

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 443**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2011 E 11715684 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2563823**

54 Título: **Proceso de polimerización**

30 Prioridad:

**30.04.2010 EP 10161590**

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

**19.09.2014**

73 Titular/es:

**INEOS SALES (UK) LIMITED (100.0%)  
Hawkslease Chapel Lane  
Lyndhurst Hampshire SO43 7FG, GB**

72 Inventor/es:

**CHAMAYOU, JEAN-LOUIS y  
SIBOURD, BENOIT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 496 443 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

Proceso de polimerización

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la transición continua entre dos catalizadores de polimerización diferentes y compatibles.

- 5 La presente invención también se relaciona con un proceso para la transición continua entre dos catalizadores de polimerización diferentes y compatibles y entre bien sea dos etilenos o dos polímeros de propileno.

En particular, la presente invención se relaciona con un proceso para la transición continua entre dos catalizadores de polimerización diferentes y compatibles y entre dos copolímeros de etileno que contienen un comonomero diferente.

- 10 Más particularmente, la presente invención se relaciona con un proceso para la transición continua en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa entre dos catalizadores de polimerización diferentes y compatibles y entre dos copolímeros de etileno que contienen un comonomero diferente.

- 15 Es bien sabido que las condiciones de polimerización se pueden ajustar para producir una amplia variedad de productos. Esto también es cierto para la producción de copolímeros de etileno. No es inusual que un sistema de reactor pueda producir resinas útiles en el moldeo por inyección, moldeo por soplado, aplicaciones de rotomoldeo, revestimiento de cables, tuberías y películas. La tecnología de lecho fluidizado también puede ser utilizada para hacer una amplia variedad de productos de poliolefina, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros de polietileno, polipropileno, C4-C12 alfa olefinas; monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), polibutadieno, poliisopreno, y otras gomas.

- 20 Sin embargo, en general, los productos de polímero hechas por un sistema de reactor dado utilizan los mismos reactivos, pero en diferentes relaciones y a diferentes temperaturas. Cada uno de estos productos de polímero se puede hacer con un número de diferentes propiedades o grados de la resina. Cada grado de producto del polímero tiene un límite estrecho en sus propiedades, por ejemplo, la densidad y el índice de fusión. Los reactores industriales requieren tiempo para adaptarse a las nuevas condiciones (por ejemplo, temperatura, presiones de reactivos y proporciones de los reactivos) y producir el material en el ínterin que está cambiando constantemente, pero no dentro de las propiedades (por ejemplo, el índice de fusión y densidad) de bien sea del producto viejo o el nuevo. Los nuevos productos no se pueden hacer de forma instantánea y requieren un período cuantificable de transitoriedad en ser adaptado a las nuevas condiciones deseadas.

- 25 En general, los sistemas de control industrial para la fase gaseosa, los reactores de polimerización de lecho fluidizado están diseñados para permitir a los operadores controlar el reactor permitiendo que los operadores seleccionen un índice de fusión y densidad deseada. Las correlaciones de estas propiedades son usualmente bien conocidas por los operadores y estos en la técnica para el diseño del reactor particular y catalizador utilizado.

- 30 La técnica anterior ha ideado un cierto número de métodos para reducir el material fuera de grado transiente. Estos métodos involucran típicamente alguna combinación de ajuste de los controladores de flujo/relación automáticos hasta un nuevo valor bien sea en o por encima del valor finalmente deseado ("transición de marcación" y "rebasamiento"), eliminando por completo el gas reactivo ("agotar el remanente"), reduciendo el nivel del catalizador ("lecho bajo"), y adhiriendo un gas no reactivo ("adición de nitrógeno").

- 35 La DE 4,241,530 describe el uso de un gas de detención para parar una reacción de polimerización, que agota los remanentes de gases para la reacción por fuera del reactor, y reconstruya un nuevo remanente de gases para un nuevo producto. Este método reduce el material de transición. El costo asociado con desechar el viejo remanente de gases y reconstruir un nuevo remanente es muy alto para las transiciones comerciales entre grados estrechamente relacionados.

- 40 La técnica anterior divulga también el proceso de transición discontinua adicional, dicho proceso que incluye usualmente una purga de fase gaseosa y la adición de compuestos destructores del catalizador.

- 45 McAuley et al. ("Optimal. Grade Transitions in a Gas Phase Polyethylene Reactor", AIChE J., Vol. 38, No. 10: 1992, pp. 1564-1576) divulga tres estrategias de transición manuales de intensa laboriosidad para reactores de polietileno en fase gaseosa. El primero es un ajuste a los controles para rebasar los valores de índice de fusión y densidad. La alimentación de hidrógeno y alimentaciones de comonomero se incrementan para satisfacer las propiedades diseñadas. El segundo es un incremento en la temperatura y la manipulación de la ventilación lenta para mover el índice de fusión del producto producido. El tercero es una gota en el nivel de catalizador, a la vez que mantiene el tiempo de residencia resina del lecho a un valor constante para reducir la producción fuera de grado.

- 50 Debling, et al., "Dynamic Modeling of Product Grade Transitions for Olefin Polymerization Processes", AIChE J., vol. 40, no. 3:1994, pp.506-520) compara el desempeño de transición de diferentes tipos de reactores de polietileno. El

- artículo divulga siete estrategias de transición manuales de intensa laboriosidad separadas: (1) marcando en la transición del objetivo final; (2) agotar el remanente de gas y transición de marcación simple; (3) lecho bajo y transición de marcación simple; (4) agotar el remanente de gas y rebasamiento del índice de fusión y transición de densidad; (5) lecho bajo, agotar el remanente de gas, y transición del rebasamiento; (6) lecho bajo y transición del rebasamiento; y (7) agotar el remanente de gas, rebasamiento, y transición de adición de nitrógeno
- 5 La EP798318 reivindica un proceso para controlar una reacción de polimerización en fase gaseosa en un reactor cuando se cambia de un primer producto hecho en un primer conjunto de condiciones a un segundo producto hecho en un segundo conjunto de condiciones, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 10 (a) comparar la temperatura de reacción del primer producto y la temperatura de reacción del segundo producto, cambiar el punto de ajuste de la temperatura de reacción del producto a la temperatura de reacción del segundo producto si dicha temperatura de reacción del segundo producto es menor que dicha temperatura de reacción del primer producto,
- (b) establecer un punto de ajuste del índice de fusión que es bien sea 0-150% más alto o 0-70% menor que el valor del índice de fusión deseado del segundo producto,
- 15 (c) establecer un punto de ajuste de la temperatura de reacción que es: 1-15 grados por encima de la temperatura de reacción deseada del segundo producto si el valor del índice de fusión del segundo producto es mayor que el valor del índice de fusión del primer producto, 0 1-15 grados C por debajo de la temperatura de reacción actual del segundo producto si el índice de fusión del segundo producto es más bajo que el índice de fusión del primer producto,
- 20 (d) establecer un punto de ajuste de la presión parcial del reactivo limitante de la rata del producto que es: 1-25 psig ya sea por debajo de la presión parcial del reactivo limitante de la rata del primer producto si el valor del índice de fusión del segundo producto es más alto que el valor del índice de fusión del primer producto, o sobre la presión parcial del reactivo limitante de la rata del primer producto si el valor del índice de fusión del segundo producto es más bajo que el valor del índice de fusión del primer producto;
- 25 (e) mantener dicho punto de ajuste del índice de fusión, el punto de ajuste de temperatura y los valores del punto de ajuste de la presión parcial del reactivo limitante de la rata hasta que dicho producto de polimerización exhiba un índice promedio de fusión y densidad promedio del producto con un rango aceptable del valor del índice de fusión deseado del segundo producto y el valor de la densidad del segundo producto;
- (f) cambiar dicho punto de ajuste del índice de fusión al valor del índice de fusión deseado del segundo producto;
- 30 (g) cambiar dicho punto de ajuste de la temperatura de reacción del producto a un valor que es: (i) 0-15 Grados C por encima de dicha temperatura de reacción del segundo producto si el valor del índice de fusión del segundo producto es más alto que el valor del índice de fusión del primer producto, o (ii) 0-15 grados C por debajo de dicha temperatura de reacción del segundo producto si el valor del índice de fusión del segundo producto es menor que el valor del índice de fusión del primer producto;
- 35 (h) cambiar dicho punto de ajuste de la presión parcial limitante de la rata a un valor que es: (i) 0-25 psig bien sea por debajo de la presión parcial limitante de la rata deseada del segundo producto si el valor del segundo índice de fusión es más alto que el valor del primer índice de fusión, o (ii) 0-25 psig por encima de la presión parcial limitante de la rata del segundo producto si el valor del segundo índice de fusión es menor que el valor del primer índice de fusión; y cambiar el punto de ajuste de la temperatura de reacción y el valor del punto de ajuste de la presión parcial
- 40 del reactivo limitante de la rata;
- (i) cambiar el punto de ajuste de la temperatura de reacción y los valores del punto de ajuste de la presión parcial del reactivo limitante de la rata a la temperatura de reacción deseada del segundo producto y el valor de la segunda presión parcial del reactivo limitante de la rata cuando el producto de reacción exhibe un valor promedio del índice de fusión dentro de límites aceptables del valor del índice de fusión del segundo producto. La EP798318 representa en sus figuras 3-5 un diagrama de flujo del control de proceso. Los etapas iniciales son similares a las figuras 1-2 (que representan la EP798318) métodos de la técnica anterior, es decir, una transición incluyendo la disminución del nivel del lecho.
- 45 Todos los ejemplos de la E798318 se relaciona con a las transiciones entre copolímeros de etileno que tienen el mismo comonomero, es decir, hexeno.
- 50 La EP1578808 se relaciona con procesos para hacer transición entre los sistemas catalizadores de polimerización, preferiblemente sistemas catalizadores, que son incompatibles entre sí. En particular, se relaciona con procesos para hacer transición entre las reacciones de polimerización de olefinas que utilizan sistemas catalizadores de Ziegler-Natta, sistemas catalizadores de metalloceno y sistemas catalizadores basados en cromo.

La WO96/02583 divulga un proceso para la polimerización de olefinas en donde, en una primera etapa, las olefinas se polimerizan en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y en una segunda etapa en la presencia de un catalizador de metaloceno.

5 La WO 2007/068083 divulga un proceso sobre la marcha para hacer transición entre un catalizador de Ziegler Natta y un segundo catalizador, que puede ser un catalizador de cromo, un catalizador de metaloceno o un catalizador más complejo.

La EP 1 182 216 divulga un método para hacer transición entre un catalizador de cromo y un catalizador de metaloceno en las polimerizaciones de olefinas.

10 La WO 2006/069204 divulga un método de hacer transición de un primer catalizador a un segundo catalizador en un reactor de polimerización de olefinas. Dicho primer catalizador comprende un catalizador de Ziegler-Natta y dicho segundo catalizador comprende un catalizador de cromo.

De nuevo, esta técnica anterior incluye inter alia la etapa de disminuir el lecho del reactor durante la transición; y los ejemplos se relacionan con las transiciones entre copolímeros de etileno que tienen el mismo comonomero, es decir, hexeno.

15 No obstante esta amplia variedad de esquemas disponibles, los Solicitantes no pueden encontrar en el técnica anterior un proceso satisfactorio para la transición entre dos catalizadores de polimerización diferentes y compatibles; y también entre dos copolímeros de etileno que contienen un comonomero diferente. En efecto, con la creciente necesidad de productos de alto rendimiento, especialmente adaptados a aplicaciones altamente especializadas, se vuelve crítico el mejorar la transición entre catalizadores que pertenecen a las mismas familias de catalizadores. Es por lo tanto un objeto de la presente invención proveer dicho proceso que permita reducir la cantidad de material de fuera de grado producido durante la transición, por ejemplo, para proveer un mejor control sobre los puntos calientes potenciales y/o estática en el reactor y así reducir y/o eliminar la formación de aglomerados, grumos y/o láminas. Los beneficios adicionales provistos por la presente invención serán representados en la descripción y ejemplos de aquí en adelante.

25 La presente invención provee un proceso para la transición T1 entre etileno o un proceso de polimerización de propileno llevado a cabo en un reactor de polimerización en la presencia de un catalizador a1, etileno E o propileno P y opcionalmente una comonomero de olefina A1 para producir un polímero de etileno o un polímero de propileno P1 en un etileno o un proceso de polimerización de propileno llevado a cabo en el mismo reactor de polimerización en la presencia de un catalizador a2, etileno E o propileno P y opcionalmente un comonomero de olefina A2 para producir un polímero de etileno o un polímero de propileno P2 caracterizado porque

30 - el catalizador a1 y a2 son diferentes y compatibles, y

(i) donde se utiliza un catalizador de cromo a1 como el catalizador para producir P1, el catalizador a2 para producir P2 también será un catalizador de cromo;

35 (ii) si un catalizador de Ziegler-Natta a1 se utiliza como el catalizador para producir P1, el catalizador a2 para producir P2 también será un catalizador de Ziegler-Natta; y

(iii) si un catalizador de metaloceno a1 se utiliza como el catalizador para producir P1, el catalizador a2 para producir P2 también será un catalizador de metaloceno;

- el catalizador a1 y el catalizador a2 son a la vez activos y presentes en el reactor durante al menos parte de la transición T1 de P1 a P2; y

40 - la transición T1 se lleva a cabo de forma continua.

Para el propósito de la presente descripción y reivindicaciones adjuntas, la transición T1 se define como el período entre la producción en estado de equilibrio del polímero P1 y la producción en estado de equilibrio del polímero P2.

45 De acuerdo con la presente invención, la transición T1 de se opera entre catalizadores compatibles. El término "catalizadores compatibles", como se usa aquí, incluye dos o más catalizadores que tienen una cinética similar de la terminación y la inserción de monómeros y comonomeros y/o que no interactúan perjudicialmente uno con otro. El término "catalizadores compatibles", como se usa aquí, incluye aquellos que satisfacen uno o más de los siguientes (preferiblemente todos de los siguientes):

1) aquellos catalizadores que en la presencia de otros reducen la actividad de al menos uno de los catalizadores por menos de 50%, preferiblemente menos de 75%, más preferiblemente menos de 90%;

2) aquellos catalizadores tales que bajo las mismas condiciones reactivas uno de los catalizadores no produce polímeros que tienen un peso molecular promedio en peso más de dos veces más alta que cualquier otro catalizador en el sistema; y

5 3) aquellos catalizadores que difieren en la incorporación de comonomero o la relación de reactividad bajo las mismas condiciones por menos de 30%. Los términos "catalizadores" y "sistemas catalizadores" se utilizan de manera intercambiable aquí.

10 El peso molecular promedio en peso, puede ser ventajosamente medido por GPC ("Cromatografía de Permeación en Gel"). Se pueden usar ventajosamente un Waters 150CV, con 4 columnas Waters HMW 6E y un detector de refractómetro diferencial. El solvente utilizado es 1,2,4 triclorobenceno a 135°C, que se estabiliza con BHT, de concentración de 0.2g/litro y se filtró con un filtro de plata Osmonics Inc. de 0.45 mm. Se preparan soluciones de polímero de concentración de 1.0 g/litro a 160°C durante una hora con agitación solo en los últimos 30 minutos. El volumen de inyección nominal se establece en 400 ml y la rata de flujo nominal es de 1 ml/min.

Una calibración relativa se construye utilizando 13 estándares de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

Estándar de PS	Peso Molecular
1	7 520 000
2	4 290 000
3	2 630 000
4	1 270 000
5	706 000
6	355 000
7	190 000
8	114 000
9	43 700
10	18 600
11	10 900
12	6 520
13	2950

15 El volumen de elución, V, se registra para cada estándar de PS. El peso molecular de PS se convierte luego al equivalente de PE utilizando los siguientes parámetros de Mark Houwink  $k_{ps} = 1.21 \times 10^{-4}$ ,  $q_{ps} = 0.707$ ,  $k_{pe} = 3.92 \times 10^{-4}$ ,  $q_{pe} = 0.725$ . La curva de calibración  $M_w_{PE} = f(V)$  se ajusta entonces con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos se hacen con el software Millennium 3.2 de Waters.

20 De acuerdo con la presente invención, la transición T1 es operada entre catalizadores diferentes. El término "catalizadores diferentes", como se usa aquí, significa que estos catalizadores difieren uno de otro en al menos una característica de su respectivo método de preparación. Por ejemplo, dicha diferencia puede ser

- el uso de un compuesto químico diferente en la síntesis del catalizador, y/o

- el uso de un contenido reactivo diferente en el sistema catalizador respectivo (por ejemplo, el contenido del reactivo R en el catalizador a1 que es al menos 15% más alta o 15% más baja que su contenido en el catalizador a2).

25 Para eliminar dudas, la presente invención no cubre la transición T1 entre catalizadores idénticos (sistema); por ejemplo la presente invención cubre la transición entre diferentes lotes de catalizadores idénticos (sistemas).

Para eliminar dudas, la presente invención no cubre la transición T1 entre un catalizador de metaloceno (sistema) y un catalizador de cromo (sistema), y viceversa; la presente invención no cubre bien sea la transición T1 entre un

catalizador de metaloceno (sistema) y un catalizador de Ziegler-Natta (sistema), y viceversa; la presente invención no cubre bien sea la transición T1 entre un catalizador de Ziegler-Natta (sistema) y un catalizador de cromo (sistema), y viceversa.

5 La transición T1 de acuerdo con la presente invención se realiza continuamente. Para el propósito de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, una transición continua debe cumplir al menos una de las siguientes condiciones:

1. la tasa de producción de polimerización ("R"), que se define como la cantidad de polímero producido por unidad de tiempo (por ejemplo toneladas/hora), debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.55 \times R_{P1} < R_{T1} < 1.45 \times R_{P1}$$

10 en donde  $R_{P1}$  es la tasa de producción en estado de equilibrio del polímero P1 justo antes del inicio de la transición, y  $R_{T1}$  es la tasa de producción del polímero durante la transición T1;

una tasa de producción de polimerización preferida de la presente invención debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.80 \times R_{P1} < R_{T1} < 1.20 \times R_{P1}$$

15 2. ningún agotamiento de los remanentes de los contenidos del sistema de reacción es ejecutado durante la transición T1. Para el experto en la técnica, el agotamiento de los remanentes significa purgar significativamente el reactor, por ejemplo, mediante la eliminación de al menos 50% en peso de los gases (por ejemplo, monómero) y/o al menos 50% en peso de los sólidos (por ejemplo, el polímero) y/o al menos 50% en peso de los líquidos (por ejemplo, monómero y/o comonómero y/o alcano) presente en el bucle de reacción. Por ejemplo, para los reactores de polimerización en fase gaseosa, el monómero principal (etileno o propileno) de presión parcial ( $p_{MM}$ ) debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.55 \times p_{MM_{P1}} < p_{MM_{T1}} < 1.45 \times p_{MM_{P1}}$$

en donde  $p_{MM_{P1}}$  es la presión parcial del monómero principal justo antes del inicio de la transición T1, y  $p_{MM_{T1}}$  es la presión parcial del monómero principal durante la transición T1;

una presión parcial de monómero principal preferido de la presente invención debe cumplir con la siguiente ecuación

25 
$$0.80 \times p_{MM_{P1}} < p_{MM_{T1}} < 1.20 \times p_{MM_{P1}}$$

Por ejemplo, para los reactores de polimerización en suspensión, el monómero principal (etileno o propileno) rata de alimentación ( $q_{MM}$ ) debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.55 \times q_{MM_{P1}} < q_{MM_{T1}} < 1.45 \times q_{MM_{P1}}$$

30 en donde  $q_{MM_{P1}}$  es la rata de alimentación de monómero principal justo antes del inicio de la transición T1, y  $q_{MM_{T1}}$  es la rata de alimentación de monómero principal durante la transición T1;

una rata de alimentación de monómero principal preferida de la presente invención debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.80 \times q_{MM_{P1}} < q_{MM_{T1}} < 1.20 \times q_{MM_{P1}}$$

35 3. la transición T1 se opera preferiblemente en la ausencia de inyección en el reactor de un destructor del catalizador (también identificado como inhibidor y/o veneno de la polimerización). Aunque no se prefiere, la adición de un destructor del catalizador durante la transición se tolera sólo si no reduce por más de 40%, preferiblemente más de 20%, la actividad del sistema catalizador a1 y la actividad del sistema catalizador a2. El destructor del catalizador es un compuesto o mezcla de compuestos que es capaz de desactivar el sistema catalizador. Para los fines de la presente solicitud, el término "destructor de catalizador" no incluye la porción menor de compuestos similares que

pueden estar presentes en las corrientes de alimentación del monómero o el comonómero durante las condiciones de polimerización normales, tales como, por ejemplo, olefinas internas o hidrógeno. Un destructor del catalizador de ejemplo incluye uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de agua, oxígeno, alcoholes, glicoles, fenoles, éteres, compuestos de carbonilo tales como cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, ácidos grasos, alquinos tales como acetileno, aminas, nitritos, compuestos nitrosos, piridina, piroles, carbonilsulfuro (COS), mercaptanos, derivados de los mismos, o cualquier mezcla o combinaciones de los mismos.

- 5
4. la actividad del catalizador de polimerización, que se define como la cantidad de polímero producido por unidad de tiempo y por la cantidad de catalizador (por ejemplo, g/hora /g cata), debe cumplir con las siguientes ecuaciones

$$a. 0.55 \times A_{P1} < A_{T1} < 1.45 \times A_{P1}$$

$$b. 0.55 \times A_{P2} < A_{T1} < 1.45 \times A_{P2}$$

- 10 en donde  $A_{P1}$  es la actividad del sistema catalizador a1 usado para la producción del polímero P1 justo antes del inicio de la transición T1 (es decir, en las operaciones de estado de equilibrio),  $A_{P2}$  es la actividad del sistema catalizador a2 usado para la producción del polímero P2 justo después del final de la transición T1 (es decir, en las operaciones de estado de equilibrio) y  $A_{T1}$  es la actividad catalizadora del sistema catalizador utilizado durante la transición;
- 15 una actividad catalizador de polimerización preferida de la presente invención debe cumplir con las siguientes ecuaciones

$$a. 0.80 \times A_{P1} < A_{T1} < 1.20 \times A_{P1}$$

$$b. 0.80 \times A_{P2} < A_{T1} < 1.20 \times A_{P2}$$

Para el propósito de la presente descripción y reivindicaciones adjuntas, será evidente para el experto en la técnica que

- 20 -  $R_{T1}$  la rata de producción durante la transición T1
- $p_{MM_{T1}}$  la presión parcial del monómero principal durante la transición T1, y/o
- $q_{MM_{T1}}$  la rata de alimentación de monómero principal durante la transición T1, y
- $A_{T1}$  la actividad catalizadora del sistema catalizador durante la transición T1

- 25 puede variar durante la transición T1. Las condiciones anteriores definen los límites entre los cuales dichos parámetros pueden variar preferiblemente.

De acuerdo con la realización más preferida de la presente invención, la condición 1 (rata de producción de polimerización) debe cumplirse; de acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, una transición continua debe cumplir al menos dos, preferiblemente tres, más preferiblemente todas las condiciones anteriormente citadas.

- 30 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la transición continua T1 también puede incluir ventajosamente una etapa de control de polimerización adicional, la cual tiene lugar al comienzo de la transición T1 y la cual tiene en cuenta el comportamiento intrínseco del catalizador de polimerización respectivo a1 y a 2. Dicha etapa de control de polimerización incluye al menos una acción que puede ser escogida entre una
- 35 disminución/incremento de la presión parcial del monómero principal, una disminución/incremento de la rata de alimentación de monómero principal, una disminución/incremento de la relación de comonómero con monómero principal, una disminución/incremento de la rata de introducción del cocatalizador, una disminución/incremento de la rata de introducción de un mejorador de la actividad del catalizador (por ejemplo, un componente halogenado como un cloruro de alquilo y/o cloroformo), una disminución/incremento de la presión parcial de hidrógeno. Por ejemplo,
- 40 cuando la transición tiene lugar entre un ZNa1 catalizador y un ZNa2 catalizador de Ziegler-Natta que exhibe una actividad más alta en comparación con ZNa1, la etapa de control será ventajosamente la disminución de la presión parcial de etileno preferentemente antes de la introducción del ZNa2 catalizador.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, la transición continua T1 también puede incluir ventajosamente una etapa de control de polimerización adicional el cual se lleva a cabo hacia el final de la

transición T1 y la cual tiene en cuenta el comportamiento intrínseco del catalizador de polimerización respectivo a1 y a2. Dicha etapa de control de polimerización incluye al menos una acción que puede ser escogida entre una disminución/incremento de la presión parcial del monómero principal, una disminución/incremento de la rata de alimentación del monómero principal, una disminución/incremento de la relación del comonómero con el monómero principal, un disminución/incremento de la rata de introducción del cocatalizador, una disminución/incremento de la rata de introducción de un mejorador de la actividad del catalizador (por ejemplo, un componente halogenado como un cloruro de alquilo y/o cloroformo), una disminución/incremento de la presión parcial de hidrógeno. Por ejemplo, cuando la transición tiene lugar entre un a catalizador de Ziegler-Natta ZNa1 y un catalizador de Ziegler-Natta ZNa2, en donde ZNa1 exhibe una actividad más alta en comparación con el ZNa2, la etapa de control será ventajosamente el incremento de la presión parcial de etileno preferiblemente después de haber detenido la introducción del ZNa1 catalizador; dicho incremento de la presión parcial de etileno también puede tener lugar ventajosamente después de que la rata de introducción del ZNa2 catalizador ha alcanzado su estado de equilibrio final.

El experto en la técnica sabe cómo controlar la rata de producción del polímero en un proceso de polimerización continuo, por ejemplo, variando la rata de alimentación del monómero y/o la rata de alimentación del comonómero y/o la rata de inyección del catalizador, etc.

El experto en la técnica también sabe cómo controlar la actividad de un catalizador, por ejemplo, variando las condiciones del proceso como, por ejemplo, el tiempo de residencia del catalizador y/o la presión parcial del etileno y/o la presión parcial del comonómero y/o la presión parcial del hidrógeno, etc.

Una de las muchas ventajas de la presente invención sobre la técnica anterior se relaciona directamente con el respeto del medio ambiente. En efecto, mientras que la técnica anterior opera transiciones con liberación sustancial de hidrocarburos (por ejemplo, renovación de remanentes del gas reactor), es decir, con contaminación importante de la atmósfera, los Solicitantes han logrado desarrollar una tecnología que reduce considerablemente - o incluso elimina - dichas liberaciones.

El sistema catalizador a1 y el sistema de catalizador a2 son de este modo tanto activos y presentes en el reactor durante al menos parte de la transición T1 de P1 a P2; preferiblemente, tales presencias simultáneas de ambos sistemas catalizadores duran durante al menos 50% de la duración de la transición. De acuerdo con una realización de la presente invención, la transición desde P1 a P2 comprende un período durante el cual tanto el catalizador fresco a1 y el catalizador fresco a2 se alimentan simultáneamente en el reactor.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el comonómero A1 y el comonómero A2 son el mismo comonómero.

De acuerdo con otra realización, el comonómero A1 y el comonómero A2 son diferentes comonómeros, como se detalla aquí más adelante: por lo tanto, la presente invención también provee un proceso para la transición T entre un proceso de copolimerización de etileno llevado a cabo en un reactor de polimerización en la presencia de un catalizador a1, etileno E y un comonómero de olefina A para producir un copolímero de etileno P1 en un proceso de copolimerización de etileno llevado a cabo en el mismo reactor de polimerización en la presencia de un catalizador a2, etileno E y un comonómero de olefina B para producir un copolímero de etileno P3 caracterizado porque

- los catalizadores a1 y a2 son diferentes y compatibles;
- el comonómero A y el comonómero B son diferentes; y
- la transición T se realiza de forma continua y comprende dos transiciones distintas y consecutivas T1 y T2 en donde
  - o la primera transición corresponde a la transición T1 definida aquí anteriormente de P1 a P2, y
  - o la primera transición T1 es seguida por una segunda transición T2 entre un proceso de copolimerización de etileno llevado a cabo en el mismo reactor de polimerización en la presencia de catalizador a2, de etileno E y de un comonómero de olefina A para producir un copolímero de etileno P2 en un proceso de copolimerización de etileno llevado a cabo en el mismo reactor de polimerización en la presencia del mismo catalizador a2, de etileno E y de un comonómero de olefina B para producir un copolímero de etileno P3 caracterizado porque
    - el comonómero A y el comonómero B están ambos presentes en el reactor durante al menos parte de la transición T2 de P2 a P3, y
    - la transición T2 se realiza continuamente de P2 a P3.

Para el propósito de la presente descripción y reivindicaciones adjuntas, la transición T2 se define como el período entre la producción de estado de equilibrio del copolímero P2 y la producción de estado de equilibrio del copolímero P3. Para el propósito de la presente descripción y reivindicaciones adjuntas, la transición T se define como el



período entre la producción de estado de equilibrio del copolímero P1 y la producción de estado de equilibrio del copolímero P3.

5 Las respectivas producciones de estado de equilibrio de P1, P2 y P3 se refieren exclusivamente a copolímeros. Mientras que algunos TEAB terpolímeros se producen inherentemente durante la transición T2, la presente invención no cubre la transición entre terpolímeros.

La transición T2 de acuerdo con la presente invención se realiza continuamente. Para el propósito de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, una transición T2 continua debe cumplir al menos una de las siguientes condiciones:

10 1. la tasa de producción de polimerización ("R"), que se define como la cantidad de polímero producido por unidad de tiempo (por ejemplo toneladas/hora), debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.55 \times R_{P2} < R_{T2} < 1.45 \times R_{P2}$$

en donde  $R_{P2}$  es la tasa de producción de estado de equilibrio del copolímero P2 justo antes del inicio de la transición T2, y  $R_{T2}$  es la tasa de producción del polímero durante la transición T2;

una tasa de producción de polimerización preferida de la presente invención debe cumplir con la siguiente ecuación

15 
$$0.80 \times R_{P2} < R_{T2} < 1.20 \times R_{P2}$$

20 2. Ningún agotamiento de los remanentes de los contenidos del sistema de reacción es ejecutado durante la transición T2. Para el experto en la técnica, el agotamiento de los remanentes significa purgar significativamente el reactor, por ejemplo, mediante la eliminación de al menos 50% en peso de los gases (por ejemplo, monómero) y/o al menos 50% en peso de los sólidos (por ejemplo, el polímero) y/o al menos 50% en peso de los líquidos (por ejemplo, monómero y/o comonómero y/o alcano) presente en el bucle de reacción. Por ejemplo, para los reactores de polimerización en fase gaseosa, la presión parcial de etileno ( $p_{C_2=}$ ) debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.55 \times p_{C_2= P2} < p_{C_2= T2} < 1.45 \times p_{C_2= P2}$$

en donde  $p_{C_2= P2}$  es la presión parcial de etileno justo antes del inicio de la transición T2, y  $p_{C_2= T2}$  es la presión parcial de etileno durante la transición T2;

25 una presión parcial de etileno preferida de la presente invención debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.80 \times p_{C_2= P2} < p_{C_2= T2} < 1.20 \times p_{C_2= P2}$$

Por ejemplo, para los reactores de polimerización en suspensión, la tasa de alimentación del monómero principal (etileno o propileno) (QMM) debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.55 \times q_{MM_{P1}} < q_{MM_{T1}} < 1.45 \times q_{MM_{P1}}$$

30 en donde  $q_{MM_{P1}}$  es la tasa de alimentación del monómero principal justo antes del inicio de la transición T1, y  $q_{MM_{T1}}$  es la tasa de alimentación del monómero principal durante la transición T1;

una tasa de alimentación preferida del monómero principal de la presente invención debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.80 \times q_{MM_{P1}} < q_{MM_{T1}} < 1.20 \times q_{MM_{P1}}$$

35 3. la transición T2 se opera preferiblemente en la ausencia de inyección de un destructor del catalizador en el reactor (también identificado como inhibidor y/o veneno de la polimerización). Aunque no se prefiere, la adición de un destructor del catalizador durante la transición T2 se tolera sólo si no reduce por más de 40%, preferiblemente más

de 20%, la actividad del catalizador. El destructor del catalizador es un compuesto o mezcla de compuestos que es capaz de desactivar el sistema catalizador. Para los fines de la presente solicitud, el término "destructor del catalizador" no incluye la porción menor de compuestos similares que pueden estar presentes en las corrientes de alimentación del monómero o el comonómero durante las condiciones de polimerización normales, tales como, por ejemplo, olefinas internas o hidrógeno. Un destructor del catalizador de ejemplo incluye uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de agua, oxígeno, alcoholes, glicoles, fenoles, éteres, compuestos de carbonilo tales como cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, ácidos grasos, alquinos tales como acetileno, aminas, nitritos, compuestos nitrosos, piridina, piroles, carbonilsulfuro (COS), mercaptanos, derivados de los mismos, o cualquier mezcla o combinaciones de los mismos.

- 5
- 10 4. la actividad del catalizador de polimerización, que se define como la cantidad de polímero producido por unidad de tiempo y por la cantidad de catalizador (por ejemplo, g/hora /g cata), debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.55 \times A_{P2} < A_{T2} < 1.45 \times A_{P2}$$

- 15 en donde  $A_{P2}$  es la actividad de sistema catalizador a2 usado para la producción del copolímero P2 justo antes del inicio de la transición T2 (es decir, en las operaciones de estado de equilibrio), y  $A_{T2}$  es la actividad catalizadora del sistema catalizador a2 usado durante la transición T2 ;

una actividad catalizadora de polimerización preferida de la presente invención debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.80 \times A_{P2} < A_{T2} < 1.20 \times A_{P2}$$

- 20 de nuevo, para el propósito de la presente descripción y reivindicaciones adjuntas, será evidente para el experto en la técnica que

- $R_{T2}$  la rata de producción durante la transición T2
- $p_{C2} = T2$  la presión parcial de etileno durante la transición T2, y/o
- $q_{MM_{T1}}$  la rata de alimentación del monómero principal durante la transición T1, y
- $A_{T2}$  la actividad catalizadora del sistema catalizador durante la transición T2

- 25 puede variar durante la transición. Las condiciones anteriores definen los límites entre los cuales dichos parámetros pueden variar preferiblemente.

- 30 De acuerdo con la realización más preferida de la presente invención, debe cumplirse con la condición 1 (rata de producción de la polimerización); de acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, una transición T2 continua debe cumplir con al menos dos, preferiblemente tres, más preferiblemente todas las condiciones anteriormente citadas.

El experto en la técnica sabe cómo controlar la rata de producción de polímero en un proceso de polimerización continua, por ejemplo, variando la rata de alimentación del monómero y/o la rata de alimentación del comonómero y/o la rata de inyección del catalizador, etc.

- 35 El experto en la técnica también sabe cómo controlar la actividad de un catalizador, por ejemplo, variando condiciones del proceso como, por ejemplo, el tiempo de residencia del catalizador y/o la presión parcial del etileno y/o la presión parcial del comonómero y/o la presión parcial del hidrógeno, etc.

- 40 Una de las muchas ventajas de la presente invención sobre la técnica anterior se relaciona directamente con el respeto del medio ambiente. En efecto, mientras que la técnica anterior opera transiciones con liberación sustancial de hidrocarburos (por ejemplo, renovación de remanentes del gas reactor), es decir, con contaminación importante de la atmósfera, los Solicitantes han logrado desarrollar una tecnología que reduce considerablemente - o incluso elimina - dichas liberaciones.

- 45 De acuerdo con esta realización de la presente invención, el comonómero A y el comonómero B están ambos presentes en el reactor durante al menos parte de la transición T2 de P2 a P3; preferiblemente, tales presencias simultáneas de ambos comonómero A y comonómero B duran durante al menos 50% de la duración de la transición T2. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la transición de P2 a P3 comprende un período durante el cual tanto el comonómero A fresco y el comonómero B fresco se alimentan simultáneamente en el reactor.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la transición T1 se opera entre diferentes catalizadores que pertenecen a la misma familia catalizadora. Por ejemplo, si un catalizador a1 de cromo se utiliza como el catalizador para la producción de P1, el catalizador a2 para la producción de P2 y opcionalmente P3 también será un catalizador de cromo; por ejemplo dichos catalizadores de cromo tienen al menos un constituyente químico que es diferente cuando se comparan la composición a1 y la composición a2. Por ejemplo, si un catalizador de Ziegler-Natta se utiliza como el catalizador para la producción de P1, el catalizador para la producción de P2 y opcionalmente P3 también será un catalizador de Ziegler-Natta; por ejemplo dichos catalizadores de Ziegler-Natta tienen al menos un constituyente químico que es diferente cuando se comparan la composición a1 y la composición a2. Por ejemplo, si un catalizador de metaloceno se utiliza como el catalizador para la producción de P1, el catalizador para la producción de P2 y opcionalmente P3 también será un catalizador de metaloceno; por ejemplo dichos catalizadores de metaloceno tienen al menos un constituyente químico que es diferente cuando se comparan la composición a1 y la composición a2.

De acuerdo con la presente invención, el mismo catalizador se utiliza para la producción de tanto el copolímero P2 y el copolímero P3.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el índice de fusión (MI) del polímero P1 y el polímero P2 cumple con la siguiente ecuación

○

$$0.55 \times \text{MI}(\text{P1}) < \text{MI}(\text{P2}) < 1.45 \times \text{MI}(\text{P1})$$

preferiblemente

○

$$0.9 \times \text{MI}(\text{P1}) < \text{MI}(\text{P2}) < 1.1 \times \text{MI}(\text{P1})$$

más preferiblemente

○

$$0.95 \times \text{MI}(\text{P1}) < \text{MI}(\text{P2}) < 1.05 \times \text{MI}(\text{P1})$$

en donde el índice de fusión se mide preferiblemente usando el estándar ISO 1133 a una temperatura de 190°C bajo carga de 5 kg.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, el índice de fusión (MI) del copolímero P2 y el copolímero P3 cumple con la siguiente ecuación

○

$$0.55 \times \text{MI}(\text{P2}) < \text{MI}(\text{P3}) < 1.45 \times \text{MI}(\text{P2})$$

preferiblemente

○

$$0.9 \times \text{MI}(\text{P2}) < \text{MI}(\text{P3}) < 1.1 \times \text{MI}(\text{P2})$$

más preferiblemente

○

$$0.95 \times MI(P2) < MI(P3) < 1.05 \times MI(P2)$$

en donde el índice de fusión se mide preferiblemente usando el estándar ISO 1133 a una temperatura de 190°C bajo carga de 5 kg.

5 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la densidad (d) del polímero P1 y el polímero P2 cumple con la siguiente ecuación

○

$$[d(P1) - 0.010] < d(P2) < [d(P1) + 0.010]$$

preferiblemente

○

10

$$[d(P1) - 0.005] < d(P2) < [d(P1) + 0.005]$$

más preferiblemente

○

$$[d(P1) - 0.001] < d(P2) < [d(P1) + 0.001]$$

en donde la densidad se da en Kg/m<sup>3</sup> y se mide preferiblemente de acuerdo con el estándar ISO 1183-1 (Método A).

15 De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, la densidad (d) del copolímero P2 y el copolímero P3 cumple con la siguiente ecuación

○

$$[d(P2) - 0.010] < d(P3) < [d(P2) + 0.010]$$

preferiblemente

20

○

$$[d(P2) - 0.005] < d(P3) < [d(P2) + 0.005]$$

Más preferiblemente

○

$$[d(P2) - 0.001] < d(P3) < [d(P2) + 0.001]$$

25 en donde la densidad se da en Kg/m<sup>3</sup> y se mide preferiblemente de acuerdo con el estándar ISO 1183-1 (Método A).

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, no hay cambio sustancial del remanente de sólidos del reactor durante las transiciones T, T1 y T2. Por ejemplo, esto puede ser traducido por el hecho de que la masa de polímero presente en el reactor durante la transición (T1 y T2) es de al menos 75% de la masa de polímero justo antes del inicio de la transición (es decir, durante la producción de equilibrio de el polímero),  
 30 preferiblemente al menos 80%, más preferiblemente al menos 90%, más preferiblemente al menos 95%. Por

- ejemplo, para un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa, esto puede ser traducido por el hecho de que la altura del lecho del reactor durante la transición (T1 y T2) es de al menos 75% de la altura del lecho del reactor justo antes del inicio de la transición (es decir durante la producción de equilibrio del polímero), preferiblemente al menos 80%, más preferiblemente al menos 90%, más preferiblemente al menos 95%. El experto en la técnica sabe cómo medir alturas de lecho, por ejemplo, mediante el uso de dispositivos nucleónicos o mediciones diferenciales de presión. Para el propósito de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, la altura del lecho se mide utilizando el método de medición de la presión como se describe en The Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, International Edition 1998, page 17-13.
- El proceso de transición de la presente invención se aplica por lo tanto a un proceso de reacción de polimerización continua. Dicha reacción de polimerización puede llevarse a cabo en cualquier reactor apropiado, por ejemplo, un reactor en fase gaseosa, un reactor en fase gas/líquido o un reactor en suspensión.
- Cuando la reacción de polimerización de olefina está en fase de suspensión, el reactor es preferiblemente un reactor de bucle en suspensión. La polimerización en fase de suspensión de olefinas es bien conocida en donde un monómero de olefina y un comonómero de olefina se polimerizan en la presencia de un catalizador en un diluyente en el que se suspende y se transporta el producto del polímero sólido. Reactores de bucle completo líquido son particularmente bien conocidos en la técnica y se describen por ejemplo en las Patentes de los Estados Unidos Números 3,152,872, 3,242,150 y 4,613,484.
- La polimerización se lleva a cabo típicamente a temperaturas en el rango de 50-125 grados C y a presiones en el rango de 1-100 bares. El catalizador usado puede ser cualquier catalizador usado típicamente para la polimerización de olefinas, tales como óxido de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores de tipo metaloceno. La suspensión del producto que comprende polímero y diluyente, y en la mayoría de los casos catalizador, monómero y comonómero de olefina puede descargarse intermitente o continuamente, opcionalmente usando dispositivos de concentración tales como hidrociclones o torres de sedimentación para minimizar la cantidad de fluidos extraídos con el polímero.
- El reactor de bucle es de una construcción tubular continua que comprende al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones verticales y al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones horizontales. El calor de polimerización se elimina típicamente usando intercambio indirecto con un medio de enfriamiento, preferiblemente agua, en camisas que rodean al menos parte del reactor de bucle tubular. El volumen del reactor de bucle puede variar pero está típicamente en el rango de 20 a 120 metros cúbicos.
- Cuando la reacción de polimerización está en la fase gaseosa, el método puede llevarse a cabo en un lecho fluidizado agitado y/o gaseoso. La polimerización en fase gaseosa de una mezcla de olefina polimerizable para producir sustancias poliméricas normalmente sólidas utilizando un reactor de polimerización en fase gaseosa, de detención por enfriamiento que contiene un lecho de partículas subfluidizado de olefina polimerizada se ha descrito en un número de patentes incluyendo: la 3,957,448, US 3,965,083 y US 3,971,768. Estas patentes de los Estados Unidos describen procesos y aparatos de polimerización en los cuales se forma polímero a partir de olefina gaseosa en los vasos de lecho agitado horizontales.
- De acuerdo con la realización más preferida de la presente invención, el método de la presente invención se lleva a cabo de manera continua en la fase gaseosa en un reactor de lecho fluidizado. Tales procesos son bien conocidos, y los ejemplos incluyen la EP 0 475 603, EP 1 240 217, EP 1 484 344 y EP 0 855 411.
- En tales procesos, las partículas de polímero que se están formando se mantienen en el estado fluidizado en virtud de una mezcla de gas de reacción que contiene los monómeros a polimerizar que viajan en una corriente ascendente. El polímero así manufacturado en forma de polvo generalmente se drena desde el reactor con el fin de mantener el lecho de partículas de polímero fluidizado en un volumen más o menos constante. El proceso emplea generalmente una rejilla de fluidificación que distribuye la mezcla de gas de reacción a través del lecho de partículas de polímero y que actúa como un soporte para el lecho en el caso de un corte en el flujo del gas ascendente. La mezcla de gas de reacción que sale en la parte superior del reactor de lecho fluidizado se recicla a la base de este último bajo la rejilla de fluidización por medio de un conducto de circulación externa.
- La polimerización de las olefinas es una reacción exotérmica. La mezcla de reacción que comprende las olefinas a ser polimerizadas se enfría generalmente por medio de al menos un intercambiador de calor dispuesto en el exterior del reactor antes de ser reciclado. Se puede inyectar en la zona de reacción, líquido especialmente pero no limitado a líquido condensado a partir de la mezcla de reacción enfriada durante reciclaje. La vaporización del líquido en la zona de reacción provee el efecto de enfriamiento directamente en la zona de reacción.
- El método de la invención es particularmente adecuado para reactores industriales muy grandes; de acuerdo con una realización de la presente invención, el reactor utilizado hace posible la producción de cantidades de polímero de más de 3000 kg/h, preferiblemente más de 10000 kg/h. El proceso de la invención es además particularmente adecuado para altos rendimientos de espacio tiempo (en términos de peso de polímero producido por unidad de

- volumen de espacio del reactor por unidad de tiempo) en reactores de lecho fluidizado de gas comerciales; en consecuencia, de acuerdo con una realización adicional de la presente invención, los rendimientos de espacio tiempo son más altos que 25 kg/m<sup>3</sup>/h, preferiblemente más altos que 50 kg/m<sup>3</sup>/h, más preferiblemente más altos que 80 kg/m<sup>3</sup>/h. El Rendimiento Espacio Tiempo (STY), expresado en [kg/m<sup>3</sup>(xh)] es bien conocido y representa el peso del polímero producido por unidad de tiempo y por unidad de volumen del reactor. El peso de la producción de polímero por unidad de tiempo también puede ser ventajosamente calculado como la tasa de alimentación de (co)monómeros de equilibrio promedio (ignorando, por tanto, las fluctuaciones ligeras debidas a pérdida de (co)monómeros, por ejemplo, purgas).
- La olefina principal de acuerdo con la presente invención es etileno o propileno. El etileno o propileno representa más del 50% en peso del polímero producido.
- Cuando se utilizan, las olefinas de comonómeros se seleccionan preferiblemente de alfa-olefinas que tienen 2 a 12 átomos de carbono. Olefinas de comonómeros adecuados son etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Preferiblemente, la olefina principal es etileno y el comonómero es 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Alternativamente, la olefina principal puede ser propileno y el comonómero de etileno. La mezcla de reacción también puede comprender uno o más compuestos inertes, especialmente gases inertes tales como nitrógeno, y/o uno o más hidrocarburos saturados tales como etano, propano, butano, pentano y hexano.
- El método de acuerdo con la presente invención puede ser utilizado para preparar una amplia variedad de productos de polímero, por ejemplo, polipropileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), LLDPE especialmente con base en copolímeros de etileno con 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Este método es particularmente adecuado para la producción de polietileno de muy baja densidad (VLDPE). Un producto de polietileno adecuado adicional es polietileno de alta densidad (HDPE), especialmente copolímeros de etileno con una pequeña porción de alfa olefina superior, por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.
- El método es particularmente adecuado para la polimerización de olefinas en la fase gaseosa a una presión absoluta de entre 0.5 y 6 MPa y a una temperatura de entre 30°C y 130°C. Por ejemplo, para la producción de LLDPE la temperatura está adecuadamente en el rango de 75-100° C y para la de HDPE la temperatura es típicamente de 80-115°C dependiendo de la actividad del catalizador utilizado y de las propiedades deseadas del polímero.
- La presión total en el reactor de polimerización en fase gaseosa está lo más preferiblemente entre 1.5 y 3 MPa.
- El método de la presente invención puede ser aplicada a procesos de polimerización utilizando cualquier catalizador de polimerización adecuado, incluyendo catalizadores de tipo Ziegler-Natta, catalizadores de tipo de óxido de cromo y catalizadores de tipo metaloceno.
- La copolimerización puede por lo tanto llevarse a cabo, por ejemplo, en la presencia de un catalizador de tipo Ziegler-Natta que comprende al menos un metal de transición en combinación con un cocatalizador que comprende un compuesto organometálico, por ejemplo un compuesto de organoaluminio. El catalizador comprende, esencialmente, un átomo de un metal de transición seleccionado de los metales de los grupos IV a VI de la Clasificación Periódica de los Elementos, tales como titanio, vanadio, cromo, circonio o hafnio, opcionalmente un átomo de magnesio y un átomo de halógeno. El catalizador puede estar soportado sobre un óxido refractario poroso tal como sílica o alúmina o se puede combinar con un compuesto de magnesio sólido, tal como el cloruro, el óxido, el hidroxilo cloruro o un alcoholato de magnesio. A modo de ejemplo, se puede hacer mención de los catalizadores descritos en las patentes de US 4,260,709, EP 0 598 094, EP 0 099 774 y EP 0 175 532. La presente invención también es particularmente apropiada para catalizadores de Ziegler soportados en sílica, por ejemplo aquellos descritos en las Patentes WO 93/09147, WO 95/13873, WO 95/34380, WO 99/05187 y US 6,140,264. El catalizador se puede utilizar tal como está u, opcionalmente, en la forma de un catalizador revestido o prepolímero que contiene, por ejemplo, de 10<sup>-5</sup> hasta 3, preferiblemente de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-1</sup>, milimoles de metal de transición por gramo de polímero; que se puede utilizar junto con un cocatalizador o activador, por ejemplo, un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la Clasificación Periódica de los Elementos, tales como, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio. También es posible usar un catalizador complejo por un metal seleccionado de aquellos del grupo VIII de la Clasificación Periódica de los Elementos, tales como, por ejemplo, níquel, hierro o cobalto. A modo de ejemplos, se puede hacer mención de aquellos descritos en la Solicitud de Patente WO 98/27124 o WO 98/2638. También es posible utilizar catalizadores con base en platino o paladio como el metal de transición; complejos de este tipo se describen, por ejemplo, en la Patente WO 96/23410.
- La copolimerización puede por lo tanto también llevarse a cabo en la presencia de un catalizador de óxido de cromo. Ejemplos de catalizadores de óxido de cromo son típicamente aquellos que comprenden un soporte de óxido refractario que es activado mediante un tratamiento de calor llevado a cabo ventajosamente a una temperatura de al menos 250°C y como máximo igual a la temperatura a la cual el soporte granular comienza a sinterizar y bajo una atmósfera no reductora y preferiblemente una atmósfera oxidante. Este catalizador se puede obtener mediante un gran número de procesos conocidos, en particular, por aquellos de acuerdo a los que, en una primera etapa, un compuesto de cromo, tal como un óxido de cromo, generalmente de fórmula CrO<sub>3</sub>, o un compuesto de cromo que se

5 puede convertir por calcinación en óxido de cromo, tal como, por ejemplo, un nitrato o sulfato de cromo, un cromato amónico, un carbonato de cromo, acetato o acetilacetato, o un cromato de tert-butilo, se combina con un soporte granulado basado en óxido refractario, tal como, por ejemplo, sílica, alúmina, óxido de zirconio, óxido de titanio o una mezcla de estos óxidos o fosfatos de aluminio o boro o mezclas en cualquier proporción de estos fosfatos con los óxidos antes mencionados. En una segunda etapa, el compuesto de cromo así combinado con el soporte granular se somete a una de así llamada operación de activación por tratamiento de calor en una atmósfera no reductora y preferiblemente una atmósfera oxidante a una temperatura de al menos 250°C y como máximo aquella en la cual el soporte granulado comienza a sinterizarse. La temperatura del tratamiento de calor está generalmente entre 250°C y 1200°C y preferiblemente entre 350 y 1000°C. Tal catalizador contiene preferiblemente de 0.05 a 5%, más preferiblemente de 0.1 a 2%, en peso de cromo; que puede contener, además del cromo, de 0.1 a 10% de titanio en la forma de óxido de titanio y/o flúor y/o aluminio, en particular en la forma de óxido de aluminio; se puede utilizar tal como está u opcionalmente, en la forma de un catalizador o prepolímero recubierto que contiene, por ejemplo, de 10<sup>-5</sup> hasta 3, preferiblemente de 10<sup>-3</sup> y 10<sup>-1</sup>, milimoles de cromo por gramo de polímero. Los catalizadores de óxido de cromo se pueden utilizar junto con un cocatalizador o activador, por ejemplo, un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la Clasificación Periódica de los Elementos, tales como, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio. Los ejemplos de catalizadores se pueden encontrar, por ejemplo, en EP 0 275 675, EP 0 453 116, o WO 99/12978.

10 El método de la presente invención también se aplica preferiblemente a un proceso de polimerización en el que el catalizador es un catalizador de tipo metaloceno.

20 Con respecto a los catalizadores de tipo metaloceno particulares, puede hacerse mención, a modo de ejemplo, de aquellos que correspondientes a la fórmula  $[L]_mM[A]_n$

donde L es un ligando voluminoso; A es un grupo saliente, M es un metal de transición y m y n son tales que la valencia total del ligando corresponde a la valencia del metal de transición.

Los ligandos L y A pueden estar puenteados. L es generalmente un ligando del tipo ciclopentadienilo.

25 Ejemplos de catalizadores de metaloceno de este tipo se describen en las Patentes de Estados Unidos Nos. 4,530,914, 5,124,418, 4,808,561, 4,897,455, 5,278,264, 5,278,119, 5,304,614, y las EP 0 129 368, EP 0 591 756, EP 0 520 732, EP 0 420 436, WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221, WO 93/08199.

30 También es posible utilizar con ventaja los sistemas catalizadores con base en metaloceno como se describe en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4,871,705, 4,937,299, 5,324,800, 5,017,714, 5,120,867, 4,665,208, 4,952,540, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,308,815, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031 y las EP 0 561 476, EP 0 279 586, EP 0 594 218, WO 94/10180 y WO 2006/085051.

35 También se puede hacer mención de las Patentes WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, U.S. Nos. 5,057,475, 5,096,867, 5,055,438, 5,198,401, 5,227,440, 5,264,405, EP-A-0 420 436, U.S. Nos. 5,604,802, 5,149,819, 5,243,001, 5,239,022, 5,276,208, 5,296,434, 5,321,106, 5,329,031, 5,304,614, WO 93/08221, WO 93/08199 y EP 0 578 838. Los compuestos de metales de transición preferidos del catalizador son aquellos del grupo 4, en particular, zirconio, titanio y hafnio.

40 El catalizador de metaloceno también puede ser representado por la fórmula general  $(Cp)_mMR_nR'_p$ , donde Cp es un anillo del tipo ciclopentadienilo, M es un metal de transición del grupo 4, 5 o 6; R y R' pueden ser seleccionados de halógenos y grupos hidrocarbilo o hidrocarboxilo;  $m=1-3$ ,  $n=0-3$ ,  $p=0-3$  y la suma de  $m+n+p$  es igual al estado de oxidación de M; preferiblemente  $m=2$ ,  $n=1$  y  $p=1$ .

El catalizador de metaloceno también puede ser representado por la fórmula general

$(C_5 R'_m)_p R''_s (C_5 R'_m) Me Q_{3-p-x}$ , o

$R''_s (C_5 R'_m)_2 MeQ'$

45 donde Me es un metal de transición del grupo 4, 5 o 6, al menos un  $C_5 R'_M$  es un ciclopentadienilo sustituido, cada R', que puede ser idéntica o diferente, es hidrógeno, un radical alquilo, alqueno, arilo, alquilario o arilalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o dos átomos de carbono enlazados entre sí para formar parte de un anillo sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, R'' es un radical que contiene uno o más o una combinación de átomos de carbono, germanio, silicio, fósforo o de nitrógeno que puentea dos anillos ( $C_5 R'_M$ ), o que puentea un anillo ( $C_5 R'_M$ ) a M, cuando  $p=0$ ,  $x=1$ , además "x" es siempre 0, cada Q, que puede ser idéntica o diferente, es un radical alquilo, alqueno, arilo, alquilario o arilalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un halógeno o un alcóxido, Q' es un radical alquilideno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, s es 0 o 1, y cuando s es 0, m es 5 y p es 0, 1 o 2 y cuando s es 1, m es 4 y p es 1.

Los catalizadores de metalloceno se utilizan generalmente con un activador o cocatalizador. Ejemplos que se pueden mencionar incluyen alumoxano y/o activadores de ionización iónicos o neutros, o compuestos tales como tetraborato de pentafluorofenil tri(n-butil)amonio o el precursor metaloide bórico de trisperfluorofenilo, el cual ioniza el compuesto de metalloceno neutro. Los compuestos de este tipo se describen en las EP 0 570 982, EP 0 520 732, EP 0 495 375, EP 0 426 637, EP 0 500 944, EP 0 277 003, EP 0 277 004, U.S. Nos. 5,153,157, 5,198,401, 5,066,741, 5,206,197 y la 5,241,025, y la WO 94/07928.

5

También se puede utilizar combinaciones catalizadoras, por ejemplo aquellas descritas en las U.S. Nos. 5,281,679, 4,701,432, 5,124,418, 5,077,255 y 5,183,867.

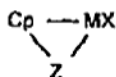
Otros ejemplos de catalizadores de metalloceno se describen en las Patentes EP 0 593 083, U.S. Nos. 5,317,036, 4,937,217, 4,912,075, 4,935,397, 4,937,301, 4,914,253, 5,008,228, 5,086,025, 5,147,949, 4,808,561, 4,897,455, 4,701,432, 5,238,892, 5,240,894, 5,332,706, WO 95/10542, WO 95/07939, WO 94/26793 y WO 95/12622.

10

Preferiblemente, el metalloceno comprende

A) un soporte inerte,

B) un grupo complejo de metal 4-10 que corresponde a la fórmula:



15

donde M es un metal de uno de los grupos 4 a 10 de la Tabla Periódica de los Elementos, Cp es un grupo ligando aniónico, Z es una unidad estructural divalente enlazada a Cp y enlazada a M, que comprende boro o un elemento del grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y que comprende además nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

X es un grupo ligando dieno conjugado neutro que tiene hasta 60 átomos, o un derivado dianiónico, y

20

C) un cocatalizador iónico capaz de convertir el complejo de metal en un catalizador de polimerización activo.

Ejemplos de cocatalizadores se describen en US Nos. 5,132,380, 5,153,157, 5,064,802, 5,321,106, 5,721,185 y 5,350,723. También puede hacerse mención de los complejos descritos en la WO 96/28480 y la WO 98/27119.

El catalizador se puede usar en la forma de un prepolímero preparado de antemano durante una etapa de prepolimerización de catalizadores descritos anteriormente. La prepolimerización puede llevarse a cabo por cualquier procedimiento, por ejemplo, una prepolimerización en un hidrocarburo líquido o en fase gaseosa de acuerdo con un proceso por lotes, semicontinuo o continuo. El catalizador o el prepolímero se pueden introducir en el reactor de forma continua o discontinua, preferiblemente de forma continua.

25

### Ejemplo de polimerización 1

Un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado industrial que tiene un diámetro de 5 m se hizo funcionar a temperatura de 104C y presión de 23 bares (con etileno a una presión de 7.3 bares). En el reactor se agregó etileno, hexeno (a una rata de 220 kg/hr), nitrógeno y el catalizador de polimerización PQC24340® de P Q Corporation Catalysts (un compuesto de cromo soportado sobre un cogel de sílica aluminio que contiene 1% en peso de cromo y 2.0% en peso de aluminio) de modo que un etileno-hexeno-copolímero que tiene un índice de fusión de alta carga de 10 g/10 min y una densidad de 950 kg/m<sup>3</sup> se formó bajo condiciones de estado de equilibrio (rata de producción de 34 T/hr, y la rata de inyección del catalizador de 10.4 kg/hr).

30

35

La transición desde dicho PQC24340 a otro catalizador PQ EP30X (un catalizador de cromo soportado sobre sílica que contiene 1% en peso de cromo) comenzó con una disminución gradual de la rata de introducción de PQC24340, y un incremento gradual de la rata de EP30X.

Durante la transición, la rata de producción de polimerización ("R") permaneció dentro de + - 10% de 34 T/hr, no se hizo ninguna liberación adicional de etileno del reactor, no se utilizó ningún destructor del catalizador, y la actividad del catalizador de polimerización permaneció dentro de +-10% de su actividad durante la producción en estado de equilibrio del copolímero PE-hexeno.

40

La altura del lecho del reactor durante la transición permaneció dentro de +- 10% de la altura del lecho del reactor justo antes del inicio de la transición (que era 20 m).

45

La presión parcial de etileno del reactor durante la producción con el primer catalizador era estable alrededor de 7.3 bares; no se tomó ninguna acción para reducirlo antes o durante la transición.



La duración total del tiempo de transición fue de 30 horas.

Después de la transición, el nuevo copolímero de PE-hexeno fue producido bajo condiciones de estado de equilibrio (rata de producción de 33 T/hr); dicho etilen-hexeno-copolímero tenía un índice de fusión de alta carga de 30 g/10 min y una densidad de 953 kg/m<sup>3</sup>.

- 5 La transición anterior fue exitosa y manejable a pesar del hecho de que condujo a la formación de una cantidad significativa de aglomerados (típicamente 50 kg/h durante 10 h), lo cual no es óptimo.

#### **Ejemplo de polimerización 2**

Con el fin de mejorar el rendimiento de la planta, la transición anterior se repitió pero con la adición de una etapa de control de optimización realizado justo antes de la introducción del segundo catalizador:

- 10 La presión parcial de etileno se redujo de 7.3 bar a 6.3 bar, esto en anticipación de la actividad ligeramente superior del segundo sistema catalizador (EP30X). El impacto en la rata de producción fue una reducción de 3 a 4 Te/h antes del cambio de alimentación del catalizador.

Esta reducción de la presión parcial de etileno permitió realizar la transición de catalizador sin formación de aglomerados durante la transición y el retorno subsecuente al estado de equilibrio usando el catalizador EP30X.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la transición T1 entre un etileno o un proceso de polimerización de propileno llevado a cabo en un reactor de polimerización en la presencia de un catalizador a1, etileno o propileno y, opcionalmente, un comonomero de olefina A1 para producir un polímero de etileno o un polímero de propileno P1 en un etileno o un proceso de polimerización de propileno llevado a cabo en el mismo reactor de polimerización en la presencia de un catalizador a2, etileno o propileno y, opcionalmente, un comonomero de olefina A2 para producir un polímero de etileno o un polímero de propileno P2 caracterizado porque
- 5 - el catalizador a1 y a2 son diferentes y compatibles, y
- (i) donde se utiliza un catalizador de cromo a1 como el catalizador para la producción de P1, el catalizador a2 para la producción de P2 también será un catalizador de cromo;
- 10 (ii) si se utiliza un catalizador de Ziegler-Natta como el catalizador para la producción de P1, el catalizador para la producción de P2 también será un catalizador de Ziegler-Natta; y
- (iii) Si se utiliza un catalizador de metalloceno como el catalizador para la producción de P1, el catalizador para la producción de P2 también será un catalizador de metalloceno;
- 15 - el catalizador a1 y el catalizador a2 están ambos activos y presentes en el reactor durante al menos parte de la transición T1 de P1 a P2; y
- la transición T1 se realiza de manera continua.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la rata de producción de polimerización ("R"), definida como la cantidad de polímero producido por unidad de tiempo (por ejemplo toneladas/hora), debe cumplir con la siguiente ecuación
- 20

$$0.55 \times R_{P1} < R_{T1} < 1.45 \times R_{P1}$$

en donde  $R_{P1}$  es la rata de producción en estado de equilibrio del polímero P1 justo antes del inicio de la transición T1, y  $R_{T1}$  es la rata de producción del polímero durante la transición T1.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2 en donde la rata de producción de polimerización debe cumplir con la siguiente ecuación
- 25

$$0.80 \times R_{P1} < R_{T1} < 1.20 \times R_{P1}$$

4. proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la presión parcial del monómero principal (etileno o propileno) ( $p_{MM}$ ) debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.55 \times p_{MM_{P1}} < p_{MM_{T1}} < 1.45 \times p_{MM_{P1}}$$

- 30 en donde  $p_{MM_{P1}}$  es la presión parcial del monómero principal justo antes del inicio de la transición T1, y  $p_{MM_{T1}}$  es la presión parcial del monómero principal durante la transición T1.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4 en donde la presión parcial del monómero principal de la presente invención debe cumplir con la siguiente ecuación

$$0.80 \times p_{MM_{P1}} < p_{MM_{T1}} < 1.20 \times p_{MM_{P1}}$$

- 35 6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la transición T1 es operada en la ausencia de inyección en el reactor de un destructor del catalizador.

7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la actividad del catalizador de polimerización, que se define como la cantidad de polímero producido por unidad de tiempo y por la cantidad de catalizador (por ejemplo, g/hora/g cata), debe cumplir con las siguientes ecuaciones

## ES 2 496 443 T3

a.  $0.55 \times A_{P1} < A_{T1} < 1.45 \times A_{P1}$

b.  $0.55 \times A_{P2} < A_{T1} < 1.45 \times A_{P2}$

5 en donde  $A_{P1}$  es la actividad del sistema catalizador a1 usado para la producción del polímero P1 justo antes del inicio de la transición T1 (es decir, en las operaciones en estado de equilibrio),  $A_{P2}$  es la actividad del sistema catalizador a2 usado para la producción del polímero P2 justo después del final de la transición T1 (es decir, en las operaciones en estado de equilibrio) y  $A_{T1}$  es la actividad del catalizador del sistema catalizador utilizado durante la transición.

8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en donde la actividad del catalizador de polimerización debe cumplir con las siguientes ecuaciones

a.  $0.80 \times A_{P1} < A_{T1} < 1.20 \times A_{P1}$

b.  $0.80 \times A_{P2} < A_{T1} < 1.20 \times A_{P2}$

10 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la presencia de un comonomero es obligatoria y el comonomero A1 y el comonomero A2 son el mismo comonomero.

15 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la masa del polímero presente en el reactor durante la transición es de al menos 75% de la masa de polímero justo antes del inicio de la transición (es decir, durante la producción de equilibrio del polímero), preferiblemente al menos 80%, más preferiblemente al menos 90%, más preferiblemente al menos 95%.

11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el monómero principal es etileno o propileno y el comonomero opcional se selecciona de alfa-olefinas que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo de etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

20 12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el reactor es un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa.