

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 829**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 2/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2009 E 09770433 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2294095**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un polímero de alfa-olefina**

30 Prioridad:

**26.06.2008 EP 08159067**

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

**22.07.2013**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)  
100 Campus Drive  
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**MUNTEANU, DAN;  
WIJSMAN, GEERLIG WILLEM y  
CEUSTERMANS, ROGER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 414 829 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 para la producción de un polímero de alfa-olefina.

**Descripción detallada de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros y copolímeros de olefinas de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es un radical alquilo o arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que comprende al menos una etapa de (co)polimerización en la fase gaseosa, en presencia de un catalizador altamente activo obtenido a partir de un compuesto de titanio soportado en un haluro de magnesio en forma activa y un compuesto de alquil-aluminio.

10 Se sabe que los procedimientos para la polimerización de una o más olefinas se llevan a cabo en la fase gaseosa de los reactores de lecho fluidizado o agitado mecánicamente, en presencia de catalizadores llamados Ziegler-Natta.

En estos tipos de procedimientos, el calor de reacción se retira por medio de un intercambiador de calor situado dentro del reactor o en la tubería de reciclo del gas de reacción.

15 Uno de los problemas que se presentan normalmente en los procedimientos de polimerización de este tipo, particularmente en los reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado, se debe a la presencia de las partículas de polímero muy finas que se producen a partir de las partículas finas de catalizador ya existentes o que se originan a consecuencia de la rotura del propio catalizador, así como por el rozamiento de las partículas de polímero. Estos llamados finos tienden a ser arrastrados fuera del lecho de polímero, con el gas y el flujo de reciclo, y a depositarse sobre las paredes del reactor o, en las zonas de expansión conectadas al reactor, la bóveda o bóvedas del reactor, que está(n) presente(s) en los reactores horizontales en fase gaseosa de lecho agitado, las tuberías, los  
20 condensadores y los intercambiadores de calor.

Estas partículas finas se depositan sobre las paredes internas del reactor, las zonas de expansión, las bóvedas y el intercambiador de calor, y provocan de este modo un efecto aislante y una menor transferencia de calor, dando lugar a la formación de sitios calientes en el reactor.

25 Estos efectos se acentúan cuando el procedimiento de polimerización de alfa-olefinas en fase gaseosa se lleva a cabo en presencia de catalizadores altamente activos, tales como los que comprenden el producto de la reacción de un alquil-aluminio con un compuesto de titanio soportado en un haluro de magnesio en forma activa (catalizadores Ziegler-Natta) y opcionalmente un compuesto de organosilano.

30 Lo más normalmente, estos problemas se producen en los reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado debido al flujo elevado de gases, catalizador y polvo de polímero, que crean electricidad estática. Por lo tanto, la resolución de estos problemas en los reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado ha recibido más atención en la bibliografía. Sin embargo, este problema no se ha detectado como causa de ensuciamiento en los reactores en fase gaseosa de lecho agitado mecánicamente, tanto con agitación horizontal como vertical.

35 La patente EP-359444 describe la introducción en el reactor de polimerización de pequeñas cantidades (generalmente menores que 0,1 ppm, con respecto a la mezcla de polimerización) de un moderador seleccionado entre los inhibidores de la polimerización o las sustancias capaces de envenenar el catalizador, con el fin de reducir la velocidad de polimerización de la olefina. Sin embargo, como se describe en la misma solicitud de patente, el uso de unas cantidades mayores de moderador afecta adversamente tanto a la calidad como a las propiedades del polímero producido, tales como el índice de fluidez, la relación de los índices de fluidez (MFR, siglas del inglés "melt flow ratio") y/o la estereorregularidad del polímero, además de reducir la eficacia del procedimiento.

40 La patente EP-560035 describe el uso de compuestos que tienen al menos dos grupos capaces de reaccionar con un compuesto de alquil-aluminio y que son capaces de inhibir la polimerización de las partículas menores que 850 micrómetros. Estos compuestos se usan en cantidades mayores que 100 ppm. Generalmente, los compuestos usados se consideran como un veneno para el catalizador, o al menos un inhibidor.

45 El procedimiento tiene como primera desventaja el que reduce la actividad del catalizador, pero, aún es más importante, el que afecta a las propiedades del producto de polímero de propileno final.

50 Es un objeto de la presente invención proporcionar una solución al problema de ensuciamiento de los reactores de lecho agitado mecánicamente, y más particularmente de los reactores de lecho agitado mecánicamente horizontales, y del sistema de reciclo, sin afectar sustancialmente a las propiedades importantes del producto de polímero producido. Más en particular, no debe afectar demasiado al caudal de masa fundida y a la densidad aparente. La presente invención se basa en el descubrimiento de que cuando a la mezcla gaseosa de polimerización se añaden cantidades relativamente pequeñas de ciertos compuestos, se reduce el ensuciamiento, mientras que al mismo tiempo se mantienen inalterables las demás propiedades del producto, a excepción de la aglomeración, que tiende a disminuir.

5 Por consiguiente, la invención se dirige a un procedimiento para la producción de un polímero de alfa-olefina, procedimiento que comprende alimentar al menos una alfa-olefina a un reactor en fase gaseosa de lecho agitado mecánicamente que contiene partículas del polímero de alfa-olefina, y polimerizar la alfa-olefina en presencia de un catalizador a base de un compuesto de titanio soportado en un haluro de magnesio, un compuesto de alquil-aluminio y opcionalmente un compuesto de organosilano (referido a menudo como estereorregulador o donante externo), procedimiento en el que durante la polimerización está presente una cantidad inferior a 100 ppm de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en aminas etoxiladas, ésteres de ácidos grasos, amidas de dietanol, alcoholes etoxilados, sulfonatos de alquilo y fosfatos de alquilo.

10 Preferiblemente, el compuesto añadido es una amina etoxilada, preferiblemente una N-alquil-dietanolamina. Los compuestos se añaden en cantidades menores que 100 ppm, en base a la cantidad de propileno (en peso). Las cantidades preferidas están entre 5 y 80 ppm. Particularmente, se ha encontrado que las cantidades menores tienen un efecto muy bueno y eficaz.

15 Los compuestos se añaden a la fase gaseosa o líquida de reciclo, o directamente dentro del reactor, preferiblemente cerca de donde el(los) componente(s) del catalizador entran al reactor. En principio, los compuestos se pueden añadir con las corrientes normales de monómeros gaseosos o líquidos que entran al reactor. También es posible la adición por medio de la corriente de inyección del co-catalizador o la corriente de silano donante. Es importante que los compuestos estén presentes durante la polimerización.

20 Mediante el procedimiento de la invención se evita el ensuciamiento de las paredes del reactor y/o el atascamiento de las tuberías de carga y descarga del reactor, mientras que al mismo tiempo se preserva la eficacia del procedimiento, el rendimiento del catalizador y la calidad del producto.

25 El procedimiento de la presente invención se refiere a la producción de (co)polímeros de olefinas y comprende al menos una etapa de (co)polimerización en la fase gaseosa, en la que se mantiene un lecho agitado mecánicamente, en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción de (1) un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de titanio soportado en un dihaluro de magnesio en forma activa, que opcionalmente comprende un donante de electrones, y (2) un compuesto de alquil-aluminio, opcionalmente en presencia de un donante de electrones.

30 Generalmente, el procedimiento de la invención es aplicable a todo tipo de polimerización de propileno que use un catalizador del tipo Ziegler-Natta, en un reactor de lecho agitado mecánicamente con reciclado de la fase gaseosa. Este lecho agitado mecánicamente puede ser horizontal o vertical, como se describe en los artículos, las presentaciones o los libros conocidos por los expertos en la técnica, o por ejemplo en el *Propylene Handbook* editado por EP Moore (Hanser Verlag, 1996).

35 En el procedimiento de la invención se pueden producir homopolímeros o copolímeros de propileno, o más tipos de comonómeros. Preferiblemente, en el caso de que se produzca un copolímero de propileno, el(los) comonómero(s) se selecciona(n) del grupo de alfa-olefinas, más preferido del grupo de alfa-olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, y aún más preferido del grupo de alfa-olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Es particularmente preferido que el comonómero sea el etileno.

40 También se prefiere que el procedimiento descrito para la polimerización de propileno se lleve a cabo en una etapa o en múltiples etapas, que pueden comprender una serie de reactores de polimerización que producen homopolímeros o copolímeros de propileno. El reactor usado es un reactor en fase gaseosa de lecho agitado mecánicamente, horizontal o vertical, pero más preferiblemente horizontal, como se conoce en la técnica. Este reactor está agitado mecánicamente, a diferencia de los reactores de lecho fluidizado.

La polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador Ziegler-Natta de alto rendimiento, y opcionalmente hidrógeno u otro regulador de la masa molar.

45 En el procedimiento se pueden usar las condiciones de reacción convencionales, tales como para la temperatura, la presión, la presencia de diluyentes inertes, la relación de catalizador-monómero, el tiempo de polimerización y similares.

Típicamente, la temperatura de polimerización está entre 50 y 110°C, más preferiblemente entre 60 y 90°C, y aún más preferiblemente entre 60 y 80°C. Preferiblemente la presión en el reactor está entre 20 y 100 bar, más preferiblemente entre 30 y 60 bar, y por debajo de 40 bar en los reactores en fase gaseosa, más preferiblemente entre 10 y 40 bar.

50 Por "catalizador Ziegler-Natta" se indica un compuesto de un metal de transición que incorpora un metal de transición del Grupo 4-8, preferiblemente un metal de transición del Grupo 4-6, y uno o más ligandos que satisfagan la valencia del metal. Preferiblemente, los ligandos son haluros, grupos alcoxi, hidroxilo, oxo, alquilo, y sus combinaciones, soportados en (o coprecipitados, o hechos reaccionar con) un compuesto que contiene magnesio combinado con un compuesto orgánico de aluminio. Los catalizadores Ziegler-Natta excluyen los metalocenos u otros catalizadores de sitio único.

55

De esa manera, el sistema de pro-catalizador Ziegler-Natta presenta un compuesto de un metal de transición del Grupo 4-6, un compuesto de magnesio y un donante interno. Preferiblemente, el compuesto de un metal de transición es de Ti, V o Cr, lo más preferiblemente de Ti. Tales compuestos de un metal de transición preferidos incluyen los haluros de titanio, los alcóxidos de titanio, los haluros de vanadio, y sus mezclas, especialmente el  $TiCl_3$ , el  $TiCl_4$ , las mezclas de  $VOCl_3$  con  $TiCl_4$ , y las mezclas de  $VCl_4$  con  $TiCl_4$ . Los compuestos de magnesio adecuados incluyen los haluros de magnesio, tales como el cloruro de magnesio, los alcóxidos de magnesio, los compuestos de dialquil-magnesio, tales como el dietil-magnesio, y los haluros de magnesio orgánicos (es decir, los reactivos de Grignard), tales como el cloruro de metilmagnesio, el cloruro de etilmagnesio y el bromuro de butilmagnesio. El(los) donante(s) interno(s) es(son) a menudo ésteres orgánicos, tales como el benzoato de etilo, di-ésteres, tales como los ftalatos de dialquilo, éteres, di-éteres, tales como los derivados del 1,3-dimetoxipropano, cetonas, amidas, y sus combinaciones.

El componente del cocatalizador es un compuesto de alquil-aluminio, preferiblemente de la fórmula general  $AlR_{3-n}X_n$ , en donde R representa un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 20, preferiblemente 1 a 10, y más preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono; X representa un halógeno, y n representa 0, 1, 2 ó 3.

Además de los compuestos anteriores, también está presente al menos un donante de electrones, generalmente un silano, tal como el ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDMS), dicitolpentildimetoxisilano (DCPDMS), di-isopropildimetoxisilano (DIPDMS), iso-butyl-iso-propildimetoxisilano (IBIPDMS) o di-iso-butildimetoxisilano (DIBDMS).

La cantidad de los componentes del catalizador se define como la relación molar de alquil-aluminio a  $C_3$ , donante de electrones a  $C_3$ , y alquil-aluminio a Ti y donante de electrones a Ti.

La invención se explica ahora en base a los siguientes ejemplos.

#### Ejemplos

Se polimerizó propileno en un reactor de lecho agitado mecánicamente con una alimentación continua de propileno fresco, usando un catalizador a base de un sistema de catalizador Ziegler-Natta que comprendía el procatalizador ZN (cloruro de magnesio/cloruro de titanio/donante interno), trietilaluminio (TEA) y dialquil-dimetilsilano. La relación molar de TEA/Ti fue 104 y la relación molar de silano/Ti fue 11. La fase gaseosa comprendía propileno con algunas pequeñas cantidades de nitrógeno, alcano diluyente y propano, a una presión total de 21 bar. Al reactor se añadió una cantidad de N-alquil-dietanolamina (Atmer 163), junto con el alquil-aluminio y el silano donante.

La polimerización se inició a  $50^\circ C$  mediante la introducción del procatalizador ZN en el reactor, que se equilibró a 21 bar con el TEA y el silano donante ya presentes; y se alcanzó la temperatura de polimerización de  $76^\circ C$  durante un periodo de puesta en marcha de 5 minutos.

La polimerización se terminó después de 60 minutos.

La temperatura del termopar en la fase gaseosa (no en el lecho de polímero) es una señal indicativa de la deposición de polímero en la pared y la carcasa del reactor. Cuando la superficie de las paredes y la carcasa del reactor está recubierta por las partículas de polímero, disminuye la transferencia de calor al cuerpo de la carcasa del enfriador. La disminución de la transferencia provoca el aumento de la temperatura de la fase gaseosa medida mediante este termopar. En función del perfil del tiempo de cambio de la temperatura y su amplitud, se puede determinar el comienzo de la deposición de polímero y su cuantía/amplitud.

Los resultados de la tabla se proporcionan en relación con la cantidad de N-alquil-dietanolamina añadida en la fase gaseosa total.

Ejemplo	ppm de amina	MFR 21N	Densidad aparente (g/l)	Act. Neta kg/(g·h)	Aglomeración >2,5 mm (%)	Temperatura final
1	0	4,7	469	27,3	0,1	79,5
2	25	4,6	470	25,4	0,0	78,0
3	50	4,3	470	24,0	0,1	75,5
4	100	3,6	467	22,5	0,1	75,5

Ejemplos comparativos

Experimentos con  $H_2O$  (2 y 5 ppm) y experimentos con  $O_2$  (1,9 ppm).

En lugar de añadir al reactor N-alquil-dietanolamina, al reactor se añadió una cantidad predeterminada de oxígeno o agua (alimentados en mezcla con propileno) antes de que comenzara la reacción mediante la adición del procatalizador ZN.

## ES 2 414 829 T3

Ejemplo comparativo	ppm de O <sub>2</sub> o H <sub>2</sub> O	MFR 21N	Densidad aparente (g/l)	Act. neta kg/(g-h)	Aglomeración >2,5 mm (%)	Temperatura final
1	0	4,7	469	27,3	0,1	79,5
2a*	1,9	4,3	468	23,7	0,5	78,3
3a*	2	4,0	471	26,4	0,4	78,0
4a*	5	3,9	456	23,2	0,0	78,0

\*: En el ejemplo 2a se añadió oxígeno y en los ejemplos 3a y 4a se añadió agua.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Un procedimiento para la producción de un polímero de alfa-olefina, procedimiento que comprende alimentar al menos una alfa-olefina a un reactor en fase gaseosa de lecho agitado mecánicamente que contiene partículas del polímero de alfa-olefina, y polimerizar la alfa-olefina en presencia de un catalizador a base de un compuesto de titanio y un compuesto de magnesio, un compuesto de alquil-aluminio y opcionalmente un organosilano donante, procedimiento en el que durante la polimerización está presente una cantidad inferior a 100 ppm de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en aminas etoxiladas, ésteres de ácidos grasos, amidas de dietanol, alcoholes etoxilados, sulfonatos de alquilo y fosfatos de alquilo.
- 10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde la cantidad de dicho al menos un compuesto se sitúa entre 5 y 80 ppm.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en donde dicho al menos un compuesto es una amina etoxilada, preferiblemente una N-alquil-dietanolamina.
- 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en donde en la fase gaseosa está presente una alfa-olefina que tiene de 3 a 5 átomos de carbono en una concentración molar de 20 a 90% con respecto al gas total.
- 15 5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-4, en donde la alfa-olefina es el propileno.
- 6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que el compuesto de titanio comprende al menos un enlace haluro-Ti.
- 7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-6, en donde el compuesto de alquil-aluminio se selecciona entre el trietilaluminio u otro trialquil-aluminio.
- 20 8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-7, en donde la fase gaseosa se recircula al menos parcialmente al reactor.
- 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el reactor en fase gaseosa de lecho agitado es horizontal.
- 25 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el reactor en fase gaseosa de lecho agitado es vertical.