodos conocidos de la bibliografía y está dentro de la destreza de un experto en el campo. Así, para la preparación véase, por ejemplo, la patente europea EP-A-129 368, ejemplos de compuestos en los que el átomo de metal soporta un ligando -NR"₂ véase entre otras en las patentes internacionales WO-A-9856831 y WO-A-0034341. Para la preparación véase también por ejemplo en la patente europea EP-A-260 130, las patentes internacionales WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, las patentes europeas EP-A-423 101 y EP-A-537 130.

Alternativamente, en un subgrupo adicional de los compuestos de metalloceno, el metal soporta un grupo Cp como se definió anteriormente y adicionalmente un ligando eta¹ o eta², en el que dichos ligandos pueden formar o no puente entre sí. Dichos compuestos se describen por ejemplo en la patente internacional WO-A-9613529.

Procatalizadores de metalloceno altamente preferidos son los enumerados en los ejemplos.

20 Se usan en general procatalizadores de metalloceno como parte de un sistema catalítico que incluye también un cocatalizador o activador de catalizador, por ejemplo, un aluminóxano (por ejemplo, metilaluminóxano (MAO), hexaisobutilaluminóxano y tetraisobutilaluminóxano) o un compuesto de boro (por ejemplo, un compuesto de fluoroboro tal como trifenilpentafluoroboro o tetrafenilpentafluoroborato de trifetilcarbenio ((C₆H₅)₃B⁺B⁻ (C₆F₅)₄)).

25 Tradicionalmente, el alumoxano usado más ampliamente es metilalumoxano (MAO), un compuesto de alumoxano en que los grupos R son metilos. MAO sin embargo está deficientemente caracterizado y es relativamente caro y se han hecho esfuerzos para usar alumoxanos distintos de MAO. Así, por ejemplo la patente internacional WO 98/32775 (Borealis) propone el uso de procatalizadores de metalloceno con alumoxanos en que R es un grupo alquilo C₂₋₁₀, por ejemplo hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

30 Si se desea el procatalizador, mezcla de procatalizador/cocatalizador o un producto de reacción de procatalizador/cocatalizador se puede usar en forma no soportada o se puede precipitar y usar como tal. Sin embargo, el procatalizador de metalloceno o su producto de reacción con el cocatalizador se introduce preferiblemente en el reactor de polimerización en forma soportada, por ejemplo impregnado en un soporte en forma de partículas poroso como se conoce en la técnica.

35 El soporte es preferiblemente un óxido de metal o pseudometal tal como sílice, alúmina o zirconia o un óxido mixto tal como sílice-alúmina, en particular sílice, alúmina o sílice-alúmina.

Especialmente preferiblemente el soporte es un material poroso de manera que el metalloceno se puede cargar en los poros del soporte, por ejemplo, usando un procedimiento análogo a los descritos en la patente internacional WO 94/14856 (Mobil), WO 95/12622 (Borealis) y WO 96/00243 (Exxon). El tamaño de partícula no es crítico pero está preferiblemente en el intervalo de 5 a 200 um, más preferiblemente 20 a 80 um.

40 Antes de la carga, el material de soporte en forma de partículas se calcina preferiblemente. El soporte también se puede tratar con un agente alquilante antes de que se cargue con el metalloceno como se conoce en la técnica. El soporte también puede soportar el cocatalizador/activador iónico como se conoce en la técnica.

45 La olefina polimerizada en el método de la invención es etileno o etileno y al menos una alfa-olefina, por ejemplo, alfa-olefinas C₃₋₂₀, por ejemplo propeno, n-but-1-eno, n-hex-1-eno, 4-metil-pent-1-eno, n-oct-1-eno, etc. Las olefinas polimerizadas en el método de la invención pueden incluir cualquier compuesto que incluya grupos polimerizables insaturados. Así por ejemplo compuestos insaturados, tales como olefinas C_{s-20} (incluyendo olefinas cíclicas y policíclicas (por ejemplo, norborneno)) y polienos, especialmente dienos C_{s-20}, pueden estar incluidos en una mezcla de comonómeros con olefinas inferiores, por ejemplo olefinas C₂₋₅. Se usan convenientemente diolefinas (es decir, dienos) para introducir ramificación de cadena larga en el polímero resultante. Ejemplos de dichos dienos incluyen, dienos lineales tales como 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1, 8-nonadieno, 1,9-decadieno, etc.

50 Se incorporarán en general comonómeros tales como alquenos C₄₋₆, para contribuir a la resistencia mecánica del producto polimérico.

55 Normalmente los catalizadores de metalloceno proporcionan polímetros de distribución de peso molecular relativamente estrecha; sin embargo, si se desea, la naturaleza del monómero/mezcla de monómeros y las condiciones de polimerización se pueden cambiar durante el procedimiento de polimerización de manera que se

5 produce una distribución de peso molecular bimodal o multimodal amplia (DPM) en el producto polimérico final. En dicho producto de DPM amplia, el componente de peso molecular superior contribuye a la resistencia del producto final mientras el componente de peso molecular inferior contribuye a la procesabilidad del producto, por ejemplo, permitir el producto que se tiene que usar en los procedimientos de extrusión y moldeo por soplado, por ejemplo para la preparación de tubos, tuberías, envases, películas, etc.

Se puede producir una DPM multimodal usando un material catalizador con dos o más tipos diferentes de sitios de polimerización activos, por ejemplo, proporcionándose dicho sitio por el metaloceno sobre el soporte y proporcionándose sitios adicionales por catalizadores adicionales, por ejemplo, catalizadores Ziegler, otros metalocenos, etc., incluidos en el material catalítico.

10 Para reactores en fase disolución, la temperatura de la reacción usada estará en general en el intervalo de 130 a 270°C, la presión del reactor estará en general en el intervalo de 2×10^6 a 4×10^7 Pa (20 a 400 bar) y el tiempo de residencia estará en general en el intervalo de 0,1 a 1 hora. El disolvente usado será comúnmente un hidrocarburo con un punto de ebullición en el intervalo 80-200°C.

15 Para reactores de suspensión, la temperatura de reacción estará en general en el intervalo 60 a 110°C (por ejemplo, 85-110°C), la presión del reactor estará en general en el intervalo 5×10^5 a 8×10^6 Pa (5 a 80 bar) (por ejemplo, 5×10^6 a $6,5 \times 10^6$ Pa (50-65 bar)) y el tiempo de residencia estará en general en el intervalo 0,3 a 5 horas (por ejemplo, 0,5 a 2 horas). El diluyente usado será en general un hidrocarburo alifático con un punto de ebullición en el intervalo -70 a +100°C. En tales reactores, la polimerización se puede efectuar si se desea en condiciones supercríticas.

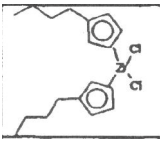
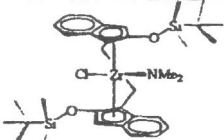

20 Para reactores en fase gaseosa, la temperatura de la reacción usada estará en general en el intervalo de 60 a 115°C (por ejemplo, 70 a 110°C), la presión del reactor estará en general en el intervalo de 1×10^6 a $2,5 \times 10^6$ Pa (10 a 25 bar) y el tiempo de residencia será en general de 1 a 8 horas. El gas usado será comúnmente un gas no reactivo tal como nitrógeno junto con monómero (por ejemplo, etileno).

25 La invención se describirá además con referencia a la Figura 1. El reactor de bucle de polimerización (1) tiene una salida (3) de la suspensión de polímero, entrada (5) de alimentación de catalizador y entrada (7) de alimentación de hidrógeno. Se recicla diluyente de la salida (3) mediante el aparato (9) de reciclado en el conducto (13) a la entrada (7). La alimentación de catalizador puede proceder del reactor (11) de prepolimerización.

30 Visto desde otro aspecto por lo tanto, la invención proporciona un reactor de polimerización en suspensión con una salida de suspensión de polímero, entrada de alimentación de catalizador y entrada de alimentación de hidrógeno, teniendo dicha salida de suspensión un conducto que se conecta a dicha entrada de alimentación de hidrógeno adaptado para permitir el reciclado de diluyente de dicha suspensión de polímero a dicha alimentación de hidrógeno.

Procedimientos experimentales: Componentes de catalizador:

Tabla 1 Componentes de Catalizador Usados.

	Estructura	Antecedentes
Compuesto 1		$C_{18}H_{26}Cl_2Zr$ $M_p = -404,53 \text{ g mol}^{-1}$ Productor/nombre comercial Witco. EURECEN 5031
Compuesto 2		$C_{34}H_{50}NO_2ClZrSi_2$ $M_p = 687,62 \text{ g mol}^{-1}$ Preparación patente europea EP 1137677
Compuesto 3		$C_{18}H_{26}ClHf$ $M_p = 491,80 \text{ g mol}^{-1}$ C 43,96% H 5,33% Cl 14,42% Hf 36,29% Productor/nombre comercial Witco. TA02823
Activador	MAO	Albemarle 30% en peso MAO en tolueno
Soporte 1 de sílice	Sílice (SiO ₂) SP9-391	Portador de sílice Grace, P V = 1,5 ml (740 μmol OH/g SiO ₂), BET S A 230-355 m ² /g
Soporte 2 de sílice	Sílice (SiO ₂) SP9-393A	Portador de sílice Grace, P V = 1,5 ml (620 μmol OH/g SiO ₂). BET SA 304-313 m ² /g

Procedimiento de ensayo de precontacto de hidrógeno

5 Se realizaron ensayos de precontacto de hidrógeno en reactor de 5,2 litros. En estos ensayos de precontacto se añadió hidrógeno al reactor discontinuo y no se añadió hidrógeno extra durante la polimerización. Se mantuvieron hidrógeno y catalizador en el reactor ca. 20 minutos mientras se calentaba el reactor y después se inició normalmente la polimerización.

Tabla 2. Procedimiento de ensayo de polimerización de precontacto de hidrógeno

<i>Etapa</i>	
1	Añadir 1.750 ml de isobutano al reactor
2	Añadir catalizador del recipiente de alimentación mediante su descarga con 1.750 ml de isobutano
3	Añadir la cantidad de hidrógeno necesaria a partir de un envase a presión
4	Calentar a +80 °C, agitando a 21 rad/s (200 rpm)
5	Ajustar una cantidad de 1-hexeno y cámara de premezcla de purga con la composición de etileno/comonomero deseada
6	Ajustar la velocidad de agitación a 42 rad/s (400 rpm)
7	Ajustar la presión objetivo en el reactor con el etileno
8	Después de 60 min de polimerización, se detuvo la reacción cerrando la alimentación de etileno y descargando el diluyente de isobutano.

Ejemplo 1

10 Se preparó el catalizador preparando disolución de complejo de 103 g de compuesto 1 (véase la tabla 1) y 10,07 kg al 30% en peso de MAO. El tiempo de precontacto para metaloceno/MAO fue 2 h a 25-27°C. Se impregnaron lentamente 10 kg de esta disolución de complejo sobre 8.000 g de soporte 1 (véase la tabla 1). Después de 4 h de reacción a 25°C se secó catalizador por purga de nitrógeno a 55°C. Después de 6 h se recuperó catalizador listo para secado. El catalizador prefabricado tenía Al/Zr =200 mol/mol.

La polimerización se realizó según el procedimiento de polimerización presentado en la tabla 2 sin precontacto con H₂ y catalizador usando 251 mg de catalizador preparado. El rendimiento de polímero fue 731 g.

15 Ejemplo 2

Se usó catalizador preparado según el Ejemplo 1.

Se realizó polimerización según el procedimiento de polimerización presentado en la tabla 2 usando 275 mg de catalizador preparado. La cantidad de hidrógeno usada durante el tiempo de precontacto (20 min) fue 3x10⁶ Pa (30 bar)/75 ml. El rendimiento en polímero fue 514 g.

20 Ejemplo 3

25 Se preparó catalizador preparando una disolución de complejo de 305,9 mg de compuesto 2 (véase la tabla 1) y 19,8 ml al 30% en peso de MAO y 4,4 ml de tolueno. El tiempo de precontacto para metaloceno/MAO fue 60 min. Se impregnaron lentamente 15 ml de esta disolución de complejo sobre 10 g del soporte 1 (véase la tabla 1). Después de 1 h de reacción a 24°C se elevó la temperatura de la reacción a 70°C durante 1 h. Se secó catalizador por purga de nitrógeno a 70°C. Después de 3 h se recuperó catalizador listo para secado. El catalizador prefabricado tenía Al/Zr =200 mol/mol.

Se realizó polimerización según el procedimiento de polimerización presentado en la tabla 2 pero sin precontacto de H₂ y catalizador usando 248 mg de catalizador preparado. El rendimiento en polímero fue 740 g.

Ejemplo 4

30 Se usó catalizador preparado según el Ejemplo 3.

Se realizó polimerización según el procedimiento de polimerización presentado en la tabla 2 usando 233 mg de catalizador preparado. La cantidad de hidrógeno usada durante el tiempo de precontacto (20 min) fue 2,5x10⁶ Pa (25 bar)/75 ml. El rendimiento en polímero fue 256 g.

Ejemplo 5

5 Se preparó catalizador preparando disolución de complejo de 156 g de compuesto 3 (véase la tabla 1) y 12,6 kg al 30% en peso de MAO. El tiempo de precontacto para metaloceno/MAO fue 4 h / 25°C. Se impregnaron lentamente 12,6 kg de esta disolución de complejo sobre 10 kg de soporte 2 (véase la tabla 1). Después de 4 h de reacción a 25°C y 1 h de reacción adicional a 70°C, se secó catalizador por purga de nitrógeno a 70°C. Después de 3 h se recuperó catalizador listo para secado. El catalizador prefabricado tenía Al/Hf =200 mol/mol.

Se realizó polimerización según el procedimiento de polimerización presentado en la tabla 2 pero sin precontacto de H₂ y catalizador usando 440 mg de catalizador preparado. El rendimiento en polímero fue 382 g.

Ejemplo 6

10 Se usó catalizador preparado según el Ejemplo 5. Se realizó polimerización según el procedimiento de polimerización presentado en la tabla 2 usando 560 mg de catalizador preparado. La cantidad de hidrógeno usada durante el tiempo de precontacto (20 min) fue 2,5x10⁶ Pa (25 bar)/75 ml. El rendimiento en polímero fue 0 g.

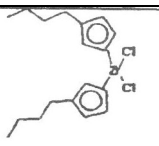
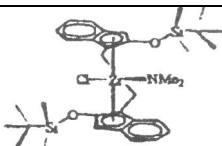
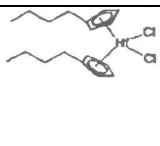
Ejemplo 7

Se usó catalizador preparado según el Ejemplo 5.

15 Se realizó polimerización según el procedimiento de polimerización presentado en la tabla 2 usando 504 mg de catalizador preparado. La cantidad de hidrógeno usada durante el tiempo de precontacto (20 min) fue 3x10⁶ Pa (30 bar)/75 ml. El rendimiento en polímero fue 0 g.

Sumario de los ejemplos

Tabla 3. Resultados de la polimerización de los ensayos de precontacto de hidrógeno

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Catalizador	Catalizador 1		Catalizador 2		Catalizador 3		
							
Cantidad cat mg	251	275	248	233	440	560	504
H ₂	Continuo 2,8 mol/kmol	Precontacto 3x10 ⁶ Pa (30 bar)/75 ml	Continuo 2,5 mol/kmol	Precontacto 2,5x10 ⁶ Pa (25 bar)/75 ml	Continuo 3,2 mol/kmol	Precontacto 2,5x10 ⁶ Pa (25 bar)/75 ml	Precontacto 3x10 ⁶ Pa (30 bar)/75 ml
C ₆ /C ₂ mol/kmol	32,9	32,9	49,4	49,4	56,0	49,4	49,4
Rendimiento g	731	514	740	256	382	0	0
Tiempo funcionamiento min	58	60	57	70	61	60	60
Actividad kg/g/h	3,0	1,9	3,0	1,1	0,9	0	0
Obsérvese				Tiempo inducción 10 min			

20 Temperatura 80°C. Presión total 2x10⁶ Pa (20,4 bar). C₂ presión parcial 7x10⁵ Pa (7,0 bar). Tiempo de funcionamiento 60 min

5 El nivel de desactivación fue diferente dependiendo del catalizador usado. Para $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, se observó una disminución de aproximadamente un tercio en el nivel de actividad mientras que para $(n\text{BuCp})_2\text{HfCl}_2$, el efecto fue enorme, destruyéndose la actividad del catalizador. No debería haber H_2 en precontacto con catalizadores de metaloceno, especialmente con $(n\text{BuCp})_2\text{HfCl}_2$, que puede tener lugar en la operación de los procedimientos de polimerización en suspensión o disolución a escala producción.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la polimerización de etileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa-olefina C_{3-20} en la fase de suspensión o disolución en un reactor con una corriente de salida de polímero, una corriente de alimentación de procatalizador o catalizador y una corriente de alimentación de hidrógeno, efectuándose dicha polimerización en presencia de un catalizador de metaloceno, un diluyente e hidrógeno, dicho diluyente se recicla de dicha corriente de salida a dicha corriente de alimentación de hidrógeno, dicha corriente de alimentación de procatalizador o catalizador está exenta de hidrógeno, dicha corriente de alimentación de hidrógeno está exenta de procatalizador o catalizador y dicha corriente de alimentación de procatalizador o catalizador no comprende diluyente reciclado.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de metaloceno se alimenta al reactor.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho procedimiento tiene lugar en la fase de suspensión.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1 a 3, en el que dicho diluyente es propano, n-butano o isobutano.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que es soportado dicho catalizador de metaloceno.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho comonómero es buteno, octeno o hexeno.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además una fase de polimerización en fase gaseosa posterior a dicha polimerización en suspensión o disolución.
8. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que se prepolimeriza dicho catalizador de metaloceno.
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha corriente de alimentación de catalizador comprende un recipiente de alimentación de catalizador en que reside dicho catalizador de metaloceno durante al menos 2 horas.
10. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que previamente a dicho procedimiento se realiza una polimerización catalizada con Ziegler-Natta.
11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el cambio de catálisis con Ziegler-Natta a metaloceno se realiza de manera continua (es decir, sin parada del reactor) mediante la detención de la alimentación de alimentación de catalizador de Ziegler-Natta e iniciando la alimentación de catalizador de metaloceno al reactor.
12. Un procedimiento para la polimerización de etileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa-olefina C_{3-20} en la fase de suspensión o fase de disolución en un reactor de polimerización que comprende las etapas de:
- introducir de manera continua etileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa-olefina C_{3-20} en dicho reactor;
 - introducir de manera continua diluyente en dicho reactor;
 - introducir de manera continua hidrógeno en dicho reactor;
 - introducir de manera continua o de manera intermitente una mezcla de diluyente y catalizador de metaloceno en dicho reactor;
 - hacer funcionar el reactor para formar una suspensión o disolución de polímero;
 - retirar de manera continua o de manera intermitente dicha suspensión o disolución de polímero de dicho reactor;
 - someter la suspensión o disolución retirada a tratamiento de separación donde al menos parte del diluyente en el mismo se separa del polímero;
 - reciclar al menos parte de dicho diluyente separado a la alimentación de diluyente;
- en el que la alimentación de diluyente está exenta de catalizador y dicha mezcla de diluyente y catalizador de metaloceno está exenta de diluyente reciclado.
13. Uso de al menos dos corrientes de alimentación, una primera corriente que comprende un catalizador de metaloceno y que está exenta de hidrógeno y una segunda corriente que comprende hidrógeno y que está exenta de catalizador de metaloceno para evitar la desactivación del catalizador de metaloceno en polimerización de etileno.

14. Un reactor de polimerización en suspensión con una salida de suspensión de polímero, entrada de alimentación de catalizador y entrada de alimentación de hidrógeno, teniendo dicha salida de suspensión un conducto que se conecta a dicha entrada de alimentación de hidrógeno adaptado para permitir el reciclado de diluyente de dicha suspensión de polímero a dicha alimentación de hidrógeno.

5

FIG. 1

